

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DANS LES PHASES NEMATIQUE ET ISOTROPE DES CRISTAUX LIQUIDES (*)

ASSIS FARINHA MARTINS

Instituto de Física e Matemática, 2-Av. Prof. Gama Pinto, Lisboa-1, Portugal

ABSTRACT — The hydrodynamic theory of nematic liquid crystals is revised and applied to the study of the nuclear magnetic relaxation in these materials. The expression found for the proton spin-lattice relaxation rate differs somewhat from those published earlier. The mathematical form of the term $1/T_1'$ introduced by Lubensky is now derived and the functions $K(T)$ and $\gamma(T)$ appearing in the Pincus-Lubensky expression for $1/T_1$ accurately computed. An expression for the viscosity $\gamma_1(T)$ is proposed and experimentally verified. These results are then used to give a coherent quantitative interpretation of all known experimental data on *p*-azoxyanisole (PAA) and its methyl-deuterated derivative PAA-CD₃. The frequency dependence of $1/T_1$ is determined by the long-wavelength thermal fluctuations in the orientational order. The temperature dependence of $1/T_1$ is dominated by short-range molecular motions. It is shown how to separate the contributions to $1/T_1$ coming from different groups of protons within a given molecule, and how to distinguish the effects of long-wavelength fluctuations from those produced by short-range molecular reorientations and diffusion. A well defined link is established between the activation energy characterising the short-range molecular reorientations, and the hydrodynamic viscosity γ_1 . The NMR spectrum of PAA-CD₃ is re-examined and it is proved that the structure shown by each component of the fundamental doublet is essentially due to the interaction between protons of different benzene rings within a molecule, and not to the interaction between meta protons of a given ring, as it was generally admitted.

In the isotropic phase, molecular self-diffusion seems to give the dominant contribution to the proton spin-lattice relaxation rate. An anomalous decrease of D as the transition point is approached from above is predicted and experimentally observed.

(*) Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble pour obtenir le grade de Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques. Soutenue le 21 Septembre 1972.

Reçu le 28 Septembre 1972.

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

| | Page |
|--|------|
| ABSTRACT | 1 |
| CHAPITRE I — <i>ORIENTATION DU PRESENT TRAVAIL</i> | 7 |
| CHAPITRE II — <i>INTRODUCTION. DESCRIPTION ELEMENTAIRE DES CRISTAUX LIQUIDES</i> | 11 |
| 2.1. <i>Note historique</i> | 11 |
| 2.2. <i>Arrangement moléculaire et texture</i> | 12 |
| 2.2.1. Phase nématique | 13 |
| 2.2.2. Phase cholestérique | 14 |
| 2.2.3. Phase smectique | 16 |
| 2.3. <i>Schémas de transition entre mésophases</i> | 18 |
| 2.4. <i>Effets des champs magnétiques</i> | 19 |
| REFERENCES | 21 |

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA PHASE NEMATIQUE

| | |
|---|----|
| CHAPITRE III — <i>THEORIE HYDRODYNAMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES NEMATIQUES. FLUCTUATIONS</i> | 23 |
| 3.1. <i>Remarque sur la symétrie des cristaux liquides nématiques</i> | 23 |
| 3.2. <i>Energie libre d'une déformation hydrostatique en phase nématique</i> | 25 |
| 3.3. <i>Le paramètre d'ordre. Rapport avec les constantes élastiques</i> | 32 |

| | Page |
|--|------|
| 3.4. <i>Hydrodynamique de la phase nématique</i> | 37 |
| 3.5. <i>Réponse linéaire et fluctuations de grande longueur d'onde</i> | 46 |
| REFERENCES | 54 |

CHAPITRE IV — *RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES NEMATIQUES* 57

| | |
|---|----|
| 4.1. <i>Introduction</i> | 57 |
| 4.2. <i>L'interaction fondamentale</i> | 57 |
| 4.3. <i>Relaxation spin-réseau par interaction dipolaire intramoléculaire</i> | 62 |
| 4.3.1. <i>Remarques sur le formalisme de base</i> | 62 |
| 4.3.2. <i>Influence des fluctuations thermiques de grande longueur d'onde sur la relaxation nucléaire</i> | 63 |
| 4.3.3. <i>Calcul complet de la vitesse de relaxation spin-réseau par interaction dipolaire intramoléculaire</i> | 66 |
| 4.4. <i>Autres mécanismes de relaxation</i> | 72 |
| 4.5. <i>Remarque sur le temps de relaxation spin-spin</i> | 73 |
| REFERENCES | 75 |

CHAPITRE V — *RESULTATS EXPERIMENTAUX-I. RELAXATION SPIN-RESEAU EN PHASE NEMATIQUE* 77

| | |
|---|----|
| 5.1. <i>Appareillage, techniques de mesure et substances étudiées</i> | 77 |
| 5.1.1. <i>Appareillage utilisé</i> | 78 |
| 5.1.2. <i>Nomenclature des produits</i> | 78 |
| 5.1.3. <i>Synthèse des produits et préparation des échantillons</i> | 80 |
| 5.1.4. <i>Mesures de T_1. Stabilisation de la température et condition d'absence de courants de convection</i> | 81 |
| 5.2. <i>Relaxation spin-réseau dans le PAA</i> | 83 |
| 5.2.1. <i>Résultats expérimentaux</i> | 83 |
| 5.2.2. <i>Discussion des résultats antérieurs</i> | 85 |

| | Page |
|--|------|
| 5.3. <i>Relaxation spin-réseau dans le PAA-CD₃</i> | 89 |
| 5.3.1. Résultats expérimentaux | 89 |
| 5.3.2. Considérations sur le facteur $(K/\gamma + D)$. Interprétation des mesures de la viscosité $\gamma_1(T)$ | 92 |
| 5.3.3. Analyse théorique du terme $1/T'_1$ | 96 |
| 5.3.4. Conclusion | 100 |
| 5.4. <i>Interprétation globale des résultats</i> | 103 |
| 5.4.1. Introduction | 103 |
| 5.4.2. Rapport entre les résultats relatifs au PAA et au PAA-CD ₃ | 104 |
| 5.4.3. Prévision relative au PAA- ϕ D ₈ | 107 |
| 5.4.4. Remarques finales | 107 |
| REFERENCES | 112 |
| | |
| CHAPITRE VI — <i>RESULTATS EXPERIMENTAUX-II. ANALYSE DE LA FORME DE RAIE DU PAA-CD₃</i> | 115 |
| 6.1. <i>Bref rappel des résultats précédents</i> | 115 |
| 6.2. <i>Analyse de la forme de raie du PAA-CD₃</i> | 116 |
| 6.3. <i>Remarque sur les mesures du degré d'ordre S par RMN</i> | 123 |
| REFERENCES | 124 |

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA PHASE ISOTROPE DES CRISTAUX LIQUIDES NEMATIQUES

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE VII — <i>HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE ISOTROPE</i> | 125 |
| 7.1. <i>L'ordre local, près de la transition</i> | 125 |
| 7.2. <i>Energie libre de Landau</i> | 126 |
| 7.3. <i>Hydrodynamique de la phase isotrope</i> | 129 |
| REFERENCES | 134 |
| | |
| CHAPITRE VIII — <i>FLUCTUATIONS D'ORDRE. DIFFUSION</i> | 135 |
| 8.1. <i>Le spectre des fluctuations de \hat{Q}</i> | 135 |
| 8.2. <i>Un modèle théorique simple pour la diffusion moléculaire</i> | 137 |
| REFERENCES | 141 |

| | Page |
|--|------|
| CHAPITRE IX — <i>RESULTATS EXPERIMENTAUX-III. RELAXATION SPIN-RESEAU EN PHASE ISOTROPE</i> | 143 |
| 9.1. <i>Relaxation spin-réseau dans le PAA-CD₃</i> | 143 |
| 9.1.1. Résultats expérimentaux | 143 |
| 9.1.2. Discussion sur l'influence des fluctuations de Q | 144 |
| 9.1.3. Discussion sur l'influence de la diffusion | 147 |
| 9.1.4. Rotation individuelle des molécules et diffusion (D_w) | 148 |
| 9.1.5. Conclusion | 150 |
| 9.2. <i>Résultats relatifs aux PAA</i> | 151 |
| 9.2.1. Relaxation spin-réseau | 151 |
| 9.2.2. Remarque sur la largeur de raie de RMN-Quadripolaire du ¹⁴ N | 154 |
| REFERENCES | 157 |

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSION

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE X — <i>CONCLUSION GENERALE</i> | 159 |
| 10.1. <i>Résumé et position des recherches effectuées</i> | 159 |
| 10.1.1. Phase nématique | 159 |
| 10.1.2. Phase isotrope des cristaux liquides nématiques | 161 |
| 10.2. <i>Quelques problèmes posés par cette recherche</i> | 162 |
| REFERENCES | 164 |
| REMERCIEMENTS | 165 |

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE I

ORIENTATION DU PRESENT TRAVAIL

Ce travail expose une partie des recherches que nous avons effectuées sur la dynamique des molécules dans les phases nématique et isotrope des cristaux liquides. Ces recherches ont été entreprises dans le cadre d'une étude théorique et expérimentale de la relaxation magnétique et de la résonance nucléaires.

Le texte est divisé en quatre parties, dont la deuxième constitue le cœur du travail.

La première partie contient une description élémentaire des propriétés macroscopiques des différents types de cristaux liquides et fait référence à la littérature «classique» sur le sujet. C'est une introduction plutôt destinée au lecteur ignorant complètement cette matière.

La deuxième partie contient une synthèse de la théorie fondamentale des cristaux liquides nématiques et une étude détaillée, et en grande partie originale, de la relaxation magnétique nucléaire dans ces matériaux. Une étude du spectre de résonance magnétique nucléaire y est aussi faite. La présentation des matières obéit au schéma suivant. Nous introduisons d'abord les équations hydrodynamiques de Leslie, qui, après linéarisation, servent à calculer la réponse du matériau à une perturbation extérieure convenablement choisie. Cette réponse linéaire (ou susceptibilité généralisée) est reliée au spectre des fluctuations de grande longueur d'onde par le théorème de fluctuation-dissipation. Nous montrons ensuite que la densité spectrale responsable de la rela-

xation spin-réseau des protons dans le cristal liquide nématique contient une branche du spectre des fluctuations de grande longueur d'onde (spectre relatif aux mouvements collectifs des molécules). Mais la vitesse de relaxation dépend aussi de mouvements moléculaires non collectifs et nous prouvons qu'il est possible de séparer les deux types de contributions. Les fonctions de corrélation des différents mouvements sont ensuite étudiées minutieusement et des formules détaillées, applicables pratiquement, sont déduites pour la vitesse de relaxation nucléaire. L'accord de ces calculs avec l'expérience est prouvé.

La troisième partie de ce travail est un complément à l'étude antérieure. Elle concerne la phase isotrope des cristaux liquides nématiques, près du point de transition. La présentation du texte obéit au même schéma mais le point de départ est donné par les équations de De Gennes.

Finalement, dans la « conclusion », nous résumons les résultats essentiels de cette recherche et signalons un certain nombre de problèmes qui en découlent et dont il serait intéressant d'étudier prochainement la solution.

En rédigeant ce mémoire, une de nos préoccupations a été de le présenter de façon à ce qu'il puisse servir comme référence (opérationnelle) à des chercheurs débutant sur l'étude des cristaux liquides par les méthodes de résonance magnétique et de relaxation nucléaires. Cela justifie partiellement la présence du chapitre II et la conception et extension des chapitres III e VII.

Aucun livre de nature didactique n'a encore été publié sur la théorie des cristaux liquides. Par contre, sur la résonance magnétique et la relaxation nucléaires, il y a plusieurs ouvrages excellents. Nous avons tenu compte de ce fait dans le choix des matières pour les chapitres d'introduction ou révision.

Cette préoccupation pédagogique est « visible » dans l'accent mis sur les questions fondamentales, les hypothèses de base et les limites d'application des théories, dans les liens établis entre chapitres, et même dans l'exposition des résultats de nos recherches expérimentales. Par exemple, la discussion du paragraphe 5. 2, ouvrant l'exposé des résultats expérimentaux, met clairement en évidence ce qu'on pourrait appeler le problème fondamental (préalable) de l'expérimentateur, à savoir: « Que cherche-t-on à mesurer? Que mesure-t-on effectivement? ».

Tout au long de ce travail, nous avons adopté une attitude déductive, plutôt que descriptive, dans la présentation des matiè-

res. Nous nous sommes efforcés de présenter la discussion des résultats expérimentaux de manière quantitative et analytique, suivant, surtout au chapitre V, une stratégie générale, facilement transposable à d'autres matériaux.

L'organisation du texte, la numérotation des formules, figures et références suivent un critère courant et sont compréhensibles par simple inspection. La liste des références faites au cours de chaque chapitre est donnée à la fin du chapitre en question (et non à la fin du volume). Le symbolisme utilisé est aussi d'usage courant et explicité dans le texte. Les mêmes conventions relatives au formalisme ont été adoptées partout (le lecteur remarquera que les coefficients numériques de certaines formules ne sont pas les mêmes ici et dans les articles originaux, ce qui est dû à cette uniformisation).

CHAPITRE II

INTRODUCTION

DESCRIPTION ELEMENTAIRE DES CRISTAUX LIQUIDES

2. 1. Note historique

Les *cristaux liquides* sont des liquides anisotropes dont la structure est intermédiaire entre celle des cristaux et celle des liquides courants. Il s'agit d'états mésomorphes de la matière — mésophases — qui peuvent être créés par action thermotropique ou lyotropique, selon les cas, à partir d'un grand nombre de substances organiques. Ces mésophases sont séparées de l'état solide et de l'état liquide normal (isotrope) par des points de transition du premier ordre.

Cet état de la matière a été découvert par le botaniste Reinitzer [1], en 1888, au cours d'une observation du benzoate de cholestérol qu'il venait de synthétiser. En chauffant son échantillon, il a remarqué que les cristaux de cette substance fondent à 145° C en donnant un liquide d'apparence trouble. En chauffant toujours, il a observé une deuxième «fusion» à 179° C donnant cette fois-ci un liquide transparent normal. En refroidissant, après, il a pu observer les mêmes transitions et aussi des effets de coloration très curieux.

Reinitzer a envoyé son échantillon au physicien Lehmann [2] qui l'a étudié au microscope polarisant en concluant que la phase trouble était optiquement anisotrope. Lehmann a ensuite découvert et étudié un certain nombre d'autres substances donnant des mésophases, ce qui lui a permis de conclure qu'il s'agit vraiment d'un état particulier d'agrégation moléculaire de la matière. Et c'est lui qui a introduit la désignation, apparemment ambiguë, d'état «liquide-cristallin».

Un grand nombre d'études sur les cristaux liquides a été fait entre 1920 et 1930, le travail de Friedel [3] et les communications présentées à la «Discussion of the Faraday Society» [4] en étant les points culminants (voir aussi [5]). Ensuite, il y eut une période d'activité réduite dans ce domaine. D'une part, on pensait, en général, que tous les problèmes importants étaient résolus, et qu'il ne restait que des difficultés de moindre importance. D'autre part, le sujet manquait apparemment d'importance pratique.

Ces dernières années, cette situation a beaucoup changé. La publication de quelques articles de synthèse [6-10] et d'un livre [11] a rappelé l'attention des physiciens sur ce sujet. Surtout, les équipes de Ferguson aux Westinghouse Research Laboratories, U. S. A., et de Chistyakov en URSS, ont mis en évidence *le grand intérêt technologique des cristaux liquides*. Parallèlement, s'est développé leur intérêt en médecine et en biologie. Les congrès internationaux tenus tout récemment [12-14] donnent une idée de l'expansion actuelle des travaux dans le domaine des cristaux liquides.

2.2. Arrangement moléculaire et texture

On peut classer les cristaux liquides en deux groupes. D'abord, il y a les cristaux liquides *thermotropiques* qu'on peut obtenir par fusion d'un grand nombre de substances organiques. Ce sont les plus importants, à présent, des points de vue physique et technologique. L'état mésomorphe peut être créé aussi par action d'un solvant (de l'eau, par exemple) sur un certain nombre d'autres substances (les savons, par exemple); on obtient ainsi des cristaux liquides *lyotropiques*.

En général, les molécules qui composent les substances donnant des mésophases ont une forme allongée et possèdent des groupes de grande polarisabilité et assez souvent aussi un ou plusieurs moments dipolaires permanents [11]. Elles s'organisent de plusieurs façons, selon leur nature, mais retiennent toujours localement une orientation moyenne donnée de leurs axes longitudinaux. Les phénomènes de birefringence qui en résultent permettent de distinguer, en microscopie optique, différentes apparences caractéristiques — *textures* [3] — qui servent à former une classification des cristaux liquides.

L'observation des textures des mésophases permet donc d'avoir une idée sur l'arrangement moléculaire. Friedel a fait une étude optique systématique des mésophases [3] qui lui a permis de les classer en deux types fondamentaux: les mésophases *nématiques* et les mésophases *smectiques*. On considère en général séparément un autre type, celui des mésophases *cholestériques*, que Friedel a considérées comme un cas particulier du type nématique.

Nous ferons ensuite une description élémentaire des trois types de cristaux liquides thermotropiques. Les mésophases lyotropiques ont peu d'intérêt pour ce travail. Des renseignements sur leurs propriétés peuvent être trouvés dans les Réf. 25 et 26, par exemple.

2. 2. 1. Phase nématique

Dans un tube mince, une phase nématique se présente comme un liquide trouble avec une viscosité apparente (voir plus loin) de l'ordre de celle de l'eau. Il coule facilement.

Quand on l'observe au microscope, entre polariseur et analyseur croisés, une préparation nématique apparaît assez souvent avec une texture à fils (ou texture tréflée, d'où son nom: en grec $\nu\eta\mu\alpha$ = tréfle). Ces filaments noirs n'ont pas de géométrie définie, ils sont mobiles. Ce sont des lignes de discontinuité optique du milieu anisotrope qui résultent de variations brusques de l'orientation du grand axe des molécules.

On peut aussi avoir des phases nématiques avec d'autres textures, en particulier avec des textures marbrées (marmorierte texturen) ou striées (schlierentexturen). L'explication détaillée de ces textures doit être cherchée dans la bibliographie [3, 6-11, 15], où l'on trouvera aussi d'excellentes photographies illustratives.

Des études en lumière convergente montrent que les monocristaux liquides nématiques sont uniaxiaux et positifs, la biréfringence ayant une valeur assez élevée, variable avec la température.

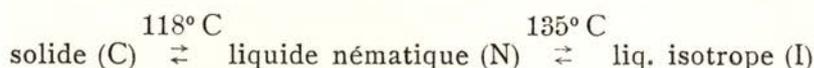
Au sein d'un monocristal liquide, ou dans des petites régions d'un échantillon nématique quelconque, les molécules gardent une orientation moyenne donnée de leurs axes longitudinaux, mais c'est la seule restriction structurale. La position de leurs centres de masse est arbitraire et variable au cours du temps

(diffusion). Il y a, bien sûr, des fluctuations d'orientation mais on peut néanmoins définir un paramètre d'ordre par l'expression

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

où θ est l'angle entre l'axe longitudinal d'une molécule et la direction privilégiée. La valeur du degré d'ordre S dépend beaucoup de la température, dans un liquide nématique, et augmente à mesure que celle-ci diminue. On trouve en général des valeurs allant de 0,3 à 0,5 à proximité du point de transition nématique-isotrope et des valeurs $\approx 0,7$ à proximité du point de transition solide-nématique.

Un exemple caractéristique de substance donnant une mésophase nématique est le para-azoxyanisole, figure 2. 1, dont on peut donner le schéma de transitions de phase suivant :



Les flèches indiquent que les transitions sont enantiotropiques dans ce cas. Plus loin, dans ce chapitre, on parlera de transitions monotropiques.

2. 2. 2. Phase cholestérique

Un grand nombre de substances dérivées du cholestérol (mais pas celui-ci) donnent, dans certaines gammes de température, des mésophases cholestériques (ainsi nommées en raison de ce fait). Pourtant, les dérivés du cholestérol ne sont pas les seules substances donnant des mésophases cholestériques !

Les cristaux liquides cholestériques sont peu visqueux et d'apparence trouble, comme les nématiques. En les observant au microscope on peut aussi trouver différentes textures [3, 6-11], par exemple, la texture à coniques focales, la texture à «plans» (voir à ce sujet les Réf. [16-18]). Ils présentent des propriétés optiques uniques, très caractéristiques, qu'on ne peut pas trouver pour d'autres substances.

La structure cholestérique est optiquement uniaxiale et négative, les autres cristaux liquides sont optiquement positifs. Elle est optiquement active, avec des pouvoirs rotatoires très

élevés allant jusqu'à des valeurs de l'ordre de 100 rotations par millimètre. Ce pouvoir rotatoire est très supérieur à celui qu'on trouve pour les substances actives ordinaires, comme la saccharose et le quartz, par exemple. Le pouvoir rotatoire du quartz est d'environ $24^\circ/\text{mm}$. La surface d'un liquide cholestérique présente une réflexion sélective de la lumière pour une petite région déterminée du spectre. La longueur d'onde de réflexion maximale

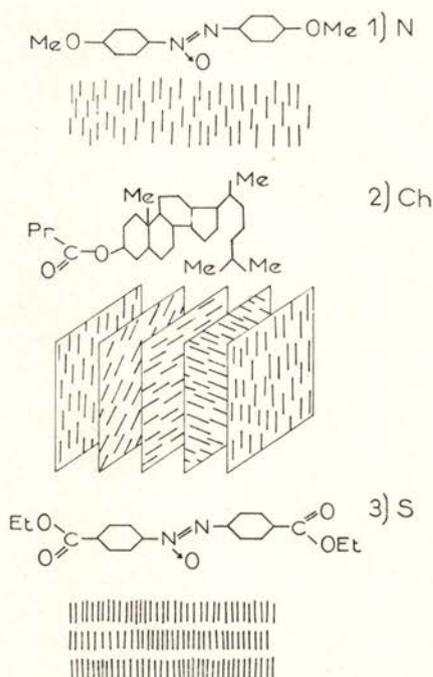


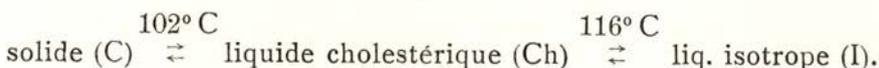
Fig. 2. 1, 2, 3 — Mésophases nématique, N (*p*-azoxyanisol), cholestérique, Ch (propionate de cholestérol) et smectique, S (éthyl-*p*-azoxybenzoate).

varie avec l'angle d'incidence et la température. Pour l'incidence normale, la lumière réfléchie est polarisée circulairement; une composante circulaire de la lumière incidente est réfléchie totalement dans une région spectrale d'environ 200 \AA de large, tandis que l'autre est transmise sans pratiquement de perturbation.

L'énorme pouvoir rotatoire des mésophases cholestériques ne peut pas être simplement associé au fait que les molécules

sont optiquement actives. Ceci a été remarqué par Friedel, qui a été conduit à admettre une torsion naturelle du milieu [3]. Cette hypothèse a été développée plus rigoureusement par De Vries [19] dans une théorie qui explique l'essentiel des phénomènes optiques que l'on trouve dans ces mésophases. Plusieurs développements de cette théorie ont été publiés depuis. On admet aujourd'hui qu'en un point d'un cristal liquide cholestérique les molécules s'orientent, comme dans un nématique, suivant une direction commune. Les molécules situées sur un plan quelconque normal à l'axe optique d'un monocristal liquide cholestérique forment une structure qui ressemble à un nématique bidimensionnel. Pourtant, quand on se déplace parallèlement à l'axe optique du monocristal, la direction préférée d'orientation des molécules tourne graduellement dans un sens déterminé, toujours le même pour le même matériau, à la même température. La structure globale est donc hélicoïdale, l'axe de l'hélice étant l'axe optique de la structure. Dans un nématique les molécules sont parallèles (leur grand axe) à l'axe optique du milieu; dans un cholestérique elles se disposent perpendiculairement à l'axe optique.

Un cas typique de substance donnant une mésophase cholestérique est celui du proprionate de cholestérol (fig. 2. 2) dont le schéma de transitions de phase est le suivant :

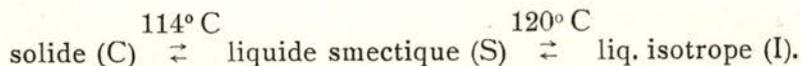


2. 2. 3. Phase smectique

Les mésophases smectiques ont une apparence trouble faisant parfois rappeler les savons (d'où leur nom : en grec $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha =$ = savon). Leur viscosité apparente est très élevée : pour l'éthyl-*p*-azoxybenzoate (figure 2. 3), qui est un cas typique, elle est de l'ordre de 200 poise aux environs de 116° C [20], tandis que les valeurs caractéristiques des mésophases nématiques sont de l'ordre de 0,05 poise [21], la viscosité apparente des cholestériques étant environ dix fois supérieur à cette valeur [22]; cette viscosité dépend beaucoup du taux de cisaillement (shear rate) [23]. Mais il faut remarquer qu'il s'agit là de valeurs apparentes de la viscosité. Pour définir rigoureusement le frottement interne dans

un cristal liquide, on doit introduire plusieurs coefficients de viscosité indépendants. Nous en reparlerons plus loin.

Le schéma de transitions de phase de l'éthyl-*p*-azoxybenzoate est le suivant :



En rapport avec les valeurs élevées de la viscosité, il y a le fait que l'organisation moléculaire dans une mésophase smectique est, parmi les trois types de mésophases, celle qui se rapproche le plus de l'organisation que l'on trouve dans les solides. Les molécules se disposent par couches planes tout en gardant une orientation donnée (fig. 2. 3).

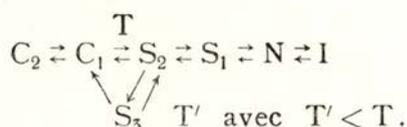
Une particularité des mésophases smectiques est la formation de «gouttes à gradins», mises en évidence par Grandjean [24]. Si l'on dépose une petite quantité d'une substance smectique sur une surface plane très propre (par exemple sur une surface de mica récemment taillée suivant un plan de clivage), on observe, en chauffant, l'apparition de la mésophase smectique sous la forme de goutte constituée par plusieurs terrasses (goutte à gradins) superposées pouvant glisser les unes sur les autres à la suite d'une perturbation mécanique. La formation de terrasses provient de la structure à couches de cette mésophase.

Observé au microscope, un film smectique non orienté de façon homogène peut présenter fondamentalement trois types de textures : texture à coniques focales, texture striée, ou texture à mosaïques [15]. La texture à coniques focales est la plus caractéristique. La géométrie qui lui correspond est caractérisée par des ellipses et des hyperboles, visibles parce qu'il y a là une variation très grande de l'orientation des molécules avec la position, comme pour les fils nématiques. Une ellipse et l'hyperbole correspondante sont sur des plans perpendiculaires, l'axe majeur de l'ellipse restant sur l'intersection des deux plans. L'ellipse passe par le foyer de l'hyperbole et celle-ci passe par l'un des foyers de l'ellipse [10]. Dans la région située entre les courbes, les directions préférées des molécules sont des droites reliant chaque point de l'ellipse avec les points de l'hyperbole. Les normales à ces droites définissent des surfaces qui sont des cyclides de Dupin. Les molécules se disposent en couches limitées par de telles cyclides.

L'examen des textures des mésophases smectiques en conjonction avec l'étude de la miscibilité en systèmes binaires, a permis [15] de diviser ces mésophases en trois groupes: A, C, B, cette division correspondant à des structures légèrement différentes (l'organisation moléculaire étant de plus en plus rigide, dans la séquence donnée).

2.3. Schémas de transition entre mésophases

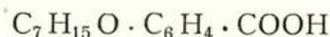
Les trois substances dont on a parlé jusqu'à présent donnent une seule mésophase et les transitions sont énantiotropiques (les transitions se vérifient à la même température en chauffant et puis en refroidissant l'échantillon). Pourtant, il y a des transitions monotropiques, qui correspondent à des mésophases qu'on ne peut trouver qu'en variant la température dans un sens déterminé. Il y a aussi des substances qui donnent plusieurs mésophases. Un exemple théorique est le suivant:



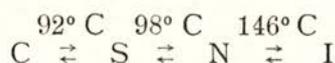
Ce schéma signifie que le cristal C_1 donne, en chauffant, l'état smectique S_2 et que S_2 peut, en refroidissant, soit cristalliser (en donnant C_1), soit sur-refroidir et donner l'état smectique monotropique S_3 suivi de l'état solide C_1 . Mais, en chauffant C_1 , on ne pourra pas obtenir S_3 .

On doit remarquer que cette séquence triangulaire est une manière simple de représenter les phénomènes, mais qu'elle n'a pas de signification thermodynamique.

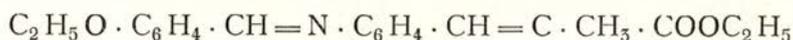
L'acide heptyloxybenzoïque



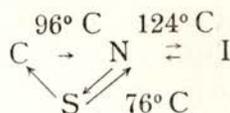
dont le schéma de transitions est le suivant:



et l'éthyl-*p*-(4-ethoxybenzylideneamino)-*z*-methylcinamate



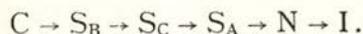
dont le schéma de transitions est :



sont des exemples pratiques de ce que l'on vient de dire.

Si une même substance donne une phase smectique et une phase nématique, alors celle-ci apparaît toujours à plus haute température.

La forme A des mésophases smectiques est la plus courante; en refroidissant l'échantillon, elle apparaît toujours à partir de l'état isotrope ou de l'état nématique, jamais à partir d'un autre état smectique. Les mésophases smectiques B apparaissent toujours pour des substances qui donnent aussi une mésophase A, tandis que les mésophases du type C se trouvent soit isolées, soit avec une mésophase nématique ou une mésophase smectique A (dans ce dernier cas, à plus basse température). Si la substance est trimorphique du point de vue des mésophases smectiques et possède encore un état nématique, le schéma de transitions, en chauffant, est le suivant :



Les mésophases cholestériques peuvent apparaître isolées ou à côté d'une mésophase smectique, mais il n'y a pas de substance donnant à la fois un état nématique et un état cholestérique, en absence d'impositions extérieures telles qu'un fort champ magnétique (en effet, sous l'action d'un champ magnétique, une transition $Ch \rightarrow N$ est possible).

Remarquons encore que les règles données ci-dessus ont un caractère empirique; elles sont basées sur l'analyse d'un grand nombre de substances [15].

2.4. Effets des champs magnétiques

Dans toutes les expériences de résonance magnétique qui seront décrites dans les chapitres suivants, l'échantillon de cristal liquide étudié sera toujours soumis à un champ magnétique

relativement élevé (quelques kGauss). Il importe donc de savoir quels effets produira le champ sur le matériau liquide cristallin.

Les molécules des cristaux liquides sont diamagnétiques. L'expérience montre qu'elles s'orientent coopérativement de telle façon qu'en soumettant le cristal liquide à un fort champ magnétique, on obtient un *monocristal* liquide dont l'axe optique coïncide avec la direction du champ. L'orientation complète (saturation de l'anisotropie diamagnétique) s'obtient pour des champs supérieurs à 1-2 kGauss. C'est le grand axe moléculaire qui prend la direction du champ, parce que celui-ci est l'axe de moindre susceptibilité. Toutefois, si l'on regarde une molécule comme celle du *p*-azoxyanisole, qui a deux noyaux aromatiques, le couplage avec un champ de 10 kGauss est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-21}$ erg, c'est-à-dire 10^6 fois plus faible que l'énergie thermique $k_B T$. L'agitation thermique devrait être largement suffisante pour détruire la tendance de la molécule à s'orienter suivant le champ. Ceci montre le caractère coopératif du phénomène d'orientation sous champ. En fait, dans le cas d'un nématique on a affaire à un nombre très élevé ($\approx 10^{20}$) de molécules agissant en cohérence. L'énergie du couplage avec le champ est alors très supérieure à $k_B T$, d'où l'orientation observée.

Il y a aussi l'effet des parois de tout récipient, ou de la surface libre du liquide, qui tendent à imposer certaines directions d'alignement, en général différentes de celle du champ magnétique. On peut montrer que ces effets ne vont pas au-delà d'une certaine épaisseur dont la mesure est une longueur de cohérence $\xi(H)$ qui est inversement proportionnelle au champ H . Pour $H = 10$ kGauss, ξ est de l'ordre du micron.

L'effet d'orientation peut être provoqué aussi avec un champ électrique, par exemple. Mais dans ce cas, la situation résultante peut être beaucoup plus complexe du fait que le champ électrique peut induire des courants et des instabilités hydrodynamiques. Dans ce travail, nous n'aurons pas à considérer une telle situation.

Les champs extérieurs peuvent encore provoquer des effets aussi spectaculaires que la conversion d'une structure cholestérique en structure nématique, par distorsion de l'hélice caractéristique, mais de tels effets ne seront pas non plus considérés dans ce travail.

REFERENCES

- [1] F. REINITZER, *Wiener Monatsh. Chem.*, **9** (1888), 421.
- [2] O. LEHMANN, *Z. Phys. Chem.*, **4** (1889), 462.
- [3] G. FRIEDEL, *Ann. Physique*, **18** (1922), 273.
- [4] *Liquid Crystals and Anisotropic Melts: Trans. Faraday Soc.*, **29** (1933), 881-1085.
- [5] *Flussige Kristalle: Z. Krist.*, **79** (1931), 1-347.
- [6] P. CHATELAIN, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, **77** (1954), 323.
- [7] W. KAST, *Angew. Chem.*, **67** (1955), 592.
- [8] G. H. BROWN, W. G. SHAW, *Chem. Reviews*, **57** (1957), 1049.
- [9] V. A. ULTSEKOFF, I. G. CHISTYAKOV, *Russ. Chem. Reviews*, **32** (1963), 495.
- [10] I. G. CHISTYAKOV, *Sov. Phys. Uspekhi*, **9** (1967), 551.
- [11] G. W. GRAY, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals* Academic Press Inc., London, 1962.
- [12] *Liquid Crystals: Proceedings of the First International Conference*, Kent State University, August 16-20, 1965. Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1966.
- [13] *Liquid Crystals: Proceedings of the Second International Conference*, Kent State University, August 12-16, 1968. Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1969 (deux volumes).
- [14] *Liquid Crystals: Proceedings of the Third International Conference*, Berlin, August 24-28, 1970. Gordon and Breach Sci. Publ., New York (sous presse).
- [15] H. SACKMANN, D. DEMUS, *Molec. Crystals*, **2** (1966), 81 (Publié aussi dans [12])
- [16] R. CANO, *Bull. Soc. fr. Minér. Cristall.*, **91** (1968), 20.
- [17] P.-G. DE GENNES, *C. R. Acad. Sci.*, **B266** (1968), 571.
- [18] J. FRIEDEL, P.-G. DE GENNES, *C. R. Acad. Sci.*, **B268** (1969), 257.
- [19] H. DE VRIES, *Acta Cryst.*, **4** (1951), 219.
- [20] D. VORLANDER, Réf. [4], p. 902.
- [21] R. S. PORTER, J. F. JOHNSON, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 51.
- [22] ———, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 55.
- [23] R. S. PORTER, E. M. BARRALL II, J. F. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966), 1452.
- [24] F. GRANDJEAN, *C. R. Acad. Sci.*, **166** (1917), 165.
- [25] F. B. ROSEVEAR, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31** (1954), 628.
- [26] P. A. WINSOR, *Chem. Reviews*, **68** (1968), 1.



DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA PHASE NEMATIQUE

CHAPITRE III

THEORIE HYDRODYNAMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES NEMATIQUES. FLUCTUATIONS

Après la description élémentaire, faite au chapitre précédent, des différents types de phases liquides cristallines, nous concentrerons notre attention, dans les chapitres suivants, uniquement sur la phase nématique et la phase isotrope qui en résulte à température plus élevée (cristaux liquides thermotropiques). Les cholestériques sont très proches des nématiques sur beaucoup de points. Dans le domaine des phénomènes que nous nous proposons d'étudier ici, pourtant, il y a des différences assez importantes et le rapprochement avec les nématiques n'est pas souvent possible. Pour cette raison nous pensons qu'il vaut mieux restreindre la théorie au cas des nématiques en oubliant complètement les autres phases. Et pour rester cohérents, nous présenterons uniquement la partie de notre travail expérimental fait sur les nématiques et les phases isotropes correspondantes (c'est d'ailleurs la plus grande partie du travail réalisé).

3.1. Remarque sur la symétrie des cristaux liquides nématiques

La symétrie des cristaux liquides nématiques a été discutée pour la première fois par Landau [1]. Pour un liquide isotrope, la fonction densité $\rho(x, y, z)$ donnant les probabilités des diffé-

rentes positions des particules du liquide est constante. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante pour que le matériau soit isotrope. Dans un cristal liquide nématique on a aussi $\rho = \text{const.}$ c'est-à-dire, l'état d'équilibre du corps ne dépend pas d'un changement des positions relatives des particules, à volume constant. Cette propriété est caractéristique des liquides (et des gaz).

Les cristaux liquides sont formés de molécules longues et les forces intermoléculaires imposent aux grands axes moléculaires une direction moyenne privilégiée. Ceci est montré par l'expérience. Si la position d'un atome 1 est donnée, à un instant donné, la probabilité des différentes positions d'un atome 2 (en général sur une molécule différente) est fonction des positions relatives des deux atomes. Cette probabilité $\rho_{12}(r_{12})$ dépend de la direction r_{12} . En parlant de symétrie des cristaux liquides nématiques on envisage donc la symétrie de corrélation entre les dispositions des différentes molécules, lorsque la position de l'une d'elles est donnée.

Les cristaux liquides nématiques sont donc des corps caractérisés par $\rho = \text{const.}$ et par une corrélation $\rho_{12}(r_{12})$ anisotrope. Cette fonction doit être invariante par translation et par conséquent on peut décrire la symétrie des nématiques dans le cadre des groupes ponctuels. Il n'y a pas d'ordre à *longue distance* des positions des centres de gravité des molécules. L'ordre à longue distance concerne uniquement la *direction* d'orientation relative des molécules.

Ceci est le point de vue de la mécanique statistique. Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, l'ordre dans la disposition des grands axes des molécules a des incidences sur toutes les propriétés (macroscopiques) tensorielles. Au point de vue de ses propriétés optiques, par exemple, le milieu nématique est uniaxial. La direction de l'axe optique, que nous pouvons spécifier par un vecteur unitaire $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, est justement donnée par la direction d'orientation commune des molécules.

L'expérience semble prouver que la symétrie axiale des nématiques est complète (axe d'ordre infini). Cela ne veut pas dire que les molécules qui les composent soient uniaxiales. Cette propriété résulte soit d'une orientation au hasard des molécules autour de leur grand axe (lequel reste en moyenne parallèle à \mathbf{n}), soit d'un mouvement très rapide autour de ce même axe.

L'expérience prouve aussi que les directions \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ sont physiquement équivalentes. C'est-à-dire, si les molécules ont un

dipole permanent il y en a autant avec le dipole dans un sens que dans l'autre.

Les phases nématiques sont centrosymétriques. En général, les molécules constituant les cristaux liquides nématiques sont identiques à leur image dans un miroir; elles ne sont pas optiquement actives. Pour former un nématique avec des molécules optiquement actives, il est *nécessaire* d'avoir un mélange équimoléculaire (racémique) de molécules «droites» et de molécules «gauches».

Signalons finalement que l'on peut associer avec chaque type de mésophase liquide cristalline une représentation irréductible du groupe Euclidien $(R^3 \times I) \wedge T^3$, ou $R^3 \wedge T^3$ si le liquide n'a pas de centre de symétrie. On prouve alors [2] que les transitions de phase liquide isotrope-cristal liquide sont du premier ordre quel que soit le type de mésophase considéré (cholestérique, nématique ou smectique).

3. 2. Energie libre d'une déformation hydrostatique en phase nématique

Les liquides nématiques, comme les liquides isotropes et à la différence des solides, relaxent rapidement les contraintes de cisaillement qui leur sont appliquées, de telle façon que l'on observe chez un nématique une fluidité comparable à celle de l'eau, par exemple.

L'observation au microscope montre que la direction de l'axe optique local varie souvent d'un point à l'autre du liquide. En particulier, l'orientation près des parois du récipient est souvent rigide et dictée par les surfaces solides. Si elle n'est pas la même sur deux surfaces proches, on observe, à l'intérieur du liquide, une transition continue de la direction locale de l'axe optique, en allant de l'une à l'autre des deux positions extrêmes. Par rapport à l'état d'orientation uniforme, on peut dire qu'une telle configuration représente une *déformation* du liquide. La configuration initiale des lignes (tangentes) de l'axe optique local dans le milieu entre les parois solides, peut être modifiée par une simple variation de la position relative des parois. D'autres configurations peuvent aussi être imposées par des contraintes extérieures telles qu'un champ magnétique.

Pour expliquer la persistance, dans les nématiques déformés, de différentes orientations de l'axe optique en absence de contraintes de cisaillement, il faut admettre l'existence de couples de restitution (de l'orientation) qui s'opposent à la « courbure » du milieu. Ces couples ont leur origine dans la partie anisotrope des interactions intermoléculaires. Les liquides nématiques peuvent transmettre des couples statiques, ce qui n'est pas possible avec les liquides isotropes.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de calculer l'énergie libre associée à une déformation hydrostatique d'un corps nématique. Pour cela, nous introduisons un vecteur unitaire n — appelé *directeur* — pour spécifier la direction préférentielle des molécules en chaque point du corps. Le vecteur $n(r)$ est considéré comme fonction continue du point r . Introduisons aussi un repère cartésien droit de coordonnées (x, y, z) telle que l'axe oz soit parallèle à n à l'origine. Considérons uniquement des petites déformations et développons

$$n \equiv (n_x, n_y, n_z)$$

en série triple de MacLaurin. On a, formellement :

$$(3.1) \quad n_j(r) \equiv n_j(x, y, z) = n_j(0, 0, 0) + \sum_{k=1}^{\infty} (1/k!) \left[\sum_{i=1}^3 (\partial_i n_j)_0 x_i \right]^{(k)}$$

d'où

$$(3.2) \quad \begin{cases} n_x(r) = a_1 x + a_2 y + a_3 z + 0(r^2) \\ n_y(r) = a_4 x + a_5 y + a_6 z + 0(r^2) \\ n_z(r) = 1 + 0(r^2) \end{cases}$$

Dans ces expressions $\partial_i n_j \equiv \partial n_j / \partial x_i$, (k) désigne la dérivée d'ordre k dans le développement formel écrit et $x_i \equiv x, y, z$. De cette manière, on définit les six *coefficients de courbure* a_i et les trois types de déformations simples suivantes :

$$(3.3) \quad \begin{cases} \text{ébrasement (splay)} : s_x \equiv \partial_x n_x = a_1 & s_y \equiv \partial_y n_y = a_5 \\ \text{torsion (twist)} : t_x \equiv -\partial_x n_y = -a_4 & t_y \equiv \partial_y n_x = a_2 \\ \text{flexion (bend)} : b_x \equiv \partial_x n_z = a_3 & b_y \equiv \partial_y n_z = a_6 \end{cases}$$

Dans la figure 3.1 sont schématisés ces trois types fondamentaux de déformation.

Dans l'approximation hydrostatique de Frank [3], on admet que la densité d'énergie libre du cristal liquide dans une configuration donnée, par rapport à la même densité dans un état

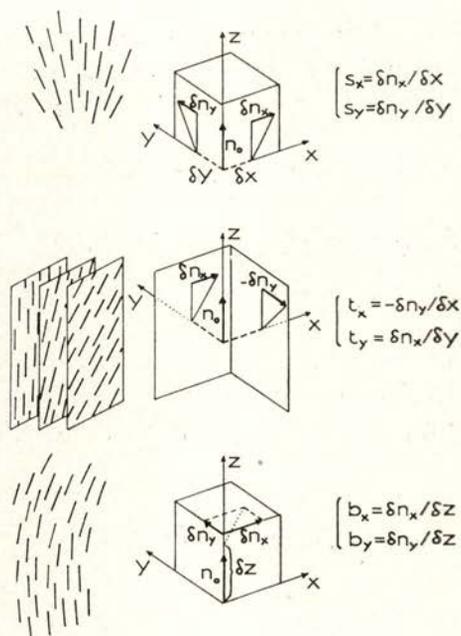


Fig. 3.1 — Les déformations fondamentales de courbure dans les cristaux liquides.

d'orientation uniforme, est une fonction quadratique des six coefficients différentiels de courbure définis ci-dessus. Ainsi,

$$(3.4) \quad f_a = k_i a_i + \frac{1}{2} k_{ij} a_i a_j$$

où $i, j = 1, \dots, 6$, les $k_{ij} = k_{ji}$ sont des constantes élastiques et la sommation sur les indices répétés est implicite (on emploiera cette convention de sommation sur les indices muets tout au long de ce travail). Ceci est équivalent à postuler une proportionnalité entre les variations de courbure et les couples de rappel

associés, quand les déformations sont petites (c'est l'équivalent de la loi de Hooke).

L'expression (3.4) doit être invariante par les transformations conservant la symétrie du cristal liquide et être indépendante du choix particulier du repère de référence. Les opérations qui conservent la simétrie d'un nématique sont :

1. Rotation quelconque autour de n_0 .
2. Réflexion dans des plans contenant n_0 .
3. Changement du signe de n_0 ($n_0 \equiv -n_0$).

Avec les restrictions antérieures l'expression (3.4) devient :

$$(3.5) \quad 2 f_a = k_{22} \partial_j n_i \partial_j n_i + (k_{11} - k_{22} - k_{24}) \partial_i n_i \partial_j n_j + \\ + (k_{33} - k_{22}) n_i n_j \partial_i n_k \partial_j n_k + k_{24} \partial_j n_i \partial_i n_j$$

où il n'y a que quatre constantes élastiques.

Les configurations d'équilibre macroscopique, en absence de champs extérieurs, sont obtenues à partir de l'équation variationnelle :

$$\delta \int f_a dV = \int t \cdot \delta n dS$$

où t est une force (généralisée). Comme on le verra plus loin, le vecteur $n \times t$ est appelé vecteur «couple-contrainte». En faisant le calcul de l'intégrale en volume dans l'expression antérieure, on peut remarquer que :

$$\sum_{i < j} (\partial_i n_i \partial_j n_j - \partial_j n_i \partial_i n_j) = \sum_{(i,j,k) \text{ cycl.}} \partial_i (n_i \partial_k n_k - n_j \partial_j n_i)$$

ce qui montre que l'intégrale en volume multipliant le terme en k_{24} se transforme en intégrale de surface. Il suffit d'appliquer le théorème de Gauss. Les termes de surface peuvent être importants pour le calcul de la stabilité des configurations possibles avec des conditions frontières données. Ce problème ne sera pas considéré dans le présent travail. Dans toutes les expériences que nous aurons à discuter, nous serons uniquement concernés par la configuration d'énergie minimum (orientation uniforme) et les fluctuations thermiques autour de cette configuration d'équi-

libre, à l'intérieur du liquide. Dans toutes les expériences, l'échantillon est placé dans un champ magnétique H de l'ordre de 10^4 Oersted et dans ces conditions, on peut démontrer [23] que les parois du récipient ne perturbent pas l'orientation uniforme imposé par le champ au-delà d'une région d'épaisseur $\xi(H)$ donnée par:

$$(3.6) \quad \xi(H) = \left(\frac{K}{\chi_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H}$$

où K est une constante élastique (c'est un des k_{ii} de Frank ou une combinaison d'entre eux, selon la géométrie du problème et les conditions d'ancrage des molécules aux parois) et $\chi_a = \chi_{11} - \chi_1$ est la partie anisotrope de la susceptibilité magnétique par unité de volume. On appelle $\xi(H)$ *longueur de cohérence magnétique*. Nous verrons plus loin que si un nématique uniformément orienté dans un champ magnétique est perturbé en un point donné, l'angle entre $n(r)$ et H , à un instant donné, décroît avec r comme

$$\frac{1}{r} \exp[-r/\xi(H)]$$

où r est le rayon vecteur reliant le point courant au point perturbé. Pour $K \approx 10^{-6}$ dyne, $\chi_a \approx 10^{-7}$ uemCGS, $H \approx 10^4$ Oe, on a $\xi(H) \approx 3 \mu\text{m}$. Dans les expériences discutées dans ce travail, nous avons utilisé des échantillons dont la plus petite dimension est $\approx 0,5$ cm. Les effets de surface sont complètement négligeables. Dans ces conditions, il convient de retenir ici la modification suivante de expression (3.5):

$$(3.7) \quad 2f = k_{11}(\text{div } n)^2 + k_{22}(n \cdot \text{rot } n)^2 + k_{33}(n \times \text{rot } n)^2 - \chi_a(n \cdot H)^2 = 2(f_a + f_m).$$

Nous avons éliminé le terme de surface en (3.5) et introduit un terme d'énergie magnétique. L'importance relative de celui-ci sera discutée plus loin. La densité d'énergie libre magnétique est donnée en réalité par:

$$f_m = - \int_0^H M \cdot dH = - \frac{1}{2} \chi_1 H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (n \cdot H)^2$$

mais le premier terme du deuxième membre est indépendant de $n(r)$ et nous devons donc l'ajouter au terme de l'énergie libre totale relatif à l'état d'orientation uniforme.

Il est intéressant de remarquer ici que nous venons de considérer implicitement le cas isotherme. Si la température varie, les coefficients k_{ij} subissent des variations importantes. Ces variations sont en rapport avec les variations du degré d'ordre des molécules, c'est-à-dire, elles sont fonction de la perfection de l'alignement coopératif des molécules. Ce point sera étudié en détail dans le prochain paragraphe.

Il ressort de l'expression de l'énergie libre donnée ci-dessus que les constantes k_{ij} ont les dimensions physiques d'une force. Les trois constantes principales k_{ii} doivent être du même ordre de grandeur, donné par $k_B T_c/a$ où T_c est une température caractéristique (la température de transition nématique-isotrope, par exemple) et a une longueur moléculaire. Dans le cas du PAA, avec $T_c \approx 408^\circ\text{K}$, $a \approx 17 \text{ \AA}$, on obtient $k \approx 3 \cdot 10^{-7}$ dyne, ce qui est en excellent accord avec les valeurs expérimentales (fig. 3.3, paragraphe suivant). D'autre part, si nous considérons que l'expression (3.5) de l'énergie libre doit avoir un minimum pour $\partial_i n_j = 0$ (état d'orientation uniforme), il en résulte [21] que :

$$\begin{aligned} k_{11} &\geq 0 & |k_{24}| &\leq k_{22} \\ k_{22} &\geq 0 & k_{22} + k_{24} &\leq 2 k_{11} \\ k_{33} &\geq 0. \end{aligned}$$

Il est aussi important de remarquer que la théorie précédente n'est valable que pour les petites déformations de l'état d'équilibre (alignement uniforme). L'expression (3.4) contient uniquement les dérivées du premier ordre $\partial_i n_j$ des composantes du directeur. On peut considérer un développement en série de l'énergie libre f autour de l'état d'équilibre et se demander si les termes dans les dérivées d'ordre supérieur ne sont pas importants. Pour les petites déformations les termes du quatrième ordre et supérieurs peuvent être négligés a priori, raisonnablement. La symétrie des nématiques impose l'annulation des termes du troisième ordre. Quant aux termes du deuxième ordre, a priori non négligeables, on a montré [10] qu'ils font apparaître un nouveau terme «de surface» dans l'expression (3.5). Pour des raisons déjà signalées, nous admettons que ces termes n'ont pas d'import-

tance pour l'étude des phénomènes qui nous intéressent dans ce travail.

Une autre hypothèse, très importante, implicite dans le calcul précédent est que l'énergie libre en un point donné est uniquement fonction des dérivées de n au même point. Nous avons considéré une théorie d'élasticité macroscopique, en ce sens que quand on parle d'un «point» du fluide on sous-entend toujours un élément de volume physiquement très petit (infinitésimal, si on peut dire) par rapport aux dimensions du corps en étude, mais grand par rapport aux dimensions moléculaires. Un «point» en élasticité (ou en hydrodynamique) est toujours associé à un grand nombre de molécules. Comme les couples responsables de la déformation du milieu ont leur origine dans les forces intermoléculaires, cela revient à admettre que ces forces n'agissent pas sur des dimensions macroscopiques. Le rayon d'action des forces intermoléculaires est, par hypothèse, inférieur aux dimensions du volume «infinitésimal» associé à chaque «point». Or, l'hypothèse précédente tombe en défaut dans le cas des cristaux liquides puisqu'on a montré [11] que ces matériaux sont *flexoélectriques* [12], c'est-à-dire, certains types de déformation (ébrasement et flexion) créent des polarisations, et vice-versa, et par conséquent, induisent des charges. Les interactions de Coulomb entre ces charges sont à *très longue portée* (macroscopique). L'importance des effets flexoélectriques n'a pas encore été établie en termes sûrs. Ils seraient plus importants dans les matériaux composés de molécules qui, en plus d'un dipole électrique permanent, auraient une forme géométrique fortement asymétrique [11]. En ce qui est de cette dernière propriété, les matériaux que nous aurons à étudier dans ce travail, ne la possèdent pas. Leurs molécules ont un dipole permanent mais il n'est pas dirigé suivant l'axe principal et, comme on le verra plus loin, elles tournent très vite autour de cet axe. En plus, ces matériaux sont légèrement conducteurs ($\sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour des échantillons courants) ce qui fait que, en absence de champ électrique extérieur, il se produira une distribution de charge à l'intérieur du liquide telle que le champ induit par la polarisation soit compensé partout. Dans ces conditions, les effets de longue portée dus à la flexoélectricité sont éliminés, au moins pour des distances supérieures au rayon de Debye-Huckel ($\sim 1000 \text{Å}$). Il semble donc raisonnable de ne pas les considérer ici.

Finale­ment, il convient de signaler que la théorie hydrosta­tique de Frank qu'on vient de pré­sen­ter, est une version (statique) de la théorie hydrodynamique de Oseen [13]. Ré­cem­ment, Ericksen a pré­sen­té une formulation très gé­né­rale de l'hydrostatique des cristaux liquides [14]. Cette théorie contient celle de Frank comme cas particulier. Ericksen met l'accent sur la dé­duc­tion du tenseur des contraintes, lequel n'est pas symé­trique. Même sans ex­po­ser ici cette théorie, il convient de remarquer que l'asymé­trie du tenseur des contraintes vient de la présence des couples internes dont on a parlé au début de ce para­graphe. Cette asymé­trie n'est pas incompatible avec les principes gé­né­raux de la mé­canique (lois de conservation). La théorie hydrostatique de Ericksen est conceptuellement importante, mais pour traiter les cas pratiques qui nous inté­ressent ici, l'ap­proximation de Frank est suffisante. Nous la retrouverons, quand même, dans l'essentiel comme cas particulier de la théorie hydrodynamique qui sera ex­po­sée au para­graphe 3.4.

3.3. Le paramètre d'ordre. Rapport avec les constantes élastiques

Le vecteur $n(r)$, ou directeur, introduit au para­graphe pré­cé­dent pour décrire la direction de l'axe optique du milieu nématique au point r , est une variable macroscopique. En hydro­dynamique, tel que nous l'avons déjà dit au para­graphe précédent, quand on parle d'un «point» du fluide, on sous-entend toujours un grand nombre de molécules.

Souvent, en particulier en Résonance Magnétique Nucléaire, on est concerné par les mouvements d'une seule molécule. Il serait donc intéressant de donner une interprétation microscopique du directeur $n(r)$. Une solution serait de définir $n(r)$ non pas comme un vecteur unitaire, mais plutôt comme un vecteur donné par une certaine moyenne statistique de vecteurs unitaires associés aux molécules elles-mêmes. Ceci permettrait de connaître le degré d'ordre des molécules associées à chaque point r du continuum. Il reste néanmoins que le sens du vecteur ne correspond à aucune réalité physique puisqu'on sait, d'après l'expérience, que les directions $n(r)$ et $-n(r)$ sont physiquement équivalentes. Étant donné que les molécules de certains cristaux liquides sont polaires, ce fait veut dire que dans un volume macroscopique on

trouve toujours autant de molécules orientées dans un sens que dans le sens contraire. Cela veut dire aussi qu'un champ extérieur ne sera pas couplé avec le vecteur unitaire \vec{v}^α associé à la molécule générique α mais avec des formes bilinéaires de ce vecteur. On peut considérer par exemple la forme [4, 5]

$$(3.8) \quad Q_{ij}^\alpha = v_i^\alpha v_j^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij}$$

et la mettre en relation avec le paramètre S usuellement employé pour définir au niveau microscopique le *degré d'ordre* moléculaire:

$$(3.9) \quad S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta^\alpha - 1 \rangle$$

où θ^α est l'angle de l'axe moléculaire avec l'axe optique et $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne d'ensemble. On a, en gardant le directeur $n(r)$ pour définir l'axe optique:

$$(3.10) \quad n_i \langle Q_{ij}^\alpha \rangle n_j = \frac{2}{3} S$$

ce qui nous permet d'introduire un *tenseur paramètre d'ordre*

$$(3.11) \quad Q_{ij}(r, t) = S \left[n_i(r) n_j(r) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right].$$

L'expression (3.11) s'applique à un nématique homogène; on a introduit la variable temps pour tenir compte des fluctuations temporelles. C'est un tenseur uniaxial, symétrique et à trace nulle, qui peut s'écrire sous la forme suivante:

$$(3.12) \quad Q_{ij} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} -S/2 & 0 & 0 \\ 0 & -S/2 & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$$

dans un repère avec $n // \hat{z}$. En général, les axes principaux de ce tenseur varient dans l'espace. Les valeurs propres peuvent aussi varier à cause des fluctuations $\delta S(r)$ de S . Dans la phase nématique on a toujours $\delta S(r) \ll S(r)$, ce qui permettra de négliger ces fluctuations et considérer donc que le tenseur para-

mètre d'ordre a des valeurs propres homogènes dans l'espace. Dans la phase isotrope, près de la transition, l'introduction d'un tenseur d'ordre local est aussi utile, comme on le verra plus loin. Dans ce cas, les fluctuations d'intensité du paramètre d'ordre sont très importantes du fait que celui-ci a une valeur très petite. Dans la phase nématique S est toujours supérieur à 0,3. Dans la phase isotrope, même très près du point de transition, S est probablement inférieur à 10^{-5} . Les variations de $Q_{ij}(r)$ peuvent aussi introduire une composante biaxiale dans le tenseur d'ordre [4,5]. Nous ne considérons pas cette possibilité.

L'avantage d'une définition de l'ordre moléculaire comme ci-dessus, est qu'il devient possible d'établir une liaison entre les grandeurs macroscopiques (observables) et les grandeurs moléculaires. Considérons le tenseur susceptibilité magnétique $\chi_{ij}(r)$. On peut écrire :

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^o + \chi_{ij}^a$$

avec

$$(3.13) \quad \chi_{ij}^a \equiv \chi_{ij} - \frac{1}{3} \chi_{kk} \delta_{ij}$$

et

$$\chi_{ij}^o \equiv \frac{1}{3} \chi_{kk} \delta_{ij}$$

où χ_{ij}^o est la partie isotrope (diagonale) du tenseur χ_{ij} et χ_{ij}^a est sa partie anisotrope (à trace nulle). On a alors :

$$(3.14) \quad \chi_{ij}^a(r) = \chi^a Q_{ij}(r)$$

où $\chi^a = K_H^a \langle \rho \rangle / m$; K_H^a est la partie anisotrope de la polarisabilité d'une seule molécule, $\rho(r)$ est la densité de masse du fluide au point r et m est la masse d'une molécule.

Dans la paragraphe précédent, en écrivant l'énergie libre d'Helmholtz relative à une déformation hydrostatique, nous avons défini trois coefficients d'élasticité principaux, k_{11} , k_{22} , k_{33} , relatifs aux déformations d'ébrasement, de torsion et de flexion, respectivement. Puisqu'on parle d'élasticité d'orientation, il est naturel de penser que ces modules d'élasticité dépendent du degré d'ordre des molécules du liquide. Et comme S est fortement dépendant de la température, les k_{ii} le sont aussi, dans cet ordre d'idées.

Une expression pour l'énergie libre de déformation équivalente à (3.7) peut être écrite [4] en postulant que f est une fonction quadratique du tenseur d'ordre $Q_{ij}(r)$, défini par (3.11), et des dérivées spatiales de $Q_{ij}(r)$ (au lieu de n et ∇n). La densité d'énergie libre apparaît alors proportionnelle à S^2 , dans le cas le plus simple. Ceci suggère que les trois constantes k_{ii} sont proportionnelles à S^2 . En fait, si l'on compare les différents termes de l'expression de Frank avec les expressions équivalentes déduites de la théorie moléculaire des cristaux liquides nématiques de Maier et Saupe [6], on obtient [7]:

$$(3.15) \quad k_{ii} = (C_{ii} V_m^{-7/5}) S^2$$

où $C_{ii} \approx$ constante et V_m est le volume molaire. La théorie statistique moléculaire de Maier et Saupe, aussi bien que l'expression (3.15) ne donnent qu'une première approximation de la réalité. Des développements ultérieurs [8] de cette théorie permettent d'écrire, au lieu de (3.15):

$$(3.16) \quad k_{ii} = (\Gamma_{ii} V_m^{-10/5}) S_1 [2B S_1 + 5D(2S_2 - S_1)]$$

où $\Gamma_{ii} \approx$ constante, V_m a la même signification qu'avant, B et D sont des constantes que l'on peut déterminer par l'expérience et:

$$(3.17) \quad \begin{cases} S_1 \equiv S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \\ S_2 = \frac{1}{4} \langle 5 \cos^4 \theta - 1 \rangle . \end{cases}$$

Dans les cas courants $|D/B| \ll 1$; la formule (3.15) est donc une approximation raisonnable de la réalité. Le nouveau paramètre d'ordre S_2 varie entre 1 (ordre parfait) et 0 (désordre complet) tout comme S. Il peut être intéressant dans certains problèmes. La théorie de Maier et Saupe prévoyait une courbe universelle pour $S_1(\theta)$, où θ est une température réduite. On sait que ceci ne se vérifie pas dans l'expérience, le rapport D/B mesure l'écart par rapport à la courbe universelle. Pour le PAA on a $B = 4,545 \cdot 10^{-6}$ erg cm⁹, $D = -1,046 \cdot 10^{-6}$ erg cm⁹; pour $T_c - T = 5^\circ\text{C}$, on a aussi $S_1 = 0,42$, $S_2 = 0,33$ et $k_{22} = 2,95 \cdot 10^{-7}$ dyne d'après la théorie [8]. Le rapport entre les valeurs des constantes élastiques du PAA est donné [7] par:

$$(3.18) \quad k_{22} : k_{11} : k_{33} = 1 : 1,6 : 3,8.$$

Les figures 3.2 et 3.3 montrent les valeurs théoriques de S , k_{11} et k_{22} . Une méthode de mesure des constantes élastiques k_{11} et k_{22} est donnée dans [7]. Pour la mesure de S plusieurs méthodes sont décrites dans [9].

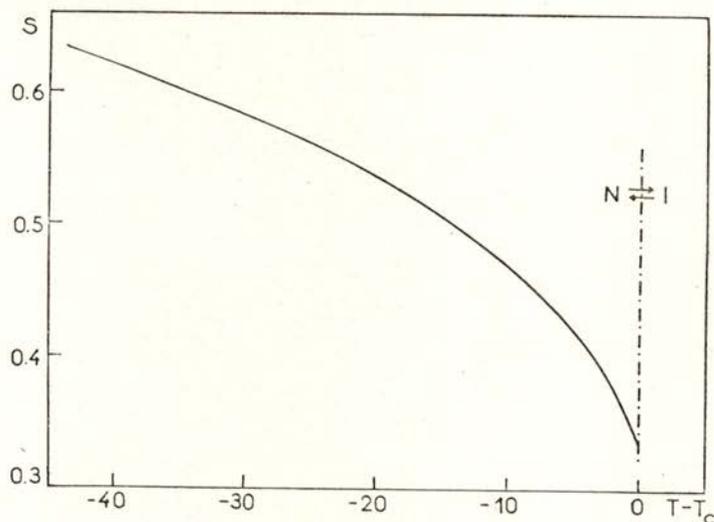


Fig. 3.2 — Le degré d'ordre moléculaire S dans la phase nématique du PAA [40].

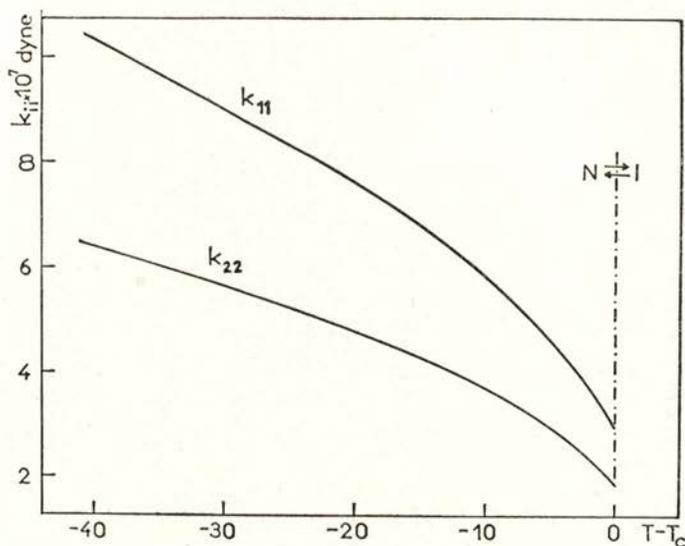


Fig. 3.3 — Les constantes d'élasticité k_{11} et k_{22} du PAA en phase nématique [8].

3.4. Hydrodynamique de la phase nématique

La description mathématique de l'état dynamique d'un fluide dans le cadre de la mécanique des milieux continus, concerne uniquement les mouvements aux basses fréquences et grandes longueurs d'onde. Les termes de comparaison sont une fréquence moléculaire caractéristique et une longueur caractéristique du milieu. Dans un nématique cette longueur est probablement égale à la plus grande dimension d'une molécule. Cette description est faite en donnant deux grandeurs thermodynamiques, couramment la pression $p(r, t)$ et la densité de masse $\rho(r, t)$ (d'où l'on peut déduire tout autre grandeur thermodynamique par l'intermédiaire de l'équation d'état) et la distribution des vitesses $v(r, t)$. Dans le cas d'un nématique, comme nous l'avons vu, pour que la description soit complète il est nécessaire de donner simultanément la distribution vectorielle $n(r, t)$ du directeur. Dans ces conditions, l'intuition nous dit que le système des équations hydrodynamiques d'un nématique contiendra deux modifications fondamentales par rapport au système d'équations classique valable pour un liquide isotrope. D'abord il y aura une équation du mouvement de n à côté de l'équation de Navier-Stokes pour v . Ensuite, comme les variations spatiales de n sont associées à des variations d'énergie, c'est-à-dire, les variations de n induisent des contraintes, nous devons nous attendre à des modifications importantes de la structure du tenseur des contraintes qui intervient dans les équations de Navier-Stokes.

La déduction complète et rigoureuse des équations hydrodynamiques des cristaux liquides nématiques est fondamentalement due à Leslie [15]. Nous écrirons ici ces équations sous une forme quelque peu particularisée et ferons leur présentation d'une façon quasi-heuristique en nous appuyant systématiquement sur les équations hydrodynamiques des fluides isotropes [16]. Nous supposons dorénavant que le liquide est homogène et que la température est la même partout.

Les équations générales du mouvement doivent exprimer les lois de conservation. Commençons par la loi de conservation de la matière. Il est évident que cette loi ne dépend pas de la structure du fluide ni de l'existence de processus de dissipation

d'énergie, elle s'exprime donc de la même façon pour un cristal liquide et pour un liquide isotrope :

$$(3.19) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \partial_i (\rho v_i) = 0.$$

Nous ferons par la suite l'hypothèse que le fluide est incompressible, c'est-à-dire, que sa densité ρ reste constante dans tout le volume, au cours du temps. En d'autres termes, nous nous intéresserons uniquement aux mouvements dont le spectre ne contient que des fréquences inférieures aux fréquences des ondes sonores. Pour $\rho = \text{const.}$ l'équation (3.19) prend la forme :

$$(3.20) \quad \partial_i v_i = 0.$$

Dans ces conditions, la densité n'est plus une fonction inconnue entrant dans la description de l'état dynamique du fluide. La pression p ne pourra alors être éliminée au moyen d'une équation d'état, elle devra être déterminée à partir des équations de conservation. A ce niveau, donc, les inconnues que nous cherchons à déterminer par les équations du mouvement sont les deux champs vectoriels $v(r, t)$ et $n(r, t)$, et la pression $p(r, t)$.

La loi de conservation de l'impulsion fournit l'équation de Navier-Stokes, ou équation de l'accélération. En absence de forces extérieures, elle s'écrit :

$$(3.21) \quad \rho \frac{d v_i}{d t} = \partial_j \sigma_{ji}$$

où σ_{ji} est le tenseur des contraintes. Pour un fluide isotrope, on a $\sigma_{ji} = -p \delta_{ji} + \sigma'_{ji}$ où σ'_{ji} est appelé tenseur visqueux des contraintes. L'équation (3.21) résulte de l'équation d'Euler du fluide isotrope parfait en ajoutant simplement au second membre le terme $\partial_j \sigma'_{ji}$ qui traduit le transport irréversible d'impulsion dans le fluide (dû au frottement interne, c'est-à-dire à la viscosité). Pour que cette équation soit applicable aux cristaux liquides nématiques, il suffit d'ajouter au tenseur des contraintes σ_{ji} les termes nouveaux dûs à l'existence du directeur $n(r, t)$ et des processus énergétiques qui lui sont associés.

Le premier terme à ajouter sera un terme d'équilibre, σ_{ji}^0 , dont l'existence provient du terme d'énergie libre (de Frank,

cf. § 3.2) associé à une distorsion quelconque que l'état d'orientation uniforme de n . Ce terme σ_{ji}^0 a été étudié en détail par Ericksen [14, 17] et Lubensky [4]; il peut s'écrire :

$$(3.22) \quad \sigma_{ji}^0 = - \frac{\partial f}{\partial (\partial_j n_k)} \partial_i n_k = - \pi_{jk} \partial_i n_k.$$

Voyons maintenant quelles modifications faut-il apporter à la partie visqueuse σ'_{ji} du tenseur des contraintes.

Dans un fluide isotrope, les processus visqueux résultent du *mouvement relatif* des différentes parties du fluide, du fait que la vitesse n'est pas la même partout, à un instant donné. Si les gradients de vitesse sont petits, nous pouvons admettre que σ'_{ji} ne dépend que des dérivées premières de la vitesse et, au même niveau d'approximation, que cette dépendance est linéaire. Dans ces conditions, on peut montrer [18] que pour un liquide isotrope incompressible,

$$(3.23) \quad \sigma'_{ji} = 2 \eta A_{ji}$$

où

$$(3.24) \quad A_{ji} \equiv \frac{1}{2} (\partial_j v_i + \partial_i v_j)$$

est la partie symétrique du tenseur des gradients de vitesse.

Dans un cristal liquide nématique, nous pouvons aussi considérer des mouvements du directeur $n(r, t)$ par rapport au liquide environnant. On a :

$$\frac{dn}{dt} = \mathbf{N} + \vec{\omega} \times n$$

où $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } v$ et \mathbf{N} est la vitesse de variation de n , au point r , *relativement* au fluide environnant. En notation tensorielle cela s'écrit :

$$(3.25) \quad N_i = \frac{dn_i}{dt} - \omega_{ki} n_k$$

où

$$\omega_{ji} \equiv \frac{1}{2} (\partial_j v_i - \partial_i v_j) = (\vec{\omega})_k$$

est la partie antisymétrique du tenseur des gradients de vitesse. Si \mathbf{N} et $\text{grad } \mathbf{v}$ sont petits, nous pouvons encore admettre que σ'_{ji} est une fonction linéaire de N_i et A_{ji} . Dans ces conditions, la forme la plus générale de σ'_{ji} compatible avec la symétrie d'un cristal liquide nématique est donnée par [15]:

$$(3.26) \quad \sigma'_{ji} = \alpha_1 n_k n_p A_{kp} n_i n_j + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j + \\ + \alpha_4 A_{ji} + \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{kj}.$$

On peut finalement écrire le tenseur des contraintes dans un cristal liquide nématique sous la forme:

$$(3.27) \quad \sigma_{ji} = -p \delta_{ji} + \sigma_{ji}^o + \sigma'_{ji}$$

où p est la pression et σ_{ji}^o et σ'_{ji} sont donnés par (2.22) et (3.26), respectivement. Le tenseur des contraintes (3.27) n'est pas symétrique:

$$\sigma_{ji} \neq \sigma_{ij}.$$

Ceci est dû à la présence de couples et couples-contraintes [20]

Tous les coefficients α_i dans (3.26) ont les dimensions d'une viscosité. En comparant (3.26) et (3.23) on voit que le coefficient α_4 représente la viscosité ordinaire:

$$(3.28) \quad \alpha_4 = 2\eta.$$

Les coefficients α_2 et α_3 représentent un couplage direct entre la vitesse ordinaire et la vitesse de variation [du directeur au cours du temps. La dissipation due aux gradients de vitesse dans les différentes directions relativement à $n_i(r)$ est représentée par α_1 , α_5 et α_6 . Ces coefficients ne sont pas tous indépendants. Il a été démontré par Parodi [19] que les relations d'Onsager imposent:

$$(3.29) \quad \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$$

ce qui réduit à cinq le nombre de coefficients indépendants.

La partie visqueuse du tenseur des contraintes n'est pas symétrique:

$$\sigma'_{ji} \neq \sigma'_{ij}.$$

Le vecteur Γ de composantes :

$$(3.30) \quad \Gamma_k \equiv \sigma'_{ji} - \sigma'_{ij}$$

est un couple agissant entre éléments de volume contigus du matériau. Il résulte des degrés de liberté *intrinsèques* du liquide et représente le couple par unité de volume transféré du mouvement de rotation interne au mouvement hydrodynamique global [20]. C'est un couple de frottement pur, étant donné qu'il dérive de la seule partie visqueuse σ'_{ji} du tenseur des contraintes. En substituant (3.26) dans (3.30) on obtient une expression pour Γ qui peut se mettre sous la forme :

$$(3.31) \quad \Gamma = n \times (\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 n \cdot \hat{\mathbf{A}})$$

avec

$$(3.32) \quad \begin{cases} \gamma_1 \equiv \alpha_3 - \alpha_2 \\ \gamma_2 \equiv \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3 \end{cases}$$

Nous avons vu que σ'_{ji} dépend à la fois de $v(r)$ et de $n(r)$. Ceci établit concrètement le besoin (déjà signalé au début de ce paragraphe) d'introduire une nouvelle équation mettant en rapport $v(r, t)$ et $n(r, t)$, équation qu'il faudra résoudre ensemble avec (3.21). C'est l'équation de mouvement du directeur $n(r, t)$. Pour l'écrire, remarquons que la densité d'énergie « cinétique » associée au mouvement de $n(r, t)$ est donnée par :

$$\frac{1}{2} \sigma w_i^2$$

où $w_i \equiv dn_i/dt$ et σ est une densité ($\sigma = \text{const.} > 0$) associée à l'inertie de ce mouvement. La densité d'énergie potentielle est évidemment donnée par l'énergie libre de Frank f . Connaissant les énergies cinétique et potentielle, nous pouvons écrire immédiatement les équations de Lagrange du mouvement :

$$(3.33) \quad \sigma \frac{dw_i}{dt} - \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial (\partial_j n_i)} - \frac{\partial f}{\partial n_i} \right] = -g'_i.$$

Le terme du deuxième membre de l'équation (3.33) représente la partie des forces généralisées qui ne dépend pas du potentiel ;

c'est une force de frottement pur (par unité de volume). Le terme $-\partial f/\partial n_i$ est une densité de force d'orientation. Si $f \equiv f_d$ il s'agit d'une densité de force d'orientation *intrinsèque*. Si $f = f_d + f_m$ la partie $-\partial f_m/\partial n_i$ est appelée densité de force d'orientation *extrinsèque*. Celle-ci résulte de l'effet orientateur du champ extérieur: cf. § 2.3 et formule (3.7). Le terme $\partial_j[\partial f/\partial(\partial_j n_i)]$ représente l'effet produit sur la composante $n_i(r, t)$ par le reste du champ directeur. Dans cet ordre d'idées, on appelle:

$$(3.34) \quad \pi_{ji} \equiv \frac{\partial f}{\partial(\partial_j n_i)}$$

tenseur des contraintes *d'orientation*. En tenant compte de la restriction $n \cdot n = 1$ on peut écrire l'expression suivante pour la densité de force d'orientation:

$$(3.35) \quad g_i \equiv \lambda n_i - \frac{\partial f}{\partial n_i} - g'_i.$$

Le scalaire $\lambda(r, t)$ est un multiplicateur de Lagrange. Il est appelé tension d'orientation (tension appliquée au directeur). On peut le considérer comme étant une nouvelle inconnue, à déterminer par les équations (3.33). En absence de λ nous aurions là trois équations pour déterminer les deux composantes inconnues du directeur. L'expression (3.31) fournit le terme g'_i : il est donné par

$$(3.36) \quad g'_i = \gamma_1 N_i + \gamma_2 n_j A_{ji}$$

et représente la partie visqueuse (frottement pur) de la densité de force d'orientation. A l'équilibre ce terme est nul, bien entendu. Avec cette notation, l'équation de mouvement du directeur (3.33) peut se mettre sous la forme suivante:

$$(3.37) \quad \sigma \frac{dw_i}{dt} = g_i + \partial_j \pi_{ji}$$

qui est à rapprocher de l'équation (3.21).

Nous pouvons finalement écrire ensemble les équations hydrodynamiques pour un nématique incompressible, à température constante, avec un directeur de module constant:

$$(3.38) \quad \left[\begin{array}{l} \partial_i v_i = 0 \\ \rho \frac{d v_i}{d t} = \partial_j \sigma_{ji} \\ \sigma \frac{d w_i}{d t} = g_i + \partial_i \pi_{ji} \end{array} \right. .$$

Comme il a été implicitement admis, le mouvement est rapporté à un repère cartésien droit fixe dans l'espace. L'opérateur d/dt traduit une variation en suivant le mouvement du fluide; par conséquent on a :

$$\frac{d}{d t} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)$$

où $\partial/\partial t$ est la variation à un point donné de l'espace. D'autre part, l'effet des champs extérieurs (un champ magnétique, par exemple) est considéré dans g_i par l'intermédiaire du terme correspondant f_m dans l'énergie libre. Nous pouvons aussi ajouter au second membre de la deuxième équation (3.38) un terme de la forme ρF_i , avec

$$F_i = -\partial_i \varphi + M_k \partial_i H_k$$

où φ représente le potentiel de gravitation, H_i est le champ magnétique extérieur supposé non uniforme ($\partial_i H_k \neq 0$) et

$$M_k = \chi_1 H_k + (\chi_{11} - \chi_1) H_j n_j n_k$$

est l'aimantation résultante par unité de volume. Ceci peut être intéressant pour certains problèmes. Les équations (3.38) se réduisent aux équations de Navier-Stokes si $n_i = 0$ (liquide isotrope, sans directeur). La dernière équation disparaît et dans la deuxième σ_{ji} , qui est donné par (3.27), se réduit à la forme «classique» $\sigma_{ji} = \sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + 2 \eta A_{ij}$. En particulier, σ'_{ji} donné par (3.26) se réduit à la forme (3.23).

Les équations (3.38) doivent être complétées par les relations suivantes [15]:

$$(3.39) \quad \sigma_{ji} - \pi_{kj} \partial_k n_i + g_j n_i = \sigma_{ij} - \pi_{ki} \partial_k n_j + g_i n_j$$

$$(3.40) \quad \sigma'_{ji} A_{ij} - g'_i N_i \geq 0.$$

La première de ces expressions traduit la loi de conservation du moment angulaire total. La relation (3.40) donne la production d'entropie (il convient de rappeler que l'on a admis que $\partial_i T = 0$). Pour qu'elle soit satisfaite, il faut que :

$$\begin{aligned} \alpha_4 &\geq 0 & 2\alpha_1 + 3\alpha_4 + 2(\alpha_5 + \alpha_6) &\geq 0 \\ \gamma_1 &\geq 0 & 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 &\geq 0 \\ 4\gamma_1(2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) &\geq (\alpha_2 + \alpha_3 + \gamma_2)^2. \end{aligned}$$

En reprenant l'équation (3.33) nous pouvons remarquer que le terme entre [...] représente le *champ local* h agissant sur le directeur. La partie intrinsèque de ce champ peut s'appeler *champ moléculaire*. A l'état d'équilibre nous pouvons écrire, d'après (3.35) et (3.37) :

$$(3.41) \quad h_i \equiv -\frac{\partial f}{\partial n_i} + \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial (\partial_j n_i)} = -\lambda(r) n_i$$

ce qui signifie que le champ local est, en tout point à l'intérieur du liquide, colinéaire avec le directeur. Si l'équilibre est perturbé, de telle façon que le directeur $n(r, t)$ cesse d'être colinéaire avec le champ local, les molécules situées au «point» r subissent un couple de rappel donné par $n \times h$. D'après (3.33) et (3.31) on a alors :

$$(3.42) \quad \sigma \frac{d\Omega}{dt} - n \times h = -\Gamma$$

où $\Omega \equiv n \times w$. Si le mouvement considéré est très lent à l'échelle moléculaire, le terme d'inertie devient négligeable [21] et alors :

$$(3.43) \quad n \times h = \Gamma.$$

Dans ces conditions, le couple reçu du champ local est intégralement transféré au mouvement hydrodynamique.

Avant de terminer ce paragraphe, il est intéressant de donner une application très simple de la théorie précédente qui va nous permettre de préciser la signification des coefficients de frottement α_i ($i=1, \dots, 6$) de l'expression (3.26). Considérons un écoulement stationnaire tel que la vitesse v du fluide soit orientée suivant l'axe x_2 d'un repère cartésien droit de référence et le

gradient de vitesse orienté suivant x_1 . En coordonnées polaires nous pouvons écrire :

$$v_{1,2,3} = (0, v_2, 0)$$

$$n_{1,2,3} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta).$$

Les seules composantes non nulles de A_{ij} et ω_{ij} sont :

$$A_{12} = A_{21} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_1}{\partial x_2} = \omega_{12} = -\omega_{21}.$$

L'expression (3.25) donne alors :

$$N_{1,2,3} = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \sin \theta \sin \varphi, -\frac{1}{2} \frac{\partial v_2}{\partial x_1} \sin \theta \cos \varphi, 0 \right)$$

La viscosité apparente associée à ce mouvement est définie par :

$$\eta_a = \frac{1}{2} \frac{\sigma'_{12}}{A_{12}}$$

en analogie avec le cas du liquide isotrope, exprimé dans la formule (3.23). En substituant les valeurs ci-dessus dans (3.26), on obtient :

$$\sigma'_{12} = [2\alpha_1 (\sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi)^2 + (\alpha_5 - \alpha_2) (\sin \theta \cos \varphi)^2 + \alpha_4 + (\alpha_6 + \alpha_3) (\sin \theta \sin \varphi)^2] A_{12}$$

d'où la valeur de η_a . Les viscosités $\eta_{1,2,3}$ mesurées par Miesowicz [24] pour le PAA (*p*-azoxyanisole) correspondent aux cas suivants :

$$(3.44) \quad \left[\begin{array}{l} n(0, 1, 0) : \eta_a = \eta_1 = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3) \\ n(1, 0, 0) : \eta_a = \eta_2 = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \\ n(0, 0, 1) : \eta_a = \eta_3 = \frac{1}{2} \alpha_4 \text{ (viscosité ordinaire)} \end{array} \right. .$$

L'orientation fixe de n a été imposée par un champ magnétique. Les viscosités $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \alpha_1, \gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ peuvent servir à

caractériser le frottement interne dans les nématiques aussi bien que les α_i . Tout autre groupe de cinq combinaisons linéaires indépendantes des α_i peut remplir la même fonction; le choix dépendra du problème envisagé. Les valeurs numériques des coefficients α_i ne sont pas encore établies avec rigueur, même pour les matériaux les plus courants (PAA, par exemple). Leur variation avec la température l'est encore moins. Pour le PAA, à 125° C, les mesures les plus récentes [25] donnent:

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 \approx 0 [26] & \alpha_4 = 8,3 \cdot 10^{-2} \\ \alpha_2 = -6,4 \cdot 10^{-2} & \alpha_5 = 2,5 \cdot 10^{-2} \\ \alpha_3 = -0,6 \cdot 10^{-2} & \alpha_6 = -4,5 \cdot 10^{-2}. \end{array}$$

Toutes les valeurs sont exprimées en unités CGS. Le coefficient γ_1 a été mesuré en fonction de la température [27]. Cette viscosité joue un rôle très important dans les phénomènes de relaxation des fluctuations de grande longueur d'onde de l'orientation de n . Aussi, nous la retrouverons plusieurs fois dans les chapitres suivants et aurons une meilleure opportunité de discuter l'allure et les valeurs prises par $\gamma_1(T)$ dans les phases nématiques des cristaux liquides courants, en particulier du PAA.

3. 5. Réponse linéaire et fluctuations de grande longueur d'onde

Une application importante de la théorie du paragraphe précédent consiste dans le calcul de la susceptibilité généralisée, ou fonction réponse linéaire [28, 29] du cristal liquide nématique. Ce problème a été étudié dans la Réf. 21 dont nous présentons ici les principaux résultats, en vue des chapitres suivants. L'objectif ultime du calcul est l'obtention du spectre de fréquences des fluctuations thermiques de grande longueur d'onde du directeur $n(r, t)$. Nous savons qu'il y a une relation simple entre la susceptibilité et ce spectre, relation qui est donnée par le théorème de fluctuation-dissipation [30, 31]. Celui-ci est une généralisation du théorème de Niquist [32] sur le bruit thermique d'une résistance.

Avant de chercher à calculer la réponse linéaire du cristal liquide à une perturbation extérieure, il convient de linéariser les équations du mouvement (3. 38).

Remarquons tout d'abord que l'énergie libre f donnée par (3.7) contient des termes dont l'ordre total en n_i et $\partial_i n_j$ est supérieur au second. Ces termes introduisent en général des non-linéarités dans les équations du mouvement. En écrivant

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \delta n$$

avec

$$|n_0| = 1$$

$$(3.45) \quad n_0 \cdot \delta n = 0 \quad (\text{approx. linéaire})$$

la densité d'énergie libre (3.7) devient, jusqu'au deuxième ordre en δn :

$$(3.46) \quad 2f = k_{11}(\partial_x n_x + \partial_y n_y)^2 + k_{22}(\partial_x n_y - \partial_y n_x)^2 + k_{33}[(\partial_z n_x)^2 + (\partial_z n_y)^2] + \chi_a H_0^2(n_x^2 + n_y^2).$$

Nous avons supposé $\mathbf{H} \equiv (0, 0, H_0)$ et employé la notation $\delta n \equiv (n_x, n_y, 0)$. En passant aux composantes de Fourier $n_i(\mathbf{q}) = \int n_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$, nous obtenons une expression qui, une fois diagonalisée, peut s'écrire sous la forme suivante [23]:

$$(3.47) \quad 2f = \sum_{i=1,2} |n_i(\mathbf{q})|^2 (k_{33} q_z^2 + k_{ii} q_1^2 + \chi_a H_0^2)$$

pour un vecteur d'onde donné \mathbf{q} (nous avons éliminé la sommation sur \mathbf{q}). Le référentiel dans lequel la transformée de Fourier de (3.46) se réduit à la forme diagonalisée (3.47) a l'axe \vec{oz} dirigé suivant n_0 et l'axe \vec{ox} situé sur le plan défini par (n_0, \mathbf{q}) ; nous avons donc $n_1 \equiv n_x, n_2 \equiv n_y$ et $\mathbf{q} \equiv (q_1, 0, q_z)$. Dans ce référentiel les n_i ne sont pas couplés, comme le montre l'équation (3.47). Nous l'utiliserons dans tout ce paragraphe. En accord avec l'approximation antérieure pour la densité d'énergie libre, nous retiendrons, dans les équations du mouvement (3.38), uniquement les termes linéaires en v_i ou n_i (en plus des termes indépendants de n_i et v_i , bien entendu). Dans la partie visqueuse $\hat{\sigma}'$ du tenseur des contraintes, donnée par (3.26), nous remplacerons n par $n_0 \equiv (0, 0, 1)$ étant donné que dans l'approximation

envisagée les amplitudes des différents mouvements sont petites. Ceci permet aussi de faire partout les substitutions suivantes :

$$\frac{d}{dt} \approx \frac{\partial}{\partial t} = i\omega$$

$$\partial_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i} = i q_i.$$

Avec les approximations précédentes, le système d'équations hydrodynamiques (3.38) peut s'écrire comme suit :

$$(3.48) \quad \begin{cases} q_i v_i = 0 \\ \omega \rho v_i = -q_i \dot{p} + q_j \sigma'_{ji} \\ \gamma_1 N_i + \gamma_2 A_{is} = h_i \quad (i=1, 2). \end{cases}$$

Dans l'équation du mouvement du directeur, nous avons négligé le terme d'inertie pour les raisons déjà invoquées au paragraphe précédent. Le tenseur visqueux des contraintes (3.26) a la structure suivante :

$$(3.49) \quad \sigma'_{ji} = \begin{bmatrix} \alpha_4 A_{11} & \alpha_4 A_{12} & \alpha_3 N_1 + (\alpha_4 + \alpha_6) A_{1s} \\ \alpha_4 A_{21} & \alpha_4 A_{22} & \alpha_3 N_2 + (\alpha_4 + \alpha_6) A_{2s} \\ \alpha_2 N_1 + (\alpha_4 + \alpha_5) A_{s1} & \alpha_2 N_2 + (\alpha_4 + \alpha_5) A_{s2} & (\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) A_{ss} \end{bmatrix}.$$

De la partie symétrique du tenseur des gradients de vitesse (3.24) seul interviennent dans (3.48) les composantes suivantes (rappel : $q_2 = 0$) :

$$(3.50) \quad \begin{cases} A_{11} = i q_1 v_1 = i q_s v_s \\ A_{12} = A_{21} = (1/2) i q_1 v_2 \\ A_{1s} = A_{s1} = (1/2) i (q_1 v_s + q_s v_1) = (1/2) q_1 i v_s (q_1^2 - q_s^2) \\ A_{2s} = A_{s2} = (1/2) i q_s v_2 \\ A_{ss} = i q_s v_s. \end{cases}$$

Dans la première et la troisième des formules précédentes nous avons utilisé la condition d'incompressibilité (3.48)₁ écrite sous la forme :

$$(3.51) \quad q_1 v_1 + q_s v_s = 0.$$

Les composantes de la vitesse de variation de n par rapport au fluide environnant, (3. 25), sont données par :

$$(3. 52) \quad \begin{cases} N_1 = i \omega n_1 + i (q^2/2 q_1) v_z \\ N_2 = i \omega n_2 - i (q_z/2) v_2. \end{cases}$$

Le champ local h_i est maintenant la seule variable qu'il nous reste à expliciter, dans le système des équations hydrodynamiques (3. 48). En accord avec (3. 41), il résulte immédiatement de l'expression (3. 47) :

$$(3. 53) \quad h_i = - (k_{33} q_z^2 + k_{ii} q_1^2 + \chi_a H_0^2) n_i = - K_i(q) n_i.$$

Ayant linéarisé et simplifié les équations du mouvement nous sommes maintenant en mesure de définir la fonction réponse linéaire ou susceptibilité généralisée du cristal liquide nématique.

D'après Landau [28] (voir aussi [29]), nous devons chercher une perturbation extérieure $h^e(r, t)$ conduisant à l'apparition dans l'hamiltonien du corps d'un terme de la forme :

$$- \int n(r) \cdot h^e(r, t) dr.$$

Les formules (3. 47) et (3. 53) montrent clairement que la perturbation h^e vient alors s'ajouter au champ local défini par (3. 53). En présence de la perturbation, l'équation (3. 48)₃ du mouvement du directeur devient :

$$(3. 54) \quad \gamma_1 N_i + \gamma_2 A_{is} = h_i + h_i^e.$$

Si la perturbation est monochromatique, nous pouvons écrire [28] :

$$(3. 55) \quad n_i = \chi_i(q, \omega) h_i^e$$

étant donné que les n_i ne sont pas couplés dans (3. 47). La fonction $\chi_i(q, \omega)$ est la *susceptibilité généralisée* qui nous intéresse. Pour en avoir l'expression mathématique, il suffit maintenant de calculer n_i en fonction de h_i^e par l'intermédiaire des équations du mouvement (3. 48)_{1,2} et (3. 54).

Les deux premières équations (3. 48) donnent, après multiplication de la deuxième par q_i et sommation sur i :

$$\dot{p} = q^{-2} q_k q_j \sigma'_{jk}$$

et alors :

$$(3.56) \quad \omega \rho v_i = q^{-2} q_i (q_k q_j \sigma'_{jk}) + q_j \sigma'_{ji}.$$

En substituant dans cette équation les valeurs de σ'_{ji} données par (3.49), on obtient :

$$(3.57) \quad \begin{cases} v_2 [\rho \omega - i P_1(q)] = i \omega Q_1(q) n_1 \\ v_s [\rho \omega - i P_2(q)] = i \omega Q_2(q) n_2 \end{cases}$$

avec les notations suivantes :

$$(3.58) \quad \begin{cases} P_1(q) = \eta_2 q_s^2 + \eta_1 q_1^2 + \alpha_1 (q_1 q_s q^{-1})^2 \\ \quad \quad \quad \simeq \eta_2 q_s^2 + \eta_1 q_1^2 \\ P_2(q) = \eta_3 q_1^2 + \eta_2 q_s^2 \\ Q_1(q) = q_1 q^{-2} (\alpha_3 q_1^2 - \alpha_2 q_s^2) \\ Q_2(q) = \alpha_2 q_s \end{cases}$$

où les η_i sont les viscosités apparentes de Miesowicz (3.44).

En substituant (3.50) et (3.53) dans (3.54), on obtient :

$$(3.59) \quad \begin{cases} v_2 [i C_2(q)] + [i \omega \gamma_1 + K_2(q)] n_2 = h_2^e \\ v_s [i C_1(q)] + [i \omega \gamma_1 + K_1(q)] n_1 = h_1^e \end{cases}$$

avec les nouvelles notations :

$$(3.60) \quad \begin{cases} C_1(q) = (q/q_1)^2 Q_1(q) \\ C_2(q) = Q_2(q) \\ K_i(q) = [\text{cf. équation (3.53)}]. \end{cases}$$

Après élimination des vitesses entre (3.57) et (3.59) nous arrivons finalement à l'équation suivante :

$$(3.61) \quad n_i = \left\{ \frac{\rho \omega - i P_i(q)}{[\rho \omega - i P_i(q)] [i \omega \gamma_1 + K_i(q)] - \omega C_i(q) Q_i(q)} \right\} h_i^e.$$

D'après (3.55) le facteur entre accolades dans (3.61) est la susceptibilité généralisée $\chi_i(q, \omega)$ que nous cherchions.

Les pôles de $\chi_i(q, \omega)$ donnent les fréquences propres des modes de fluctuation. Dans la limite des champs faibles [21] et

avec $K \rho \ll \eta^2$ (dans ce travail, ce sera toujours le cas), où K et η sont les ordres de grandeur des k_{ii} et α_i , respectivement, on obtient [21] deux modes, pour un vecteur d'onde et une polarisation donnés, dont l'un est très rapide (R) par rapport à l'autre (L):

$$(3.62) \quad \begin{cases} \omega_{iL} = i \frac{K_i(\mathbf{q})}{\gamma_1 - \beta_i(\psi)} \equiv i u_{iL} \\ \omega_{iR} = i \frac{P_i(\mathbf{q})}{\rho \gamma_1} [\gamma_1 - \beta_i(\psi)] \equiv i u_{iR} \end{cases}$$

où

$$(3.63) \quad \beta_i(\psi) = C_i(\mathbf{q}) Q_i(\mathbf{q}) / P_i(\mathbf{q})$$

est fonction de l'angle ψ entre \mathbf{q} et $n_0 \equiv \vec{o z}$ mais ne dépend pas de $|\mathbf{q}|$. On peut aussi écrire, d'après (3.53):

$$(3.64) \quad \begin{cases} K_i(\mathbf{q}) = K_i(\psi) q^2 + \chi_a H_0^2 \\ K_i(\psi) = k_{ii} + (k_{33} - k_{ii}) \cos^2 \psi. \end{cases}$$

Cette manière d'écrire les formules présente un grand intérêt pour la théorie de la relaxation magnétique nucléaire qu'on établira au cours du Chapitre IV.

Les deux modes sont, dans cette approximation, purement dissipatifs (apériodiques).

Le théorème de fluctuation-dissipation [30, 31] fournit la relation suivante:

$$(3.65) \quad I_i(\mathbf{q}, \omega) = - \frac{2 k_B T}{\omega} \chi_i''(\mathbf{q}, \omega)$$

entre la partie imaginaire $\chi_i''(\mathbf{q}, \omega)$ de la susceptibilité ($\chi_i = \chi_i' + i \chi_i''$) et la densité spectrale $I_i(\mathbf{q}, \omega)$ des fluctuations d'orientation de $n(\mathbf{r}, t)$ définie par:

$$(3.66) \quad I_i(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle n_i(-\mathbf{q}, 0) n_i(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t}.$$

En tenant compte de (3.62) nous trouvons:

$$(3.67) \quad \chi_i''(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\omega}{\rho \gamma_1 (u_{iR} - u_{iL})} \left[\frac{\rho u_{iL} - P_i(\mathbf{q})}{\omega^2 + u_{iL}^2} - \frac{\rho u_{iR} - P_i(\mathbf{q})}{\omega^2 + u_{iR}^2} \right]$$

Dans l'approximation $K\rho \ll \gamma^2$ nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} u_{iR} - u_{iL} &\approx u_{iR} \\ \rho u_{iL} - P_i(\mathbf{q}) &\approx -P_i(\mathbf{q}) \\ \rho u_{iR} - P_i(\mathbf{q}) &\approx -C_i(\mathbf{q}) Q_i(\mathbf{q})/\gamma_1. \end{aligned}$$

D'autre part, la surface totale (dissipation) associée à la deuxième lorentzienne dans (3.67) est négligeable devant la surface définie par la première. Le rapport entre les deux est de l'ordre de $K\rho/\gamma^2$. Nous pouvons donc la négliger et écrire la densité spectrale (3.65) sous la forme [21]:

$$(3.68) \quad I_i(\mathbf{q}, \omega) \approx \frac{k_B T}{K_i(\mathbf{q})} \frac{2u_{iL}}{\omega^2 + u_{iL}^2}.$$

Ce résultat est fondamental. Nous verrons dans les chapitres suivants que la vitesse de relaxation magnétique nucléaire, en phase nématique, d'une paire de protons situés sur l'axe d'une molécule est largement déterminée [33] par les fluctuations (de grande longueur d'onde) qui sont responsables de la densité spectrale (3.68). La diffusion quasi-élastique (Rayleigh) de la lumière est aussi contrôlée [21, 34] par ces fluctuations.

Avant d'achever ce paragraphe, il convient de faire les remarques suivantes. La transformée de Fourier de $I_i(\mathbf{q}, \omega)$ donne :

$$(3.69) \quad \langle n_i(-\mathbf{q}, 0) n_i(\mathbf{q}, t) \rangle = \frac{k_B T}{K_i(\mathbf{q})} \exp(-u_{iL}|t|)$$

d'où, pour $t=0$,

$$(3.70) \quad \langle |n_i(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_i(\mathbf{q})} = \frac{k_B T}{K(q^2 + \xi^{-2})}.$$

Dans (3.70) nous avons fait $K(\psi) \equiv K$ et $K\xi^{-2} = \chi_a H_0^2$. Une nouvelle transformation donne :

$$\begin{aligned} \langle n_i(r_1) n_i(r_2) \rangle &= (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{q} \langle |n_i(\mathbf{q})|^2 \rangle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ (3.71) \quad &= \frac{k_B T}{4\pi r} \exp(-r/\xi) \end{aligned}$$

où $r = r_1 - r_2$, $r \equiv |r|$ et ξ est la longueur de cohérence magnétique, déjà introduite au paragraphe 3.2., formule (3.6). On aurait pu [23] obtenir (3.70) tout simplement en appliquant à (3.47) le théorème d'équipartition de l'énergie. Une expression équivalente peut être déduite aussi dans le cadre d'une théorie statistique moléculaire de champ moyen [35]. L'approximation du champ moyen équivaut à admettre que les fluctuations thermiques peuvent être traitées dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. L'expression (3.71) montre qu'en absence de champ extérieur la corrélation décroît très lentement, avec $1/r$, ce qui ne permet pas de définir une longueur caractéristique (intrinsèque).

Les effets flexoélectriques, déjà mentionnés au paragraphe 3.2 à propos des déformations hydrostatiques, doivent aussi être pris en considération [36, 37]. Leur intervention dans les équations hydrodynamiques peut s'explicitier à travers le terme $K_i(q)$ défini par (3.53). Seul le mode «1» est modifié. A la place de (3.53) on obtient :

$$K_1(q) = k_{33} q_s^2 + k_{11} q_1^2 + \chi_a H_0^2 + \frac{4\pi [(e_{11} + e_{33}) q_s q_1]^2}{\varepsilon_{11} q_s^2 + \varepsilon_1 q_1^2}$$

où les e_{ii} sont les coefficients flexoélectriques de Meyer [11]. Les plus récentes estimations [38, 39] des coefficients flexoélectriques montrent pourtant que pour les matériaux courants l'énergie associée au dernier terme de l'expression précédente est complètement négligeable par rapport à l'énergie élastique. Nous pouvons négliger la flexoélectricité dans toutes les expériences discutées dans ce mémoire.

REFERENCES

- [1] (a) L. D. LANDAU, *Phys. Z. Sowjet*, **11** (1937), 545.
 (b) L. D. LANDAU, E. M. LIFCHITZ, *Physique statistique*, § 129 (Ed. Mir, Moscou, 1967).
- [2] S. GOSHEN, D. MUKAMEL, S. SHTRIKMAN, *Solid State Communic.*, **9** (1971), 649.
- [3] F. C. FRANK, *Discuss. Faraday Soc.*, **25** (1958), 19.
- [4] T. C. LUBENSKY, *Phys. Rev.*, **A2** (1970), 2497.
- [5] P. G. DE GENNES, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [6] W. MAIER, A. SAUPE, *Z. Naturforsch.*, **14a** (1959), 882; **15a** (1960), 287.
- [7] A. SAUPE, *Z. Naturforsch.*, **15a** (1960), 810 et 815.
- [8] S. CHANDRASEKHAR, N. V. MADHUSUDANA, K. SHUBHA, *Acta Cryst.*, **A28** (1971), 28.
- [9] A. SAUPE, W. MAIER, *Z. Naturforsch.*, **16a** (1961), 816.
- [10] J. NEHRING, A. SAUPE, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971), 337.
- [11] R. B. MEYER, *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969), 918.
- [12] Le terme flexoélectricité a été proposé par De Gennes en substitution de piezoélectricité en raison du fait que la pression n'a pas d'influence sur le directeur n dans un nématique.
- [13] C. W. OSEEN, *Trans. Faraday Soc.*, **29** (1933), 883.
- [14] J. L. ERICKSEN, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **9** (1962), 371.
- [15] F. M. LESLIE, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **28** (1968), 265.
- [16] Voir par exemple: L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Mécanique des fluides*. (Ed. Mir, Moscou, 1971).
- [17] J. L. ERICKSEN, *Trans. Soc. Rheol.*, **5** (1961), 23.
- [18] Réf. 16, § 15.
- [19] O. PARODI, *J. Physique*, **31** (1970), 581.
- [20] J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Ch. V., § 7 (Oxford, 1946).
 C. TRUESDELL, R. TOUPIN, *The Classical Field Theories*, dans: Flügges's Handbuch der Physik, Bd III/1, § 205 (Springer-Verlag, Berlin, 1960).
 L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Théorie de l'élasticité*, § 2 (Ed. Mir., Moscou, 1967).
- [21] ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 816.
- [22] J. L. ERICKSEN, *Phys. Fluids*, **9** (1966), 1205.
- [23] P. G. DE GENNES, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **7** (1969), 325.
- [24] M. MIESOWICZ, *Nature*, **158** (1946), 27.
- [25] ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13** (1971), 187.
- [26] W. HELFRICH, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 4092.
- [27] J. PROST, H. GASPAROUX, *Phys. Lett.*, **36A** (1971), 245.
- [28] Réf. 1b, § 125.
- [29] R. KUBO, *J. Phys. Soc. Japan*, **12** (1957), 570.
- [30] H. B. CALLEN, T. A. WELTON, *Phys. Rev.*, **83** (1951), 34
- [31] Réf. 1b, § 126.

- [32] H. NIQUIST, *Phys. Rev.*, **32** (1928), 110.
- [33] A. F. MARTINS, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 289.
- [34] ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969), 1361.
- [35] K. K. KOBAYASHI, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13** (1971), 137.
- [36] ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, dans *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, p. 195 (Plenum Press, N. Y., 1970).
- [37] C. FAN, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13** (1971), 9.
- [38] W. HELFRICH, *Z. Naturforsch.*, **26a** (1971), 833.
- [39] D. SCHMIDT, M. SCHADT, W. HELFRICH, *Z. Naturforsch.*, **27a** (1972), 277.
- [40] S. CHANDRASEKHAR, N. V. MADHUSUDANA, *Molec. Cryst. Liquid Cryst.*, **10** (1971), 151.

CHAPITRE IV

RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES NEMATIQUES

4.1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire et la relaxation sont parmi les moyens les plus efficaces d'étude des mouvements moléculaires dans les liquides. Nous verrons par la suite que l'on peut s'en servir en particulier pour tester la théorie des fluctuations thermiques de grande longueur d'onde dans les cristaux liquides nématiques. Cette théorie, dont les résultats fondamentaux ont été présentés au paragraphe 3.5, rend compte des mouvements moléculaires collectifs. La relaxation magnétique nucléaire nous donne en plus des informations sur certains mouvements des molécules individualisées, et aussi sur des mouvements intramoléculaires.

La théorie fondamentale des phénomènes de résonance magnétique nucléaire et de relaxation est actuellement assez bien connue. Elle se trouve clairement exposée à différents niveaux dans plusieurs monographies (cf. par ex. [1-3]). Nous nous limiterons à rappeler quelques formules dont nous ferons l'application concrète à notre problème.

4.2. L'interaction fondamentale

L'expérience montre que le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un liquide isotrope couvre en général une petite gamme de fréquences, la séparation entre les différentes raies observables étant due aux déplacements chimiques et aux cou-

plages indirects entre spins. Le couplage dipolaire (direct) dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ. Sa valeur moyenne pendant le temps d'interaction est nulle à cause de la rotation isotropique rapide (par rapport à la fréquence de Larmor du noyau observé, le proton par ex.) de la molécule. Ce mouvement Brownien n'existant pas dans les solides, le couplage dipolaire entre spins se manifeste alors par un fort élargissement du spectre de résonance. Dans le cas du *p*-azoxyanisole, par exemple, le spectre observable en phase solide couvre une gamme de fréquences de l'ordre de 200 fois celle du spectre obtenu en phase isotrope [4] (pour $H_0 \approx 10\text{kGauss}$).

Dans la phase nématique, le spectre couvre toujours une gamme de fréquences assez grande, de l'ordre de 100 fois celle de la phase isotrope, mais présente une structure fine importante. Cette structure fine apparaît grâce [5] à l'élimination de la partie intermoléculaire du couplage dipolaire entre spins à la suite du mouvement relatif de translation des molécules (diffusion). Comme les molécules du liquide nématique sont en moyenne orientées selon la direction du champ magnétique, le couplage dipolaire intramoléculaire moyen reste important dans cette phase. L'étendue du spectre est due à ce couplage et sa valeur par rapport à la phase isotrope montre bien que l'interaction dipolaire intramoléculaire fournit le terme fondamental de l'hamiltonien de spin (après l'interaction de Zeeman, bien entendu). Dans un système à n protons il y a 2^n niveaux d'énergie. Dans la phase isotrope, la plupart des transitions sont dégénérées. Dans la phase nématique le couplage dipolaire lève dans une large mesure ces dégénérescences. Le spectre des cristaux liquides contient, en général, dans la phase nématique un nombre de raies beaucoup plus grand que celui qu'on observe en phase isotrope. Les spins équivalents en phase isotrope ne le sont pas, en général, dans la phase nématique. La définition générale d'équivalence magnétique entre spins nucléaires est discutée dans les références [6].

Dans ces conditions, nous écrivons l'hamiltonien de spin (protons) comme suit :

$$(4.1) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_D$$

où \mathcal{H}'_0 contient le terme de Zeeman (déplacement chimique inclu) et le couplage indirect spin-spin. Ce terme diffère de \mathcal{H}_0 relatif

à la phase isotrope, en particulier parce que en phase nématique le déplacement chimique est anisotrope. Il y a aussi une petite contribution anisotrope au couplage indirect spin-spin. En tous cas, $\mathcal{H}'_0 \approx \mathcal{H}_0$ et dorénavant nous négligerons cette différence. Nous considérerons aussi uniquement le cas des protons (spin $I=1/2$).

Prenons le cas de deux protons (α, β) situés sur une même molécule et séparés d'une distance r constante. Supposons qu'ils ne sont couplés qu'entre eux. L'analyse de cette situation va nous fournir l'essentiel des résultats dont nous avons besoin pour interpréter les différents cas concrets. Ceux-ci feront l'objet du chapitre suivant, où nous tiendrons compte de l'écart de la situation réelle par rapport à ce système simple.

L'Hamiltonien \mathcal{H}_0 est bien connu :

$$(4.2) \quad \mathcal{H}_0 = -\gamma_H \hbar H_0 (I_\alpha^z + I_\beta^z) + J I_\alpha^z I_\beta^z.$$

Il fournit quatre niveaux d'énergie, dont un singulet (inobservable) et un triplet de niveaux également séparés de $\Delta E = \gamma_H \hbar H_0$. L'état singulet est anti-symétrique; il est donc une constante du mouvement parce que l'hamiltonien est symétrique dans les deux spins. Les transitions entre singulet et triplet ne sont pas permises. Le spectre de \mathcal{H}_0 est donc composé d'une seule raie à la fréquence $\omega_0 = \gamma_H H_0$.

La partie dipolaire de l'hamiltonien peut s'écrire :

$$(4.3) \quad \mathcal{H}_D = \gamma_H^2 \hbar^2 [r^{-5} (I^\alpha \cdot I^\beta) - 3 r^{-5} (I^\alpha \cdot r) (I^\beta \cdot r)] = \\ = \gamma_H^2 \hbar^2 I_i^\alpha D_{ij} I_j^\beta$$

où :

$$(4.4) \quad D_{ij} = r^{-5} (r^2 \delta_{ij} - 3 x_i x_j).$$

Le calcul des éléments de matrice et de la vitesse de relaxation est plus facile à réaliser si l'on utilise une base sphérique et les opérateurs

$$I_\pm = I_x \pm i I_y$$

au lieu de la base cartésienne et des composantes $I_{x,y}$. En formant d'abord les composantes irréductibles de \hat{D} et en passant

ensuite aux coordonnées sphériques, on arrive facilement à la formule suivante :

$$(4.5) \quad \mathcal{H}_D = \hbar \omega_D \sum_m (-1)^m Y_{2,m} T_{2,-m}$$

où $\omega_D = \gamma_H^2 \hbar / r^3$, les $Y_{2,m}$ sont les harmoniques sphériques normalisées (variables aléatoires classiques fonction de la position relative des deux spins) et les $T_{2,m}$ sont des opérateurs agissant uniquement sur les spins :

$$(4.6) \quad \begin{cases} T_{2,0} = -4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \left[I_s^\alpha I_s^\beta - \frac{1}{4} (I_+^\alpha I_-^\beta + I_-^\alpha I_+^\beta) \right] \\ T_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{6\pi}{5}} (I_\pm^\alpha I_s^\beta + I_s^\alpha I_\pm^\beta) \\ T_{2,\pm 2} = -\sqrt{\frac{6\pi}{5}} I_\pm^\alpha I_\pm^\beta. \end{cases}$$

L'effet de \mathcal{H}_D sur l'hamiltonien initial \mathcal{H}_0 est de lever la dégénérescence des deux transitions possibles. En effet, \mathcal{H}_D étant petit devant \mathcal{H}_0 , on peut recalculer les niveaux d'énergie par la méthode de perturbation habituelle (cf. Réf. 1 page 32 ou Réf. 3, page 220). Le spectre sera alors composé de deux raies, de fréquences de résonance données par :

$$(4.7) \quad \omega_{1,2} = \omega_0 \pm \frac{3\gamma_H^2 \hbar}{2r^3} \cdot \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

au lieu d'une seule raie à la fréquence $\omega_0 = \gamma_H H_0$. Le diagramme des niveaux d'énergie est donné sur la figure 4.1 pour les deux phases (seul le triplet est représenté).

Il convient de remarquer que l'angle θ de l'axe reliant les deux protons avec le champ magnétique est une fonction aléatoire du temps du fait que la molécule exécute des mouvements de réorientation autour de la direction préférée. L'introduction dans (4.7) de la moyenne thermodynamique $\langle \dots \rangle$ est valable uniquement si le mouvement de réorientation est suffisamment rapide. En fait, il doit vérifier la relation :

$$(4.8) \quad 1/\tau \gg \gamma_H^2 \hbar / r^3 = \omega_D$$

où τ est le temps caractéristique de la réorientation [3, 7]. Cette condition est souvent vérifiée dans la pratique. L'expression (4.7) montre que la résonance magnétique nucléaire est alors un moyen direct de mesure du degré d'ordre S (cf. paragraphe 3.3). Dans la pratique, la situation est généralement beaucoup plus complexe,

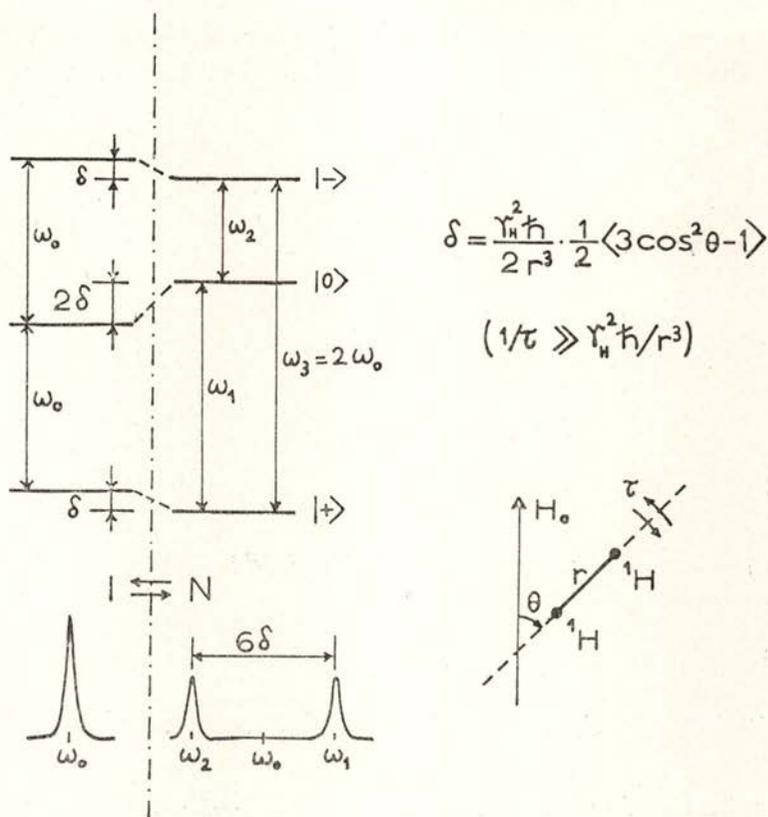


Fig. 4.1 — Niveaux d'énergie (triplet) et spectres d'un système à deux protons en phase nématique (N) et isotrope (I).

en particulier parce que les molécules des cristaux liquides portent un trop grand nombre de protons, ce qui rend le spectre difficilement analysable [5]. Mais le recours à la deutériation sélective, par exemple [8], permet de retrouver les bonnes conditions de mesure. Nous ne nous étendons plus sur ce problème qui est secondaire pour ce qui constitue l'objectif de ce mémoire.

4.3. Relaxation spin-réseau par interaction dipolaire intramoléculaire

4.3.1. Remarques sur le formalisme de base

Reprenons le système à deux spins sur une même molécule, dont l'hamiltonien \mathcal{H} est donné par (4.1). Les spins sont couplés avec le réseau par l'intermédiaire du terme \mathcal{H}_D de l'hamiltonien, écrit en (4.5), où les $Y_{2,m}$ sont des fonctions aléatoires du temps à cause de l'agitation thermique des molécules.

La vitesse de relaxation spin-réseau, en *phase isotrope* est donnée par [9]:

$$(4.9) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{5} \omega_D^2 I(I+1) [J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)]$$

où $\omega_D = \gamma_H^2 \hbar / r^3$ et les $J_m(\omega)$ sont des densités spectrales définies par:

$$(4.10) \quad J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t) e^{-i\omega t} dt$$

avec

$$(4.11) \quad G_m(t) = \langle Y_{2,m}^*(\Omega, 0) Y_{2,m}(\Omega, t) \rangle.$$

Dans la fonction de corrélation (4.11) $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble sur la probabilité de distribution de la fonction aléatoire $Y_{2,m}(\Omega, t)$; $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$ représente les coordonnées sphériques de l'axe inter-protons dans le référentiel du laboratoire où sont quantifiés les spins.

Dans la *phase nématique*, il faut d'abord remarquer que seules les fluctuations de \mathcal{H}_D , formule (4.5), par rapport à sa moyenne, contribuent à la relaxation. Par conséquent, au lieu de (4.11), nous devons considérer:

$$(4.12) \quad g_m(t) = \langle y_{2,m}^*(\Omega, 0) y_{2,m}(\Omega, t) \rangle$$

où

$$(4.13) \quad y_{2,m}(\Omega) = Y_{2,m}(\Omega) - \langle Y_{2,m}(\Omega) \rangle.$$

D'autre part, le premier terme de (4.9) est manifestement incorrect puisque maintenant l'hamiltonien statique total n'a pas de niveaux dont les énergies diffèrent de $\hbar \omega_0$ (cf. figure 4.1). Il est facile de voir que la modification à apporter à (4.9) consiste dans la substitution suivante :

$$(4.14) \quad J_1(\omega_0) \rightarrow \frac{1}{2} [J_1(\omega_1) + J_1(\omega_2)]$$

où $\omega_{1,2}$ sont les fréquences données par (4.7). Cette correction, qui semble assez évidente, peut être trouvée en répétant le calcul [9] qui mène à (4.9) avec les modifications qui découlent de l'analyse du paragraphe précédent.

L'expression (4.9) reste quand même une bonne formule pratique parce que les densités spectrales $J_1(\omega_1)$ et $J_1(\omega_2)$ diffèrent de très peu dans des conditions expérimentales courantes (nous oublierons dorénavant cette correction). Théoriquement pourtant, elle n'a pas de sens et il est curieux de constater que ceci n'a pas été remarqué dans les publications faites jusqu'à présent sur la relaxation dans les cristaux liquides.

4.3.2. Influence des fluctuations thermiques de grande longueur d'onde sur la relaxation nucléaire

Nous avons vu au chapitre précédent que les molécules dans un liquide nématique sont en moyenne orientées suivant une direction $n(r, t)$, laquelle fluctue dans le temps. Quand l'échantillon est placé dans un champ magnétique assez fort, la direction moyenne de n devient uniforme et coïncide avec celle du champ. Dans la pratique, on obtient en général un «monocristal» liquide avec des champs supérieurs à 1—2 kGauss, ce qui est le plus souvent le cas en résonance magnétique.

Les fluctuations de n dans le temps représentent des modes collectifs de réorientation des molécules. Elles peuvent donc constituer un mécanisme efficace de relaxation par interaction dipolaire intramoléculaire si le spectre de ces mouvements contient des fréquences voisines de la fréquence de Larmor des spins

observés. C'est-à-dire, d'après la formule (3.62) du chapitre précédent, nous devons avoir :

$$(4.15) \quad \frac{K_i(q)}{\gamma_1 - \beta_i(\psi)} = \frac{K_i(\psi) q^2 + \chi_a H_0^2}{\gamma(\psi)} \approx \omega_0$$

d'où, en remarquant que $\omega_0 = \gamma_H H_0$,

$$\frac{K q^2}{\gamma} \approx \omega_0.$$

Nous voyons que l'énergie magnétique est toujours négligeable devant l'énergie élastique, dans les expériences considérées dans ce travail.

La théorie du chapitre précédent n'est valable que si $qa \ll 1$, où a est la dimension de la molécule. Avec $a \approx 10^{-7}$ cm, $K \approx 10^{-6}$ dyne, $\gamma \approx 10^{-2}$ poise, ce qui correspond au *p*-azoxyanisol (PAA), et $\omega_0 \approx 10^7 - 10^8$ s⁻¹ nous trouvons $qa \approx 10^{-2} - 10^{-1}$. Dans ces conditions, les fluctuations collectives sont observables en relaxation magnétique nucléaire.

Le problème n'est pourtant pas résolu. Les fonctions de corrélation (4.12) qui interviennent dans l'expression (4.9) de la vitesse de relaxation concernent le mouvement de chaque particule prise individuellement. Chaque molécule participe (entraînée) dans les fluctuations collectives, mais en plus elle diffuse, exécute des mouvements localisés de réorientation et possède des mouvements internes. Reste à savoir si les effets des fluctuations de grande longueur d'onde sur la vitesse de relaxation nucléaire peuvent être distingués, ou séparés, des contributions de tous les autres mouvements. Pour répondre à ce problème, il convient d'analyser d'abord l'effet des fluctuations collectives séparément.

Supposons que chaque molécule est, à tout instant, *rigoureusement alignée* suivant le directeur $n(r, t)$ et considérons deux protons situés sur son axe. Négligeons les interactions intermoléculaires entre spins. Les fluctuations de n sont petites et dans l'approximation linéaire considérée au paragraphe 3.5, nous pouvons écrire :

$$\cos \theta \approx 1$$

où $\theta(t)$ est l'angle du directeur avec le champ magnétique, à

l'instant t ; c'est aussi, dans le modèle présent, l'angle de l'axe inter-protons avec le champ. Alors:

$$(4.16) \quad \begin{cases} Y_{2,1} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} (n_x + i n_y) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} n_+ \\ \langle Y_{2,1} \rangle = \langle Y_{2,2} \rangle = 0 \\ Y_{2,2} = 0 (n_i^2) \end{cases}$$

$Y_{2,2}$ est négligeable devant $Y_{2,1}$. D'après (4.16) les fonctions de corrélation (4.12) intervenant dans (4.9) s'écrivent

$$(4.17) \quad \begin{cases} g_1(t) = \frac{15}{8\pi} \langle n_-(0) n_+(t) \rangle \\ g_2(t) = \text{négligeable} \end{cases}$$

En revenant au chapitre précédent, nous voyons que:

$$(4.18) \quad g_i(t) = \frac{15}{4\pi} (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{q} g_i(\mathbf{q}, t)$$

où $g_i(\mathbf{q}, t)$ est donnée par (3.69). Le calcul du temps de relaxation spin-réseau est maintenant immédiat. En négligeant dans $K_i(\mathbf{q})$ le terme $\chi_a H_0^2$ par rapport à $K q^2$, en accord avec (4.15), nous trouvons:

$$(4.19) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi} \omega_D^2 I(I+1) \frac{k_B T}{K} \left(\frac{K}{\gamma} \omega_0 \right)^{-1/2}$$

Cette expression montre que la contribution des fluctuations de grande longueur d'onde à la vitesse de relaxation spin-réseau peut être fort bien distinguée par le comportement de $1/T_1$ en fonction de la fréquence. Cette dépendance en $1/\sqrt{\omega}$ a été mise en évidence par Pincus [10]. Elle est très différente de ce qui est courant pour les liquides isotropes, où les densités spectrales sont de la forme:

$$(4.20) \quad J(\omega_0) \sim \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2).$$

Dans ce dernier cas, nous avons aussi couramment (liquides pas trop visqueux) $\omega_0 \tau_c \ll 1$ et alors $1/T_1$ ne dépend même pas de la fréquence.

Nous pouvons aussi espérer que les mouvements moléculaires locaux (non collectifs) qui n'ont pas été inclus dans le calcul de (4.19) contribueront à la relaxation avec des spectres de la forme (4.20). Par conséquent, la loi

$$1/T_1 \propto 1/\sqrt{\omega_0}$$

ne doit pas être gênée par ces mouvements. Par contre, il est bien évident que la dépendance de $1/T_1$ en fonction de la température doit s'écarter de façon appréciable de la forme donnée par (4.19). D'une part, le spectre des mouvements locaux dépend de la température par l'intermédiaire de τ_c . D'autre part, la perfection admise de l'alignement moléculaire avec le directeur n'existe pas, le degré d'ordre dépend aussi de la température.

Un calcul de la vitesse de relaxation spin-réseau en tenant compte de tous ces facteurs, est fait dans le paragraphe suivant.

4.3.3. Calcul complet de la vitesse de relaxation spin-réseau par interaction dipolaire intramoléculaire.

Soit à nouveau le système de deux spins (protons), séparés d'une distance r fixe, sur une molécule. Supposons que l'axe r entre les protons forme un angle Φ constant avec l'axe majeur de la molécule et qu'il tourne rapidement autour de celui-ci. Ce mouvement peut être interprété soit comme une rotation interne à la molécule, soit comme la rotation de la molécule en entier autour de son grand axe, soit encore comme une combinaison des deux. Supposons aussi que la molécule exécute des mouvements de réorientation par rapport au directeur, pendant que celui-ci fluctue par rapport à la direction du champ magnétique. Cette dernière fluctuation, rappelons-le, est un phénomène collectif qui concerne toutes les molécules associées à un «point» (cf. § 3.2) du fluide. La molécule subit aussi des mouvements de diffusion translationnelle. Les fluctuations du directeur sont plus lentes que les réorientations de la molécule par rapport à lui.

Dans l'expression (4.12), les fonctions aléatoires $Y_{2,m}(\Omega)$ expriment la position de l'axe inter-protons dans le référentiel du

laboratoire. Etant donné le mouvement de la molécule par rapport au directeur, il est intéressant d'exprimer d'abord les fonctions aléatoires dans un référentiel lié à celui-ci. On transforme ensuite dans le référentiel du laboratoire où sont quantifiés les spins.

Les $Y_{2,m}$, aussi bien que les $T_{2,m}$ dans (4.5), sont des opérateurs tensoriels irréductibles (d'ordre 2) [11]. Ils se transforment dans une rotation du système de coordonnées suivant la loi:

$$(4.21) \quad Y_{2m}(\Omega') = \sum_{m'} D_{m'm}^{(2)}(\alpha \beta \gamma) Y_{2,m'}(\Omega)$$

où $D_{m'm}^{(2)}(\alpha \beta \gamma)$ est une matrice unitaire d'ordre $j=2$ définie par:

$$(4.22) \quad D_{m'm}^{(j)}(\alpha \beta \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m'm}^{(j)}(\beta) e^{-im\gamma}$$

avec:

$$(4.23) \quad d_{m'm}^{(j)}(\beta) = [(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2} \\ \times \sum_s (-1)^s [(j+m-s)!(j-m'-s)!(s+m'-m)!s!]^{-1} \\ \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2s} \times \left(-\sin \frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2s}.$$

Les $D^{(j)}$ sont connues sous le nom de matrices de rotation de Wigner. (α, β, γ) sont les angles d'Euler spécifiant l'orientation du nouveau repère par rapport à l'ancien. Dans le cas présent, les repères nouveau et ancien sont respectivement fixés au directeur et au laboratoire. Nous suivons la définition des angles d'Euler donnée par Rose [11]: le passage $(x y z) \rightarrow (x' y' z') \rightarrow (x'' y'' z'')$ est fait par les rotations positives R_{α}^{\rightarrow} , R_{β}^{\rightarrow} , R_{γ}^{\rightarrow} , respectivement, soit

$$R(\alpha \beta \gamma) = R_{\alpha''}^{\rightarrow}(\gamma) R_{\beta'}^{\rightarrow}(\beta) R_{\alpha}^{\rightarrow}(\alpha).$$

Les propriétés suivantes des matrices de rotation seront appliquées par la suite:

$$(4.24) \quad \left[\begin{array}{l} D_{mlm}^{(j)}(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{mm'l}^{(j)*}(\alpha\beta\gamma) \\ D_{m0}^{(l)}(\alpha\beta 0) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m}^*(\beta\alpha) \\ \sum_m D_{mm'l}^{(j)*}(\alpha\beta\gamma) D_{mm'l}^{(j)}(\alpha\beta\gamma) = \delta_{mlm'l'} \end{array} \right.$$

Ayant en vue le calcul des fonctions de corrélation (4.12) nous pouvons maintenant écrire :

$$(4.25) \quad Y_{2,m}(\Omega, t) = \sum_{m'} D_{mm'l}^*(\alpha\beta 0, t) Y_{2,m'}(\Omega', t) = \\ = \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_{2,m}(\beta\alpha, t) Y_{2,0}(\Omega', t) + \\ + \sum_{m' \neq 0} D_{mm'l}^*(\alpha\beta 0, t) Y_{2,m'}(\Omega', t)$$

$$(4.26) \quad \langle Y_{2,m}(\Omega, t) \rangle = \sum_{m'} \langle D_{mm'l}^*(\alpha\beta 0, t) \rangle \langle Y_{2,m'}(\Omega', t) \rangle.$$

Dans ces formules, $\Omega'(\theta', \varphi')$ spécifie l'orientation de l'axe inter-protons dans le référentiel lié au directeur. Nous avons laissé tomber l'indice $j=2$ sur les matrices de rotation parce que c'est la seule valeur de j considérée dans ce travail. On pose $\gamma=0$ en tenant compte de la symétrie cylindrique autour du directeur. Le mouvement du directeur dans le référentiel du laboratoire, contenu dans la matrice de rotation, et celui de l'axe protonique dans le référentiel du directeur, sont considérés comme indépendants. En tenant compte de la rotation de l'axe proton-proton autour de l'axe moléculaire, on peut écrire :

$$(4.27) \quad \left[\begin{array}{l} \langle Y_{2,0}(\Omega', t) \rangle = Y_{2,0}(\Phi) S \\ \langle Y_{2,1}(\Omega', t) \rangle = \langle Y_{2,2}(\Omega', t) \rangle = 0 \end{array} \right.$$

où $\Phi = \text{constante}$ est l'angle de l'axe des protons avec l'axe moléculaire et S est le degré d'ordre défini au paragraphe 3.3. Finalement :

$$(4.28) \quad \langle Y_{2,m}(\Omega, t) \rangle = \langle D_{mm'l}^*(\alpha\beta 0, t) \rangle Y_{2,0}(\Phi) S \\ = \langle Y_{2,m}(\beta\alpha, t) \rangle P_2(\cos \Phi) S$$

en tenant compte de (4.24).

Nous considérerons dorénavant le cas où l'échantillon est placé sous un champ magnétique homogène assez fort pour qu'il y ait saturation de l'ordre macroscopique (un champ de 1-2 kGauss suffit dans le cas du PAA). Nous admettons aussi qu'il n'y a pas d'autres champs extérieurs agissant sur l'orientation des molécules. Dans ces conditions, nous pouvons écrire, à partir de (4.28):

$$(4.29) \quad \langle Y_{2,1}(\Omega, t) \rangle = \langle Y_{2,2}(\Omega, t) \rangle = 0$$

et par conséquent, d'après (4.13):

$$(4.30) \quad \begin{cases} y_{2,1}(\Omega, t) = Y_{2,1}(\Omega, t) \\ y_{2,2}(\Omega, t) = Y_{2,2}(\Omega, t). \end{cases}$$

Les considérations que nous venons de faire, ajoutées à ce qui a été dit auparavant, montrent bien que la vitesse de relaxation spin-réseau dans les cristaux liquides nématiques est anisotrope, en ce sens qu'elle dépend de l'angle que fait la direction d'équilibre du directeur avec le champ magnétique qui quantifie les spins. Cet effet a aussi été signalé par Pincus [10].

En tenant compte de (4.25) et (4.30) nous pouvons finalement écrire les fonctions de corrélation (4.12) qui nous intéressent:

$$(4.31) \quad \begin{cases} g_1(t) = \frac{4\pi}{5} \langle Y_{2,1}^*(\beta\alpha, 0) Y_{2,1}(\beta\alpha, t) \rangle \langle Y_{2,0}^*(\Omega', 0) Y_{2,0}(\Omega', t) \rangle + \\ + \sum_{m' \neq 0} \langle D_{1m'}(\alpha\beta 0, 0) D_{1m'}^*(\alpha\beta 0, t) \rangle \langle Y_{2,m'}^*(\Omega', 0) Y_{2,m'}(\Omega', t) \rangle \\ g_2(t) = \sum_{m' \neq 0} \langle D_{2m'}(\alpha\beta 0, 0) D_{2m'}^*(\alpha\beta 0, t) \rangle \langle Y_{2m'}^*(\Omega', 0) Y_{2m'}(\Omega', t) \rangle \end{cases}$$

Dans le premier terme de $g_1(t)$, nous reconnaissons la fonction de corrélation des fluctuations de grande longueur d'onde du directeur. En $g_2(t)$, le terme correspondant faisant intervenir $Y_{2,2}(\beta\alpha)$, n'est pas écrit parce qu'il est négligeable dans le cas des petites fluctuations de n , ainsi que nous l'avons déjà signalé en écrivant les formules (4.16). Les mouvements rapides de réorientation de la molécule par rapport au directeur n sont représentés à la fois en $g_1(t)$ et en $g_2(t)$ par l'intermédiaire des fonctions de corrélation de $Y_{2,m'}(\Omega')$. En écrivant:

$$(4.32) \quad \langle Y_{2m'}^*(\Omega', 0) Y_{2m'}(\Omega', t) \rangle = \langle Y_{2m'}(\Omega', 0) \rangle^2 + k_{m'}(\Omega', t)$$

et en tenant compte de (4.27), on peut mettre $g_1(t)$ et $g_2(t)$ sous la forme abrégée :

$$(4.33) \quad \left[\begin{array}{l} g_1(t) = \frac{15}{8\pi} [P_2(\cos \Phi)]^2 S^2 \langle n_-(o) n_+(t) \rangle + \\ \quad + k_{10}(\Omega, \Omega', t) + \sum_{m' \neq 0} k_{1m'}(\Omega, \Omega', t) \\ g_2(t) = \sum_{m' \neq 0} k_{2m'}(\Omega, \Omega', t) \end{array} \right.$$

Ici, les $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$ sont des produits de fonctions de corrélation. Leur expression analytique est évidente d'après (4.31) et (4.33).

La comparaison des formules (4.33) et (4.17) montre que l'introduction des mouvements moléculaires individuels (par opposition aux mouvements collectifs) a pour effet essentiel de modifier la dépendance des fonctions de corrélation, et donc de $1/T_1$, de la température. Dans le premier terme de $g_1(t)$ apparaît maintenant le degré d'ordre S qui varie considérablement avec la température. Aux termes nouveaux, écrits sous la forme $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$ correspondent des densités spectrales qui varient aussi avec la température. On peut les considérer comme des fonctions de S et d'un temps de corrélation $\tau_c \propto \exp(W/k_B T)$. Ces termes nouveaux n'apportent pas de contribution en fréquence, à condition que tous les temps de corrélation des mouvements non collectifs vérifient la relation $\omega_0 \tau_c \ll 1$. Ceci est très vraisemblable dans le cas des cristaux liquides étudiés par nous, pour lesquels les coefficients de viscosité sont relativement petits (cf. § 3.4).

Avant de calculer les densités spectrales $J_1(\omega_0)$ et $J_2(2\omega_0)$ à partir de (4.33), il convient de remarquer que la diffusion translationnelle des molécules n'a pas encore été considérée explicitement. La nature du processus de diffusion moléculaire dans les cristaux liquides nématiques n'a pas encore été établie d'une façon claire. D'autre part, les différents résultats expérimentaux publiés sont contradictoires (et probablement faux) comme nous le verrons au chapitre suivant. Il est donc assez difficile de prévoir dans quelle mesure la diffusion affectera la vitesse de relaxation spin-réseau que nous essayons de calculer. Pincus [10] et Lubensky [12] négligent les interactions intermoléculaires et considèrent que l'effet du mouvement de diffusion

translationnelle des molécules est de modifier le temps de vie des fluctuations de grande longueur d'onde de la façon suivante:

$$\frac{K q^2}{\gamma} \rightarrow \left(\frac{K}{\gamma} + D \right) q^2$$

ce qui revient à considérer la diffusion du point de vue hydrodynamique et en *toute indépendance* des fluctuations d'orientation. En plus, l'anisotropie de la diffusion est négligée, mais ceci n'est pas très important. Nous reviendrons sur ce problème au chapitre suivant.

Après ces considérations, le calcul de $1/T_1$ peut se faire comme au paragraphe précédent, à partir des formules (4.33). On obtient, au lieu de (4.19):

$$(4.34) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi} \omega_D^2 I(I+1) [P_2(\cos \Phi)]^2 \frac{k_B T S^2}{K} \times \\ \times \left[\left(\frac{K}{\gamma} + D \right) \omega_0 \right]^{-1/2} + \frac{1}{T_1'}.$$

Dans $1/T_1'$ sont réunies les contributions des fonctions de corrélation $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$ dans $g_1(t)$ et $g_2(t)$. La forme exacte de $1/T_1'$ sera discutée au cours du chapitre suivant, à propos des résultats expérimentaux.

Par rapport à (4.19), qui est fondamentalement le résultat de Pincus [10], la formule (4.34) contient, comme modifications importantes, un deuxième terme, $1/T_1'$, et le facteur S^2 dans le premier. Le facteur S^2 a été introduit indépendamment par Doane et Johnson [13] et par Lubensky [12]. Pincus avait déjà reconnu le besoin de tenir compte de l'imperfection de l'ordre mais ne l'avait pas fait correctement [10]. C'est Lubensky [12] qui a le premier reconnu l'importance du terme $1/T_1'$, par une méthode de calcul différente de celle que nous venons de présenter. Ce terme est rejeté par Doane et Johnson [13, 14].

Avant de terminer ce paragraphe, il convient de signaler deux particularités des calculs précédents. D'abord, remarquons que la vitesse de relaxation $1/T_1$ donnée par (4.34) diverge pour $\omega_0 \rightarrow 0$, ce qui ne peut pas correspondre à la réalité physique. Nous ne nous arrêterons pas sur la nature de cette divergence qui est liée au caractère «hydrodynamique» de la fonction de corrélation des mouvements collectifs utilisée dans le calcul pré-

cèdent. Les résultats expérimentaux que nous aurons à analyser concernent un domaine de fréquences assez élevé où le problème ne se pose pas. Une deuxième remarque concerne le passage de $g_i(\mathbf{q}, t)$ à $g_i(t)$ (ou de $J(\mathbf{q}, \omega)$ à $J(\omega)$) par intégration sur toutes les valeurs de q , de zéro à l'infini. Ce calcul est explicité dans la formule (4.18). Nous avons déjà remarqué que l'analyse du § 3.5 n'est valable que pour des valeurs de q petites par rapport à $q_c = 2\pi/a$ où a est une longueur moléculaire. Une estimation de la valeur de q_c prouve pourtant que la contribution à l'intégrale (4.18) des valeurs de q supérieures à q_c est parfaitement négligeable. Il suffit de remarquer qu'une intégrale du type :

$$\int_0^x \exp(-\alpha^2 q^2) dq$$

diffère de sa valeur limite ($x \rightarrow \infty$) de moins de $5/1000$ pour $q \geq 2/\alpha$ [15].

4.4. Autres mécanismes de relaxation

L'interaction dipolaire intramoléculaire est sans doute, dans les cristaux liquides nématiques courants, la principale source de relaxation spin-réseau. Ceci est prévisible par le calcul et bien confirmé par l'expérience [16]. Mais on doit s'attendre aussi à des contributions mineures d'autres mécanismes de relaxation. Etant donné leur moindre importance, nous nous limiterons à les citer ici.

Il est probable que l'interaction dipolaire *intermoléculaire* soit un mécanisme relativement important dans certains cas. Cette interaction est modulée par la diffusion relative de deux molécules voisines. Comme nous l'avons déjà signalé, l'absence d'une connaissance raisonnable du processus de diffusion dans les cristaux liquides ne permet pas une comparaison sérieuse de ce mécanisme de relaxation avec l'interaction dipolaire intramoléculaire. Mais nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

Deux autres mécanismes possibles de relaxation sont dûs à l'anisotropie du déplacement chimique et au couplage spin-rotation. Certains cristaux liquides contiennent des noyaux de fluor. Dans les expériences de relaxation sur ce noyau, les mécanismes antérieurs peuvent jouer un rôle non négligeable et on doit en

tenir compte dans l'analyse des résultats. Une analyse simplifiée de la relaxation par interaction spin-rotation dans les cristaux liquides nématiques a été faite récemment par Freed [17].

Souvent les molécules des cristaux liquides contiennent aussi un ou plusieurs noyaux possédant un moment quadripolaire (spin $I > 1/2$), en particulier l'azote ^{14}N . Dans ce cas, l'interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique local est modulée par la rotation moléculaire et constitue le principal mécanisme de relaxation.

D'autres sources de relaxation peuvent encore intervenir, en particulier l'interaction électron-noyau dans les cas où il y a des impuretés paramagnétiques dissoutes dans le cristal liquide (qui est diamagnétique). Souvent, la très faible concentration « naturelle » d'oxygène ^{17}O que l'on peut trouver dans les échantillons en contact avec l'air suffit à produire des effets notables.

4.5. Remarque sur le temps de relaxation spin-spin

La vitesse de relaxation spin-spin est donnée par [3]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{2\pi}{5} \omega_D^2 I(I+1) [3J_0(\omega) + 5J_1(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)]$$

dans les conditions et avec les notations spécifiées à propos de la formule (4.9). L'analyse du paragraphe 4.3.3 montre assez bien que dans le cas simple traité (système à deux protons) on devrait avoir $T_1 \approx T_2$. S'il n'y avait que les fluctuations collectives (§ 4.3.2) comme mécanisme de relaxation, le rapport entre T_1 et T_2 serait donné par $T_1/T_2 = 5/2$. En présence des autres mouvements ce rapport est modifié.

T_1 peut être estimé à partir de l'expression (4.34) ou (4.19). Dans le cas du *p*-azoxyanisole (PAA), avec les valeurs déjà données des paramètres K , S , γ on obtient $T_1 \approx 1$ s pour le proton, à 10 MHz.

La vitesse de relaxation spin-spin, $1/T_2$, est une mesure de la largeur de raie en résonance magnétique nucléaire. L'estimation précédente autorise à espérer des raies de résonance assez fines (quelques Hz de largeur) pour les protons dans les cristaux liquides nématiques. Dans les cas pratiques que nous aurons à considérer dans ce mémoire, les paires de spins dont on mesure la

relaxation, sont couplés à un certain nombre de noyaux voisins. Des considérations faites au paragraphe 4. 2, il résulte alors qu'on doit s'attendre en général à des raies de résonance fortement élargies par rapport au cas de l'estimation antérieure. Ce mécanisme d'élargissement par interaction dipolaire d'un spin avec ses voisins (identiques ou non) est le responsable de la largeur des raies en phase solide. Dans le cas présent, rappelons-le, seules les interactions intramoléculaires sont efficaces mais le nombre de spins dans une même molécule est couramment assez élevé pour justifier un tel effet. Nous verrons aussi qu'en général on ne trouve pas une raie unique de forme bien définie (gaussienne) mais deux ou plusieurs massifs de forme plus ou moins complexe, variant d'un cas à l'autre. Dans ces conditions, le paramètre $1/T_2$, ou la largeur de raie, perd sa signification précise. Ceci justifie le peu d'attention que nous avons porté à ce paramètre. Nous verrons plus tard comment on peut, par contre, obtenir des renseignements intéressants à partir d'une autre analyse de la forme de raie.

REFERENCES

- [1] A. CARRINGTON, A. D. MC LACHLAN, *Introduction to Magnetic Resonance* (Harper & Row., N. Y., 1967).
- [2] C. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance with examples from Solid State Physics* (Harper & Row, N. Y., 1964).
- [3] A. ABRAGAM, *Les Principes du Magnétisme Nucléaire* (P. U. F., Paris 1961).
- [4] A. SAUPE, *Z. Naturforschg.*, **19a** (1964), 161.
- [5] A. SAUPE, G. ENGLERT, *Phys. Rev. Lett.*, **11** (1963), 462.
- [6] J. I. MUSER, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 1537 et **47** (1967) 5460;
A. SAUPE, J. NEHRING, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 5459.
- [7] P. PINCUS, *J. Physique*, **30** Suppl. C4 (1969), 8.
- [8] J. C. ROWELL, W. D. PHILLIPS, L. R. MELBY, M. PANAR, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 3442.
- [9] Réf. 3, Chap. 8.
- [10] P. PINCUS, *Solid State Communic.*, **7** (1969), 415.
- [11] M. E. ROSE, *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley, N. Y., 1957).
- [12] T. C. LUBENSKY, *Phys. Rev.*, **A2** (1970), 2497.
- [13] J. W. DOANE, D. L. JOHNSON, *Chem. Phys. Lett.*, **6** (1970), 291.
- [14] J. W. DOANE, D. S. MOROI, *Chem. Phys. Lett.*, **11** (1971), 339.
- [15] Cf. p. ex.: A. ANGOT, *Compléments de Mathématiques...* (Ed. Revue d'optique, Paris, 1965).
- [16] A. F. MARTINS, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 289.
- [17] J. H. FREED, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 1407.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX — I

RELAXATION SPIN-RESEAU EN PHASE NEMATIQUE

«C'um saber só d'experiências feito...»

CAMÕES, *Lusíadas*, IV-44

Nous commencerons ce chapitre par quelques remarques sur les techniques expérimentales et les substances qui ont fait l'objet de notre étude. Nous passerons ensuite à la discussion systématique de l'essentiel des résultats de nos mesures des temps de relaxation spin-réseau en phase nématique. Après l'analyse du cas du PAA et de celui du PAA-CD₃, séparément, nous montrons qu'il est possible d'expliquer de façon cohérente et quantitative l'ensemble des résultats. L'interprétation ainsi donnée permet d'aller plus loin, en particulier de prévoir le comportement du PAA- ϕ D₈ (sur la nomenclature des produits, voir fig. 5.1 et paragraphe 5.1.2 plus loin).

Le rôle joué par les fluctuations de grande longueur d'onde dans la relaxation magnétique nucléaire est établi avec précision, ainsi que l'importance relative des autres mécanismes (non collectifs) de relaxation.

5.1. Appareillage, techniques de mesure et substances étudiées

Les indications données dans ce paragraphe concernent tout le travail expérimental réalisé. Les résultats de celui-ci sont analysés en trois chapitres séparés, mais les techniques et appa-

reillage utilisés sont décrits ici dans l'ensemble et une fois pour toutes. La substance de ce travail étant physique plutôt que technique, seules seront données des indications sommaires. D'autres précisions ne se justifient pas puisque nous n'avons employé que des appareils commercialisés et des techniques de mesure couramment décrites dans la littérature.

5.1.1. Appareillage utilisé

L'élément de base du travail a été le spectromètre d'échos de spin cohérents Bruker B-KR 321s. C'est un appareil à fréquence variable entre 4 e 60 MHz. Il a été utilisé dans toutes les mesures de temps de relaxation décrites dans ce travail. Le contrôle et réglage de température a été réalisé au moyen de l'appareil Bruker B-ST 100/700 (précision: $\pm 0,3^\circ\text{K}$). L'information émanant du spectromètre était prise soit par lecture directe sur un oscillographe à écran rémanent (Tektronix 549), soit par enregistrement photographique.

Nous présenterons aussi des spectres de résonance nucléaire du proton enregistrés avec un spectromètre à haute résolution Varian XL-100. Les spectres de résonance quadripolaire de l'azote (^{14}N) présentés dans la partie de cette étude relative à la phase isotrope des cristaux liquides, ont été enregistrés avec un spectromètre de bande large Varian WL-112/210. Dans les deux derniers types d'expériences le réglage de température a été fait avec l'unité Varian WL-257.

5.1.2. Nomenclature des produits. Données de structure

La figure 5.1 schématise les molécules des cristaux liquides qui ont fait l'objet principal de cette étude. La substance de base est le *p*-azoxyanisole (PAA). Nous désignons par PAA- CD_3 et PAA- ϕD_8 deux dérivés du PAA obtenus par deutériation partielle, dans les positions indiquées dans la figure.

Le PAA est nématique entre 390 et 409°K , isotrope au-dessus de cette dernière température et solide en-dessous de 390°K . La deutériation ne modifie pas les propriétés thermodynamiques

courantes du produit de base. En particulier, les températures de transition du PAA-CD₃ et du PAA-øD₃ sont les mêmes que pour le PAA.

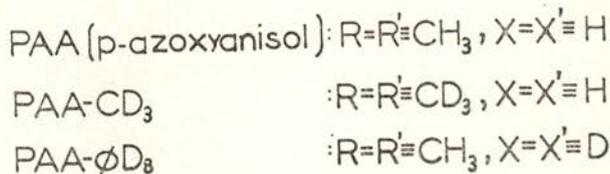
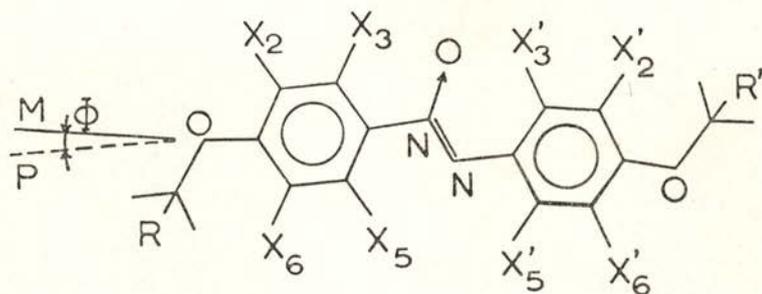


Fig. 5.1 — Schéma des molécules constituant les cristaux liquides étudiés.

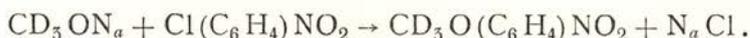
En première approximation nous pouvons considérer les molécules comme des lamelles d'environ 18 Å de long sur 7 Å de large [1]. En fait, la troisième dimension (l'épaisseur de la lamelle) n'est pas négligeable parce que les noyaux aromatique ne sont pas coplanaires. Dans la phase solide ils font un angle de 22,6° [2]. La structure géométrique de la molécule en phase nématique n'est pas connue avec précision. Il y a, par exemple, deux déterminations par RMN de l'angle $\widehat{C_\theta O C_R}$ qui donnent des valeurs différentes d'environ 4° [3, 4]. Nous verrons plus loin les problèmes que cela nous pose. Dans la figure 5.1 nous représentons un «axe moléculaire» défini arbitrairement par la position des oxygènes des groupes méthoxy terminaux. L'axe «para» des noyaux aromatiques est incliné par rapport à cet axe d'un angle ϕ . Nous admettrons qu'il est le même des deux côtés de la molécule, en phase nématique. En phase solide cette hypothèse n'est pas

vraie [2], mais l'approximation ainsi faite n'a pas de conséquences sur les conclusions déduites de l'analyse de nos mesures expérimentales. Ceci apparaîtra plus clairement au cours des paragraphes suivants. La valeur de Φ a été estimée à environ 10° [4]. Finalement, il convient de signaler la présence d'un moment dipolaire électrique au centre de la molécule, attaché au groupe «azoxy». Ce dipôle fait un angle d'environ 58° avec l'axe de la molécule [1] et joue un rôle très important dans les propriétés électriques du cristal liquide. A part ces données, nous aurons aussi besoin des valeurs du degré d'ordre S , des constantes élastiques k_{ii} et des viscosités α_i , en fonction de la température, étant donné que ces paramètres rentrent dans la formule (4.34) de la vitesse de relaxation spin-réseau calculée au chapitre précédent. L'information disponible à ce sujet a déjà été signalée au cours du chapitre 3 (paragraphes 3.3 et 3.4, en particulier).

5.1.3. Synthèse des produits et préparation des échantillons

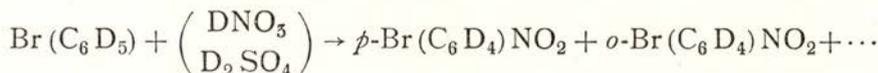
Le PAA est un produit commercialisé. Le PAA- CD_3 et le PAA- ϕD_8 ont été synthétisés au laboratoire [5].

La synthèse du PAA- CD_3 se fait comme pour le PAA en deux étapes [6]. Elle consiste essentiellement dans la réduction du nitrodérivé correspondant. Dans la première étape on prépare le nitroanisole deutérié suivant le schéma :



On obtient le CD_3ON_a à partir de la réaction du sodium pur avec CD_3OD (produit commercial). Dans la deuxième étape de la synthèse, le $\text{CD}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$ est réduit par le méthylate de sodium. Le produit final peut être purifié par recristallisation dans l'éthanol.

Pour la synthèse du PAA- ϕD_8 nous partons du pentadeutéro-bromobenzène en réalisant la réaction de nitration suivante :



Le p -Br(C₆D₄)NO₂ peut être séparé par recristallisation dans le méthanol. Ensuite, nous suivons la procédure déjà citée pour le PAA.

Après purification des produits synthétisés par recristallisation (ou/et par fusion de zone) nous les avons analysés en général par deux méthodes, au moins, dont une la RMN-haute résolution en solution isotrope, de manière à être absolument sûrs du résultat. Des échantillons de dimensions adéquates étaient alors dégazés par fusions et solidifications successives sous un vide secondaire et ensuite scellés, toujours sous vide. La pression finale à l'intérieur des tubes porte-échantillons était $p < 10^{-4}$ mmHg. La dimension maximum des échantillons utilisés dans les mesures de relaxation était dans tous les cas $\approx 0,5$ cm.

5. 1. 4. Mesures de T₁. Stabilisation de la température et condition d'absence de courants de convection

Pour des échantillons avec les dimensions que nous venons d'indiquer, nous avons estimé que la différence de température entre deux points de l'échantillon était dans tous les cas inférieure à 0,5°K.

Nous avons aussi vérifié que l'homogénéité du champ de radio-fréquence H₁ était pratiquement la même au niveau de tout l'échantillon. La longueur des bobines d'excitation dans le spectromètre utilisé est de 2 cm. L'échantillon était toujours placé bien au centre.

Dans les conditions de nos mesures, la bobine d'excitation qui enveloppe l'échantillon est emboutie dans une matière (non protonée) à forte inertie thermique. L'ensemble est chauffé par de l'azote gazeux circulant dans un double circuit coaxial. Les fluctuations de température du gaz ne sont pratiquement pas communiquées à l'échantillon. En étudiant soigneusement les conditions d'échauffement, nous avons pu définir un régime pour lequel le gradient de température résiduel au niveau de l'échantillon était vertical (dirigé suivant l'axe de la bobine d'excitation), la partie supérieure de l'échantillon étant à température plus élevée. Dans le cas d'un liquide isotrope, on peut démontrer [7] que dans une telle situation les courants de convection ne peuvent pas s'établir. Nous ne voyons pas de raison pour que

cette condition cesse d'être valable dans le cas des cristaux liquides.

L'étude faite au cours des chapitres précédents permet de supposer que cette remarque est justifiée. En effet, nous nous intéressons aux fluctuations thermiques spontanées d'orientation des molécules dans le liquide en «équilibre». Il semble important d'éviter les courants hydrodynamiques autres que ceux qui résultent du couplage avec les fluctuations d'orientation.

En ce qui concerne les mesures de T_1 par les méthodes impulsives (échos de spin) nous nous limiterons ici à un rappel élémentaire. La théorie de la mesure des temps de relaxation est largement connue et très bien décrite dans des ouvrages courants [8, 9]. Toutes les techniques se basent sur le principe suivant: Plaçons-nous dans le référentiel tournant [8, 9]. A l'équilibre, l'aimantation totale du système de spins est dirigée suivant le champ magnétique H_0 . En envoyant sur l'échantillon une forte impulsion de radiofréquence (à la fréquence de résonance $\omega_0 = \gamma_H H_0$) de durée Δt , on fait tourner l'aimantation autour de H_1 d'un angle $\theta = \gamma_H H_1 \cdot \Delta t$, où H_1 est le champ de radiofréquence. L'angle θ est généralement choisi égal à $\pi/2$ ou π (impulsions de 90° ou de 180°). Après cette impulsion, l'aimantation M retourne naturellement à l'équilibre suivant un processus de relaxation décrit par les équations de Bloch [8, 9]. La valeur de $M_x(t)$ à l'instant t postérieur à la première impulsion peut être repérée par une deuxième impulsion faisant revenir $M_x(t)$ sur le plan de mesure où se situe l'axe de la bobine de détection du spectromètre.

On peut employer une ou plusieurs impulsions initiales pour déplacer l'aimantation de son équilibre et aussi une ou plusieurs impulsions de détection. C'est-à-dire qu'il y a plusieurs «séquences» d'impulsions qui permettent la mesure de T_1 [8, 9]. Nous avons essayé les séquences couramment désignées par « $180^\circ - t - 90^\circ$ », « $90^\circ - t - 90^\circ$ », « $n \cdot 90^\circ - t - 90^\circ$ » et la «séquence de triplets». L'expérience nous a montré que la séquence d'impulsions $180^\circ - t - 90^\circ$ donne les meilleurs résultats dans le cas qui nous concerne. Le spectromètre que nous avons employé fournit des impulsions de 90° de durée égale à $2-3 \mu s$, ce qui correspond à $H_1 \approx 20-30$ Gauss dans le cas du proton. Pendant les impulsions la relaxation est négligeable ($T_1 \approx 1$ s). Le système des spins étant initialement en équilibre, après l'impulsion de

180°, l'aimantation devient $M_z = -M_0$. Les équations de Bloch montrent alors que le retour à l'équilibre est donné par :

$$(5.1) \quad M_z(t) = M_0[1 - 2 \exp(-t/T_1)].$$

La bobine de réception du spectromètre a son axe dans le plan normal à H_0 . Les valeurs de $M_z(t)$ sont donc mesurées par l'amplitude du signal consécutif à l'impulsion de 90°, envoyée sur le système un temps t après l'impulsion de 180°. L'appareil peut répéter l'expérience automatiquement pour différentes valeurs de t séparées à volonté. Le temps de répétition doit être supérieur à environ cinq fois T_1 pour que l'aimantation initiale ait à chaque fois sa valeur d'équilibre (pour $t = 5 T_1$ l'expression (5.1) donne $M_z \approx 0,993 M_0$). Pour avoir le maximum de précision, nous avons systématiquement déterminé les valeurs de T_1 à partir de mesures directes de la pente de la droite donnée par :

$$(5.2) \quad \log \{[M_0 - M_z(t)]/2 M_0\} = -t/T_1.$$

La méthode du «point zéro» [8, 9] est moins précise et donne facilement lieu à des erreurs systématiques quand le champ H_1 n'est pas assez homogène sur tout l'échantillon.

5.2. Relaxation spin-réseau dans le PAA

5.2.1. Résultats expérimentaux

La figure 5.2 montre, pour une fréquence donnée (12 MHz), la variation du temps de relaxation spin-réseau des protons du PAA en fonction de la température. On trouve des courbes de même allure pour n'importe quelle autre fréquence entre 10 et 60 MHz (domaine de fréquences que nous avons étudié). La figure représente sous deux formes mathématiques la même courbe expérimentale. La représentation $\log T_1(1/T)$ est donnée pour montrer que les résultats expérimentaux ne suivent pas la loi couramment trouvée pour les liquides isotropes peu visqueux (le PAA est aussi un liquide «peu visqueux», mais anisotrope).

Cette forme de la courbe de relaxation $T_1(T)$ confirme certains résultats de la littérature [10, 11] mais diffère de certains autres. Les auteurs de ces derniers [12, 14] ont trouvé des courbes

$T_1(T)$ ayant un maximum un peu avant la température de transition vers le phase isotrope. Nous pensons que le désaccord tient à des différences dans les conditions expérimentales. Dans le second cas, l'échantillon était probablement soumis à un gradient thermique non négligeable. Nous avons pu trouver des résultats équivalents en travaillant volontairement dans ces conditions.

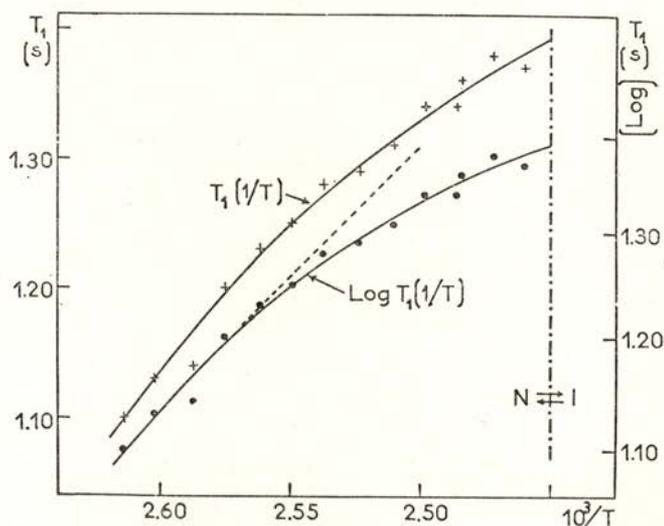


Fig. 5. 2. — Variation de T_1 (PAA) avec la température pour $f_0 = 12$ MHz.

La figure 5. 3 donne la variation du temps de relaxation spin-réseau des protons du PAA en fonction de la fréquence, pour deux valeurs de la température. Deux faits importants ressortent de ces résultats. Le premier est que la représentation $T_1^{-1}(\omega^{-1/2})_T$ est une droite. Le deuxième est que pour différentes températures les droites sont parallèles. Leurs équations sont données par :

$$(5. 3) \quad \begin{cases} (1/T_1)_{T_c} = 0,28 + 0,016 (100/\sqrt{f}) \\ (1/T_1)_{390^\circ K} = 0,39 + 0,016 (100/\sqrt{f}) \end{cases}$$

où $f = \omega/2\pi$ est exprimé en MHz et T_1 en secondes.

La valeur $1/2$ de l'exposant affectant la fréquence f dans les formules (5.3) a été contestée par certains auteurs [12, 15-16], mais confirmée par les mesures plus précises de Doane et Visintainer [10-11]. Pourtant, Doane et al. rejettent [17-18] la forme (5.3) de la dépendance en fréquence en utilisant comme argument [19] que ce qu'on observe expérimentalement est une loi de la forme :

$$(5.4) \quad T_1 = A + B \omega^{1/2}.$$

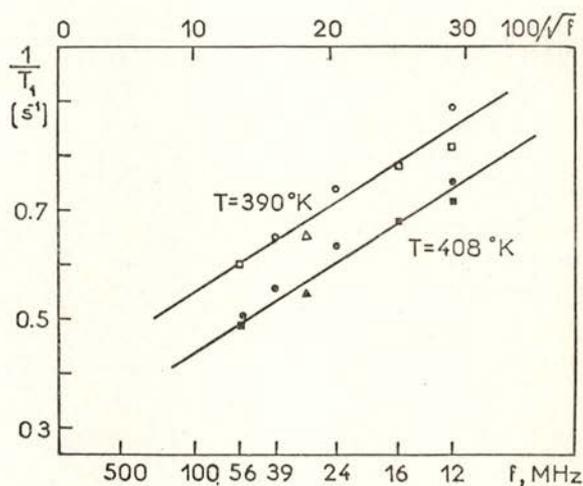


Fig. 5.3 — Variation de T_1 (PAA) avec la fréquence.

○, ●, réf. 10; △, ▲ réf. 11; □, ■ cet auteur.

5.2.2. Discussion des résultats antérieurs

Des mesures de $T_1(T)$ et $T_1(\omega)$ comme celles que nous venons de présenter, ont été systématiquement présentées dans la littérature (Réf. 10-20 pour le cas du PAA) comme argument contre la validité de la théorie du chapitre précédent sur la relaxation due aux fluctuations de grande longueur d'onde. En effet, à côté des difficultés déjà signalées sur le comportement de T_1 en fonction de la fréquence, il a été généralement affirmé que cette théorie ne peut pas expliquer l'allure des courbes expé-

rimentales de T_1 en fonction de la température. D'autres arguments contre la validité de la théorie ont aussi été présentés [17-18]. En conséquence, une interprétation très différente a été suggérée [13, 20], selon laquelle les résultats antérieurs pourraient être interprétés dans le cadre d'une théorie de diffusion conçue pour les liquides isotropes [21]. Le point fascinant de cette théorie est qu'elle prévoit, sous certaines conditions, que :

$$(5.5) \quad T_1^{-1} \propto \tau [1 - C(\omega\tau)^{1/2}]$$

où C est une constante de l'ordre de l'unité. L'allure de $T_1(\omega)$ donnée par (5.5) serait en bon accord avec l'expérience et l'allure de $T_1(T)$ aussi [13, 20]. En fait une application correcte (quantitative) de la théorie montre que cette affirmation n'est pas fondée.

Nous allons montrer maintenant qu'une comparaison *directe* ainsi qu'elle a été faite [10-21] entre les résultats expérimentaux et la théorie du chapitre précédent, n'a pas de sens et ne peut pas fournir des indications définitives sur la validité de cette théorie. Les résultats des mesures en question se rapportent à une situation expérimentale ne correspondant pas au modèle théorique qui est à la base du calcul du chapitre précédent [23].

En effet, si nous considérons la molécule du PAA, figure 5.1, nous voyons qu'elle contient deux groupes de protons distincts : le groupe méthyle et les protons des noyaux aromatiques. Dans chaque noyau aromatique l'interaction dipolaire fondamentale existe entre les protons *ortho* (2-3, 5-6, etc.) qui sont assez bien alignés avec l'axe moléculaire. L'interaction dipolaire entre les protons *meta* (2-6, 3-5, etc.) est beaucoup plus petite. Le mouvement des paires de protons *ortho* est pratiquement le mouvement de l'axe de la molécule. La rotation (probable) d'angle Φ autour de l'axe *para* et d'éventuelles oscillations rapides de cet axe sont sûrement très peu efficaces au point de vue de la relaxation spin-réseau des protons. Les paires de protons *ortho* sont donc, en bonne approximation, dans les conditions requises pour l'application du modèle théorique du chapitre précédent.

Quant aux protons des CH_3 nous constatons d'abord que les interactions entre différentes paires sont équivalentes et que les axes dipolaires qui leur correspondent sont en moyenne très désordonnés par rapport à l'axe moléculaire. Il suffit de voir que l'axe de symétrie O-CH_3 forme un angle d'environ 120° avec l'axe *para* du noyau aromatique correspondant. Les groupes CH_3

tournent très vite autour de l'axe de symétrie. Cet axe, lui-même, subit des mouvements de réorientation autour de l'axe moléculaire, ne serait-ce que par suite de la rotation de la molécule en entier. Les CH_3 sont aussi entraînés dans les réorientations de la molécule en entier, autour du directeur, lesquelles couvrent des angles non négligeables (probablement de l'ordre de 20° par rapport à n). Le mouvement global des CH_3 est donc très différent de celui des protons aromatiques et nous ne voyons pas de raison valable pour supposer que la distinction entre les deux groupes puisse être ignorée.

Par contre, il paraît raisonnable de caractériser chacun de ces groupes de spins par un temps de relaxation spin-réseau: T_{1B} pour les protons aromatiques, T_{1M} pour les protons des groupes méthyl. D'après ce que nous venons de dire, on doit avoir, en général, $T_{1M} \neq T_{1B}$.

Quand le système des spins constituant l'échantillon observé n'est pas caractérisé par un seul temps de relaxation spin-réseau, la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire totale ne relaxe pas exponentiellement. Si le système total peut être divisé en i groupes de spins (identiques) non couplés entre eux, avec des populations n_i ($\sum n_i = N$) et des temps de relaxation T_{1i} , le signal observé après la séquence 180° - t - 90° , dans une expérience d'échos de spin est donné par:

$$(5.6) \quad M(t) = M_0 \left[1 - (2/N) \sum_i n_i \exp(-t/T_{1i}) \right]$$

Cette expression est la généralisation immédiate de la formule (5.1). Pour l'établir, il suffit de remarquer que si les groupes de spins ne sont pas couplés entre eux, les équations de Bloch s'appliquent à chacun indépendamment.

Dans le cas du PAA, on peut admettre que les deux groupes de spins définis ci-dessus ne sont pratiquement pas couplés [24] mais dans la pratique on observe (entre 10 et 60 MHz) une relaxation exponentielle du type (5.1) et non pas la somme d'exponentielles donnée par (5.6). Nous allons démontrer que cette contradiction n'est qu'apparente.

Prenons l'expression (5.6) et définissons la variable d'intérêt pratique suivante: $y(t) \equiv \log \{ [M_0 - M(t)] / 2M_0 \}$. En écrivant:

$$(5.7) \quad T_{1i}^{-1} = T_{10}^{-1} (1 \pm \epsilon_i)$$

on obtient :

$$(5.8) \quad \frac{dy(t)}{dt} = - \frac{\sum_i (n_i/T_{1i}) \exp(\mp \varepsilon_i t/T_{10})}{\sum_i n_i \exp(\mp \varepsilon_i t/T_{10})}$$

$$\approx - \left(\sum_i n_i/T_{1i} \right) / \sum_i n_i$$

la dernière égalité étant valable si

$$(5.9) \quad \varepsilon_i t \ll T_{10}.$$

L'expression (5.8) montre clairement que quand les différents temps de relaxation T_{1i} sont du même ordre de grandeur T_{10} on observe pratiquement une relaxation exponentielle de l'aimantation $M(t)$ avec un temps «effectif» donné par :

$$(5.10) \quad (T_1^{-1})_{\text{obs.}} = (1/N) \sum_i n_i/T_{1i}.$$

Inversement, pour que l'on mesure un temps de relaxation donné par (5.10) il suffit, dans la pratique, de limiter l'observation de la décroissance de $M(t)$ à des temps t tels que la condition (5.9) soit satisfaite. Dans (5.7) à (5.9) la quantité ε_i est une mesure de l'écart du temps de relaxation T_{1i} par rapport à la valeur intermédiaire T_{10} .

Les considérations antérieures montrent clairement que, dans le domaine de fréquences étudié (10-60 MHz), le temps de relaxation mesuré pour le PAA est donné par [25] :

$$(5.11) \quad T_1^{-1} = \frac{3}{7} T_{1M}^{-1} + \frac{4}{7} T_{1B}^{-1}.$$

Cette relation va jouer un rôle important par la suite. Elle montre que pour pouvoir comparer le résultat des mesures faites sur le PAA avec la théorie du chapitre précédent, il nous faut au préalable mesurer séparément un des deux temps de relaxation T_{1B} (protons aromatiques) ou T_{1M} (protons des CH_3). Ces mesures exigent la deutériation sélective du PAA, ce que nous avons fait. Dans une première étape nous avons préféré éliminer les protons des groupes CH_3 de manière à obtenir les conditions

expérimentales les plus proches possible des hypothèses de la théorie de la relaxation faite au chapitre précédent [23]. Les résultats ainsi obtenus sont discutés dans le paragraphe suivant. Nous reviendrons après sur les mesures de T_1 (PAA) présentées ci-dessus.

5.3. Relaxation spin-réseau dans le PAA- CD_3

5.3.1. Résultats expérimentaux

Dans le PAA- CD_3 la situation des différentes paires de protons en position *ortho* sur les cycles aromatiques (2-3, 5-6, etc ...) correspond assez bien au modèle théorique utilisé au chapitre précédent pour le calcul de la vitesse de relaxation spin-réseau. Par conséquent, comme nous l'avons déjà remarqué, on peut espérer que les mesures faites sur ce produit constituent un test valable de la théorie. C'est ce que nous verrons par la suite.

Comme pour le PAA, nous avons fait des mesures de $T_1(\omega)$ et $T_1(T)$. L'essentiel des résultats obtenus dans les deux cas est représenté sur les figures 5.4 et 5.5.

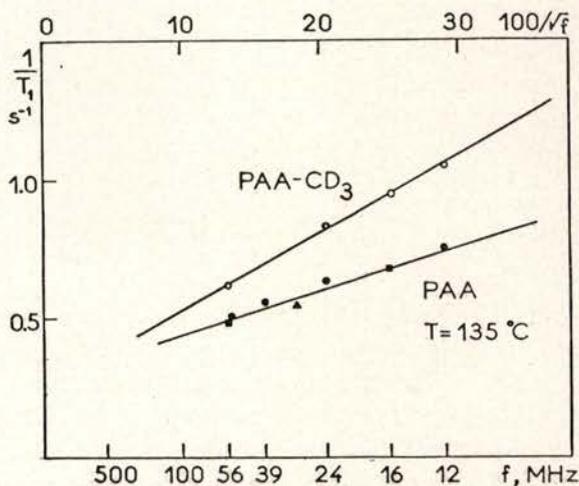


Fig. 5.4 — Variation de $1/T_1$ (PAA) et $1/T_{1B}$ (PAA- CD_3) avec la fréquence. ●, Réf. 10; ▲, réf. 11; ■, ○ cet auteur.

La figure 5.4 montre que le temps de relaxation spin-réseau dans le PAA-CD₃ varie en fréquence de la manière déjà citée pour le PAA, c'est-à-dire [23], $1/T_1 \propto 1/\sqrt{\omega_0}$. Nous rappelons que c'est justement la dépendance prévue théoriquement, expression (4.34). Comme les conditions expérimentales sont maintenant adéquates nous pouvons affirmer que ce résultat constitue une première confirmation de la théorie.

Les droites représentées sur la figure 5.4 sont données par les équations suivantes :

$$(5.12) \quad \begin{cases} (T_1^{-1})_{PAA} = 0,278 + 0,016 (100/\sqrt{f}) \\ T \simeq T_c \\ (T_{1B}^{-1})_{PAA-CD_3} = 0,249 + 0,028 (100/\sqrt{f}) \end{cases}$$

où $f = \omega/2\pi$ est exprimée en MHz, T_1 et T_{1B} en secondes et l'indice B rappelle que la deuxième mesure concerne les protons aromatiques.

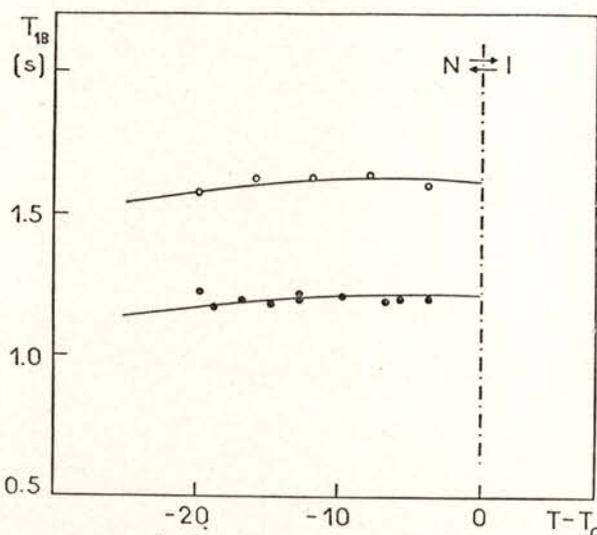


Fig. 5.5 — Variation de T_{1B} (PAA-CD₃) avec la température.
●, 24 MHz; ○, 56 MHz.

La figure 5.4 montre aussi que la vitesse de relaxation dans le PAA-CD₃ est plus grande que dans le PAA, dans le domaine de fréquences étudié. D'après (5.12), cette prédominance s'inverse

pour des fréquences supérieures à 1,71 GHz. Ce calcul n'a pas beaucoup de sens parce qu'il est probable que le comportement en $1/\sqrt{\omega}$ ne soit plus valable à des fréquences aussi élevées. Etant donné que l'intégrale

$$\text{const.} \times \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega}} = \infty$$

diverge, des raisons physiques (énergétiques) évidentes imposent que pour des fréquences supérieures à une certaine valeur critique ω_c les vitesses de relaxation $1/T_1$ et $1/T_{1B}$ décroissent plus vite que $1/\sqrt{\omega}$ à mesure que ω augmente.

L'explication du rapport entre les valeurs relatives de T_1 et T_{1B} à une température et une fréquence données, sera présentée [24] au cours du paragraphe 5.4.

Le point remarquable des résultats de la figure 5.5 est que la vitesse de relaxation spin-réseau ne varie presque pas avec la température [23] dans la phase nématique du PAA-CD₃. Cette propriété ne ressort pas immédiatement de l'expression (4.34) à cause du nombre de paramètres dépendants de la température qu'elle contient: K , S , γ , D , T_1 et T elle-même.

Nous verrons ci-dessous, après une discussion du comportement de ces paramètres en fonction de la température, qu'il y a en fait accord entre la théorie et l'expérience. Les courbes qui accompagnent les points expérimentaux sur la figure 5.5 sont des courbes théoriques données par:

$$(5.13) \quad \frac{1}{T_{1B}} \simeq A \cdot \frac{T}{\sqrt{f_0}} \exp(W/2 k_B T) + B(1 - S) \exp(W/k_B T)$$

où S est le degré d'ordre, $f_0 = \omega_0/2\pi$ et

$$A = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-3/2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$B = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$W = 4,26 \text{ kcal/mole.}$$

L'expression (5.13) peut se déduire de (4.34), comme nous le verrons au cours des paragraphes suivants.

5.3.2. Considérations sur le facteur $(K/\gamma + D)$. Interprétation des mesures de la viscosité $\gamma_1(T)$

D'après la formule (4.34) la dépendance en température de $1/T_{1B}$ est contenue dans le facteur

$$(5.14) \quad T \frac{S^2}{K} \left(\frac{K}{\gamma} + D \right)^{-1/2}$$

et aussi, éventuellement, dans le terme $1/T'_1$.

Le paramètre K est donné par (3.64):

$$K \equiv K_i(\psi) = k_{ii} + (k_{33} - k_{ii}) \cos^2 \psi$$

où, rappelons-le, $i=1, 2$ et les k_{ii} sont les constantes élastiques de Frank. En supposant que toutes les valeurs possibles de l'angle ψ sont équiprobables et que $K_1(\psi)$ et $K_2(\psi)$ ont le même poids dans les fluctuations de grande longueur d'onde qui contribuent à la relaxation nucléaire, on peut écrire:

$$\overline{K(\psi)} = \frac{1}{2} [\overline{K_1(\psi)} + \overline{K_2(\psi)}]$$

et remplacer K par la moyenne $\overline{K(\psi)}$ dans la formule (4.34). En utilisant les rapports expérimentaux (3.18) relatifs au PAA:

$$k_{22} : k_{11} : k_{33} = 1 : 1,6 : 3,8$$

le fait que les k_{ii} sont proportionnels à S^2 , d'après (3.15), et les valeurs $S=0,42$ et $k_{22}=3 \cdot 10^{-7}$ dyne pour $T_c - T = 5^\circ\text{C}$ on trouve alors:

$$(5.15) \quad \overline{K(\psi)} = (2,67 \cdot 10^{-6}) S^2 \text{ dyne.}$$

Le facteur S^2/K dans (5.14) est donc indépendant de la température.

Le paramètre γ a la forme suivante:

$$\gamma \equiv \gamma_i(\psi) = \gamma_1 - \beta_i(\psi)$$

où $\beta_i(\psi)$ est donné par (3.63). Ce terme $\beta_i(\psi)$ représente l'effet, sur le temps de vie des fluctuations d'orientation, du couplage

entre le mouvement de réorientation du directeur et les gradients de vitesse hydrodynamique (cf. paragraphes 3.4 et 3.5). Dans un cas idéal où il n'y aurait pas de fluctuations de la vitesse v , seul le coefficient γ_1 serait responsable de l'atténuation des fluctuations de n . On peut estimer $\beta_i(\psi)$ ou $\bar{\beta}_i(\bar{\psi})$ à partir des valeurs des viscosités données à la fin du paragraphe 3.4 pour le PAA, à la température $T = 125^\circ\text{C}$. Nous trouvons que $\beta_i(\psi)$ est nul ($i=2$) ou négligeable ($i=1$) devant γ_1 pour $\psi = \pi/2$ et plus petit que γ_1 dans les autres cas. En moyenne, la chute de γ_1 due à $\beta_i(\psi)$ a une très petite influence sur la valeur absolue de $1/T_{1B}$. Par exemple, pour $\bar{\gamma} = \gamma_1/1,7$, $1/T_{1B} = 0,82 \text{ s}^{-1}$ (24 MHz) et $1/T'_{1B} = 0,25 \text{ s}^{-1}$ nous calculons une variation de 16%, en admettant que $K/\gamma \gg D$. En conclusion, ces résultats montrent que la différence entre les valeurs absolues de γ et γ_1 joue un rôle secondaire.

Plus important est de savoir si $\beta_i(\psi)$ modifie l'allure de γ_1 en fonction de la température. Une mesure de $\gamma_1(T)$ a été publiée [26], η_1 correspond à la viscosité donnée par Porter et al. [27], mais nous ne connaissons pas encore le comportement de α_2 , η_2 et η_3 en fonction de la température. Dans ces conditions, il est difficile de prévoir la forme exacte de $\gamma(T)$. En vue de pouvoir continuer la discussion nous admettrons que l'allure de $\gamma(T)$ n'est pas très différente de celle de $\gamma_1(T)$ dans le cas des matériaux étudiés ici.

La viscosité γ_1 est en rapport étroit avec l'ordre moléculaire. Nous écrivons :

$$(5.16) \quad \gamma_1 = C \eta_0 S^2$$

où $C = \text{const.}$ et $\eta_0 = \eta_{0,\infty} \exp(W_0/k_B T)$ par analogie avec le cas courant.

Dans (5.16) il n'y a pas de terme linéaire en S parce que $\gamma_1 \geq 0$ (cf. paragraphe 3.4) et S peut être négatif. Le coefficient η_0 représente une *viscosité rotationnelle* (rotation des molécules autour d'axes transversaux). Le facteur S^2 joue le rôle d'un « poids » mesurant l'effet du degré d'ordre des molécules sur la valeur absolue de η_0 . Helfrich [28] a déjà introduit une formule du type (5.16), à savoir $\gamma_1 = b_1 S^2$, en supposant qu'elle est valable pour $|S| \ll 1$. La nature du coefficient b_1 n'a pas été précisée.

Sur la figure (5.6) nous reproduisons les mesures de γ_1 publiées par Gasparoux et Prost [26]. La courbe d'interpolation dessinée est de la forme (5.16), avec

$$C_1 \equiv C_{\gamma_0, \infty} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ poise}$$

$$W_0 = 4,26 \text{ kcal/mole.}$$

A notre connaissance, ceci constitue le premier essai d'interprétation «théorique» des mesures publiées sur la viscosité γ_1 (pour le PAA et pour d'autres matériaux). L'accord entre (5.16) et les résultats expérimentaux semble montrer que cette formule est plus générale que ce qui a été admis par Helfrich.

Pour construire la figure 5.6 nous avons utilisé les valeurs de S calculées par Chandrasekhar et al. [29] et reproduites sur la figure 3.2 (chapitre III). Les mesures de densité de Maier et

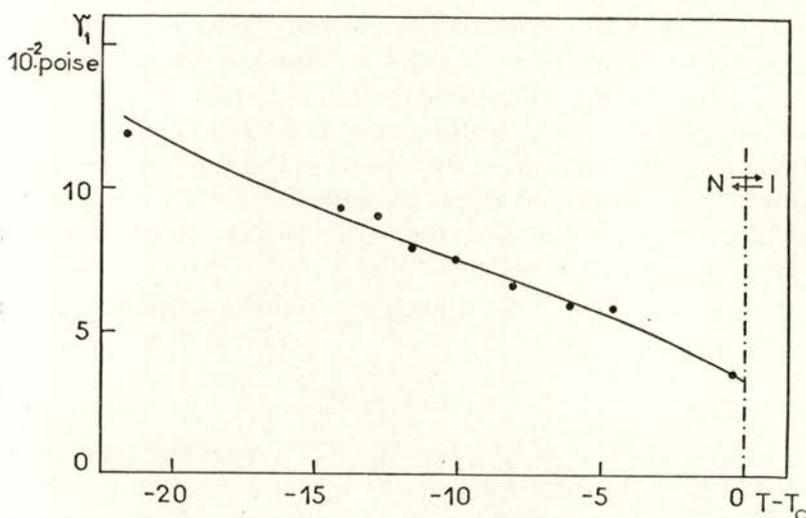


Fig. 5.6 — Variation de la viscosité γ_1 (PAA) avec la température.

Saupe [30] nous ont servi pour convertir en poise les valeurs de γ_1 publiées par Gasparoux et Prost [26]. N'ayant pas trouvé explicitement dans la Réf. 26 la valeur de T_c relative à l'échantillon utilisé, nous avons pris le point $T_c = 133,6^\circ\text{C}$ intermédiaire entre les valeurs $133,2$ et 134°C . Ces dernières températures sont

explicitement citées pour les phases nématique et isotrope, respectivement. La constante $C_1 \equiv C_{\gamma_0, \infty}$ a été obtenue en faisant passer la courbe théorique par le point expérimental donné pour $T = 123,5^\circ\text{C}$. Vu le petit nombre de points expérimentaux disponibles, la valeur numérique de W_0 peut éventuellement contenir une petite erreur (1 — 10 %).

Reste à considérer le coefficient de diffusion D , dans (5.14). Avant toute discussion, il faudrait préciser quelle partie de D intervient dans la vitesse de relaxation (4.34). En effet, nous pensons que D contient une partie microscopique (self-diffusion) et une partie «hydrodynamique», collective. La partie hydrodynamique peut être envisagée comme la diffusion d'un «point» (cf. la fin du paragraphe 3.2) du fluide, d'une manière vaguement similaire au modèle décrit dans le paragraphe 8.2 de ce mémoire et dans la Réf. 31, et serait due aux fluctuations thermiques de grande longueur d'onde. Ceci n'est qu'une hypothèse, la nature du processus de diffusion moléculaire dans les cristaux liquides n'est pas encore bien connue.

Les mesures de D faites jusqu'à présent [32-34 et cit.] n'ont abouti à aucun résultat certain. Il n'y a pas d'accord ni sur la valeur absolue de D , ni sur la forme de la courbe $D(T)$, ni enfin sur une discontinuité éventuelle de D au passage de la température de transition entre les phases nématique et isotrope. Dans la phase nématique D est un tenseur. Pour $T \approx T_c$ les valeurs mesurées de $D_0 = \text{Tr } D$ sont $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Réf. 33, technique des traceurs radioactifs), $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Réf. 32, diffusion de neutrons) et $15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Réf. 34, diff. de neutrons). Il est probable que les valeurs mesurées par diffusion de neutrons soient plus grandes que la valeur réelle, dû à une contribution de la rotation moléculaire. Nous admettons que la valeur réelle de D qui intervient dans la formule (4.34) est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ plutôt que de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Il est aussi probable que D_0 varie moins avec la température dans la phase nématique que D dans la phase isotrope (cf. § 8.2). Ceci est suggéré par les résultats des mesures citées et par le comportement de la viscosité moyenne déduit approximativement des valeurs connues des coefficients α_i de Leslie (cf. § 3.4).

Dans ce conditions, nous pouvons négliger D devant K/γ , dans l'expression (5.14). En effet, nous avons, d'après ce qui a été dit ci-dessus, $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $K/\gamma > K/\gamma_1 \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ce

dernier résultat ressort immédiatement de l'expression (5.15) et des valeurs de γ_1 données par la figure 5.6.

Le résultat final de cette discussion est que la dépendance en température de (5.14) est dominée par le facteur

$$(5.17) \quad T(K/\gamma_1)^{-1/2} \propto T\sqrt{\gamma_0}.$$

La proportionnalité entre les deux membres de (5.17) résulte de (5.15) et (5.16).

5.3.3. Analyse théorique du terme $1/T'_1$ [37]

Le terme $1/T'_1$ de (4.34) peut contenir deux types de contributions, une provenant des densités spectrales associées aux fonctions $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$ définies par (4.31-33) et l'autre provenant de phénomènes non considérés par la théorie développée au cours du chapitre précédent. Un exemple de ces phénomènes serait, comme nous l'avons signalé, l'interaction dipolaire intermoléculaire. Nous admettons, bien sûr, que les densités spectrales correspondantes viendraient s'ajouter simplement à celles déjà considérées. Cette hypothèse repose sur l'indépendance des phénomènes de base.

Considérons séparément $k_{10}(\Omega, \Omega', t)$ et $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$, où $m = 1, 2$, $m' \neq 0$. Nous avons :

$$(5.18) \quad k_{10}(\Omega, \Omega', t) = \frac{4\pi}{5} \langle Y_{2,1}^*(\beta\alpha, 0) Y_{2,1}(\beta\alpha, t) \rangle k_0(\Omega', t)$$

et, pour $m = 1, 2$ et $m' \neq 0$:

$$(5.19) \quad k_{mm'}(\Omega, \Omega', t) = \langle D_{mm'}(\alpha\beta 0, 0) D_{mm'}^*(\alpha\beta 0, t) \rangle k_{m'}(\Omega', t).$$

Dans (5.19), il convient de remarquer que, d'après (4.22),

$$D_{mm'}(\alpha\beta 0) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta)$$

où $d_{mm'}(\beta)$ est donné par (4.23). L'angle β caractérise la fluctuation de la direction de n par rapport au champ magnétique H_0 . Ces fluctuations étant petites (cf. § 3.5) nous pouvons écrire

$\cos \beta = 1$. Dans cette approximation, seuls sont différents de zéro les termes suivants (pour $m = 1, 2$ et $m' \neq 0$):

$$(5.20) \quad \begin{cases} d_{11} = d_{22} = 1 \\ d_{12} = -d_{21} = \sin \beta. \end{cases}$$

Les contributions de $k_{11}(\Omega, \Omega', t)$ et $k_{22}(\Omega, \Omega', t)$ sont du même ordre de grandeur. Celles de $k_{12}(\Omega, \Omega', t)$ et $k_{21}(\Omega, \Omega', t)$ aussi.

Malheureusement, la forme exacte des fonctions $k_{mm'}(\Omega, \Omega', t)$ n'est pas connue. Afin de pouvoir faire une estimation numérique de $1/T'_1$ nous admettrons que

$$(5.21) \quad \langle e^{-im\alpha(0)} e^{im\alpha(t)} \rangle = e^{-t/\tau_{m\alpha}}$$

et

$$(5.22) \quad k_{m'}(\Omega', t) = \langle |Y_{2,m'}(\Omega', 0)|^2 \rangle e^{-t/\tau'_{m'}}.$$

Cette hypothèse mériterait à elle seule une étude détaillée en tenant compte de l'anisotropie des mouvements moléculaires. Comme il y a lieu de penser [35, 36] qu'elle est une bonne approximation de la réalité, nous ne nous attarderons pas sur des considérations théoriques dont il serait difficile de vérifier l'exactitude à partir des résultats expérimentaux actuellement disponibles. Dans une certaine mesure, nous en trouverons la justification dans l'accord de ses conséquences avec les résultats expérimentaux. Les temps de corrélation $\tau_{m\alpha}$ sont probablement beaucoup plus grands que les temps $\tau'_{m'}$, parce que ceux-ci concernent le mouvement individuel des molécules et $\tau_{m\alpha}$ concerne le mouvement du directeur. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$(5.23) \quad \begin{cases} k_{11}(\Omega, \Omega', t) \simeq k_1(\Omega', t) \\ k_{22}(\Omega, \Omega', t) \simeq k_2(\Omega', t) \end{cases}$$

et

$$(5.24) \quad \begin{cases} k_{12}(\Omega, \Omega', t) \simeq \langle n_i(0) n_i(t) \rangle k_2(\Omega', t) \\ k_{21}(\Omega, \Omega', t) \simeq \langle n_i(0) n_i(t) \rangle k_1(\Omega', t). \end{cases}$$

En faisant le calcul des densités spectrales associées aux fonctions de corrélation (5.24), on peut aisément vérifier que pour $\omega_0 \tau'_{1,2} \ll 1$ (ce qui correspond sûrement à la réalité) le rapport

entre celles-ci et la densité spectrale des fluctuations de n est de l'ordre de $(\omega_0 \tau'_{1,2})^{1/2}$ (cf. plus loin, formules (5.31) et (5.32)). Par conséquent, nous pouvons éliminer de (4.33) les termes $k_{12}(\Omega, \Omega', t)$ et $k_{21}(\Omega, \Omega', t)$. Comme contribution à $1/T_1$ il reste:

$$(5.25) \quad \begin{cases} k_{10}(\Omega, \Omega', t) + k_{11}(\Omega, \Omega', t) \rightarrow \text{dans } g_1(t) \\ k_{22}(\Omega, \Omega', t) \rightarrow \text{dans } g_2(t) \end{cases}$$

En tenant compte de (5.18), (4.16) et (5.22), le terme $k_{10}(\Omega, \Omega', t)$ peut s'écrire

$$(5.26) \quad k_{10}(\Omega, \Omega', t) = \frac{3}{2} \langle n_-(0) n_+(t) \rangle \langle |Y_{2,0}(\Omega', 0)|^2 \rangle e^{-t/\tau'_0} = \\ = \frac{15}{8\pi} \langle n_-(0) n_+(t) \rangle \{ [P_2(\cos \Phi)]^2 S^2 + \langle \varepsilon_s^2 \rangle \} e^{-t/\tau'_0}$$

où

$$(5.27) \quad \varepsilon_s \equiv \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta' - 1) - \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta' - 1) \rangle$$

représente une fluctuation d'ordre. En admettant que

$$(5.28) \quad \langle \varepsilon_s^2 \rangle \ll S^2$$

l'expression (5.26) devient

$$(5.29) \quad k_{10}(\Omega, \Omega', t) = \frac{15}{8\pi} [P_2(\cos \Phi)]^2 S^2 \langle n_-(0) n_+(t) \rangle e^{-t/\tau'_0}.$$

Par conséquent, si $\omega_0 \tau'_0 \ll 1$ la contribution de ce terme est négligeable devant le premier terme de $1/T_1$ donné par (4.34). En effet, la densité spectrale associée à (5.29) est donnée par

$$(5.30) \quad j_{10}(\omega) = \left\{ \left(\frac{5}{4\pi} \right) \cdot \frac{3\sqrt{2}}{2\pi} [P_2(\cos \Phi)]^2 \frac{k_B T S^2}{K} \left(\frac{K}{\gamma} \right)^{-1/2} \right\} \times \\ \times \left[\frac{(\varrho^2 + \omega^2)^{1/2} + \varrho}{\varrho^2 + \omega^2} \right]^{1/2}$$

où $\varrho \equiv 1/\tau'_0$. Il en résulte que

$$(5.31) \quad j_{10}(\omega_0) = \{ \dots \} \sqrt{2 \tau'_0}, \quad \text{si } \omega_0 \tau'_0 \ll 1.$$

Dans le cas où $\omega_0 \tau'_0$ serait beaucoup plus grand que l'unité la densité spectrale (5.30) deviendrait :

$$(5.32) \quad j_{10}(\omega_0) = \{\dots\} \omega_0^{-1/2}, \text{ si } \omega_0 \tau'_0 \gg 1.$$

Il ne serait pas possible alors de distinguer sa contribution à $1/T'_1$ du premier terme de $1/T_1$. Nous pouvons dire que le terme $1/T'_1$ défini expérimentalement (comme par les équations (5.12) et sur la figure 5.5) ne contient pas de contribution provenant de (5.32).

La densité spectrale associée aux termes $k_{11}(\Omega, \Omega', t)$ et $k_{22}(\Omega, \Omega', t)$ dans (5.25) peut s'écrire, en accord avec (5.23), (5.22) et la formule fondamentale (4.9) :

$$(5.33) \quad \begin{aligned} j_{11,22}(\omega_0) &= j_{11}(\omega_0) + 4 j_{22}(2\omega_0) \equiv j_{1,2}(\omega_0) = \\ &= \langle |Y_{2,1}(\Omega', 0)|^2 \rangle 2\tau'_1 + 4 \langle |Y_{22}(\Omega', 0)|^2 \rangle 2\tau'_2 \end{aligned}$$

où on a fait $\omega_0^2 \tau_{1,2}'^2 \ll 1$. Avec $\tau'_1 \approx \tau'_2 \approx \tau'$ l'expression (5.33) peut se mettre sous la forme suivante (en omettant le facteur $P_2(\cos \Phi)$, qui n'a pas de signification au niveau d'approximation considéré, dans le cas présent : $\Phi = 10^\circ$ [4], $P_2(\cos \Phi) = 0,955$) :

$$(5.34) \quad j_{1,2}(\omega_0) = \frac{5}{2\pi} (1-S) \tau'.$$

Il est facile de voir que (5.33) dépend très peu de la différence entre τ'_1 et τ'_2 si τ'_2 n'est pas beaucoup plus grand que τ'_1 . En écrivant $\tau'_2 = c \tau'_1$ on obtiendrait, dans le cas du PAA où $S \equiv S_1 = 0,42$ et $S_2 = 0,33$ (cf. § 3.3) pour $T = (T_c - 5)^\circ K$:

$$\frac{1}{\tau'_1} \cdot j_{1,2}(\omega_0) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} (1-S) = 0,46 & \text{si } c = 1 \\ \frac{1}{2\pi} (1 + 5S_1 - 6S_2) \approx 0,18 & \text{si } c \ll 1. \\ \frac{c}{\pi} (2 - 5S_1 + 3S_2) = 0,28c & \text{si } c \gg 1 \end{cases}$$

La contribution de (5.34) à $1/T'_1$ est donnée par :

$$(5.35) \quad (1/T'_1)_{j_{1,2}} = 2\omega_D^2 I(I+1) (1-S) \tau'.$$

Dans le cas du PAA-CD₃, avec $r_{\text{H-H}} = 2,45 \text{ \AA}$, $S \approx 0,5$ et $\tau' \approx 10^{-10} \text{ s}$ (ce qui nous paraît raisonnable pour le type de mouvements considérés), nous calculons $(1/T'_1)_{j_{1,2}} \approx 0,2 \text{ s}^{-1}$, en bon accord avec la valeur expérimentale $1/T'_1 = 0,25 \text{ s}^{-1}$. Malgré l'incertitude sur τ' il semble bien que cette contribution soit significative.

La vitesse et le sens de la variation de (5.35) avec la température est fonction de la valeur de l'énergie d'activation W' , dans l'hypothèse où $\tau' = \tau'_\infty \exp(W'/k_B T)$.

5.3.4. Conclusion

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer, avec une bonne approximation, la forme de $T_{1B}(T)$ cachée sous la complexité de l'expression (4.34).

En supposant que l'une des valeurs ($\omega_0, 1/\tau'_0$) est négligeable devant l'autre, nous pouvons écrire (4.34) sous la forme:

$$(5.36) \quad \frac{1}{T_{1B}} = A' \cdot \omega_0^{-1/2} T \tau_0^{1/2} + B' \cdot (1 - S) \tau'$$

en tenant compte des considérations faites au cours des paragraphes 5.3.2 et 5.3.3 et en dernier lieu des formules (5.17) et (5.35). Dans (5.36), A' et B' sont des constantes. Nous rappelons que la viscosité τ_0 est une viscosité purement rotationnelle.

Le temps τ' dans (5.36) est un temps de corrélation caractéristique du mouvement de réorientation (rotation) des molécules. Dans ces conditions, la relation suivante

$$(5.37) \quad W_0 = W' (= W)$$

entre les énergies d'activation de τ_0 et de τ' doit être vérifiée, sinon exactement, du moins à une très bonne approximation. En tenant compte de (5.37), l'expression (5.36) devient:

$$(5.38) \quad \frac{1}{T_{1B}} = A \cdot \frac{T}{\sqrt{f_0}} \exp(W/2 k_B T) + B \cdot (1 - S) \exp(W/k_B T).$$

C'est précisément la formule (5.13), aussi portée sur la figure 5.5 avec les résultats expérimentaux de $T_{1B}(T)$ relatifs au PAA-CD₃

[37, 38]. Afin de faciliter la compréhension de la formule (5.38), nous donnons sur la figure 5.7 les courbes de $T_{1B}(T)$ calculées pour trois valeurs de W . Les constantes A et B sont ajustées de façon à ce que dans les trois cas les valeurs de $T_{1B}(T_c)$ et $T'_{1B}(T_c)$ soient égales aux valeurs expérimentales obtenues avec le PAA-CD₃ pour $f=24$ MHz.

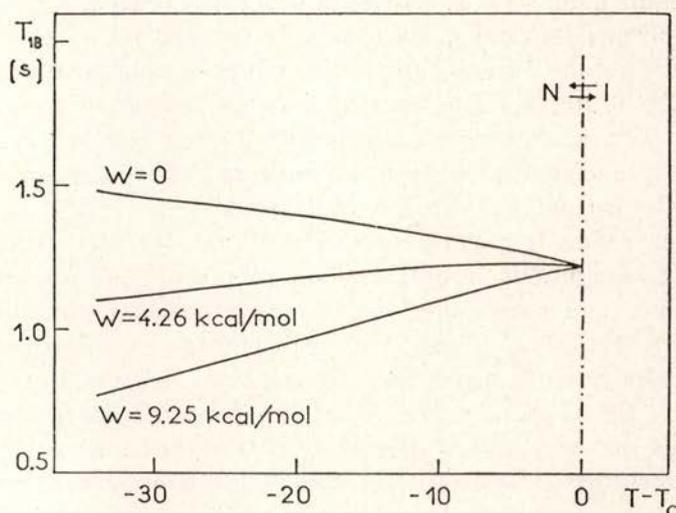


Fig. 5.7 — Forme des courbes de $T_{1B}(T)$ pour différentes valeurs de W . Normalisation pour $T = T_c$ et $f = 24$ MHz.

L'expression (5.38) donne uniquement la vitesse de relaxation par interaction dipolaire intramoléculaire. Les autres mécanismes de relaxation cités au paragraphe 4.4 du chapitre précédent peuvent, en principe, apporter des contributions venant s'ajouter à (5.38). Dans le cas de nos expériences le mécanisme le plus efficace, parmi ces derniers, semble être la diffusion (relaxation par interaction dipolaire intermoléculaire). L'obtention de la forme analytique de la vitesse de relaxation due à la diffusion ne pose pas de problème [8]. Mais, comme nous l'avons déjà signalé, on n'a pas encore assez d'information sur la fonction $D(T)$.

L'accord de la théorie développée ci-dessus — expression (5.38) — avec les résultats expérimentaux est remarquable (cf. figure 5.5). Dans ces conditions, il semble que si la contribution

de la diffusion à $1/T_{1B}$ n'est pas négligeable, elle ne doit pratiquement pas modifier la forme de $T_{1B}(T)$ donnée par (5.38). Ceci impose certaines restrictions sur l'allure que doit avoir la fonction $D(T)$. Nous éviterons ici de faire d'autres spéculations sur ce problème. Une fois que $D(T)$ sera connue, il semble bien probable que l'on pourra, par simple application du formalisme précédent, déterminer le poids de chacun des mécanismes de relaxation intervenant dans $1/T'_{1B}$. On aura alors des renseignements plus précis sur les fonctions, les temps de corrélation et les énergies d'activation dont il a été question au cours des paragraphes précédents. De toute façon, nous n'avons pas besoin de connaître la nature $1/T'_1$ pour être en mesure de donner une interprétation quantitative d'ensemble de nos résultats expérimentaux (ce qui fera l'objet du paragraphe 5.4, ci-dessous).

L'accord de la théorie précédente avec les résultats expérimentaux sera mieux apprécié si on remarque que nous n'avons introduit aucun paramètre ou hypothèse de façon complètement arbitraire. En plus, toutes les hypothèses et approximations essentielles ont été faites indépendamment des résultats expérimentaux. En particulier, l'égalité (5.37) semble assez logique et la valeur de W dans (5.38) a été déterminée indépendamment de nos résultats expérimentaux. Ces résultats suggèrent d'ailleurs (cf. figs. 5.5 et 5.7) que la valeur réelle de W est peut-être légèrement inférieure à la valeur $W = 4,26$ kcal/mole calculée approximativement à partir des résultats de la figure 5.6. Une détermination plus rigoureuse pourra être faite quand on disposera de mesures de γ_1 plus abondantes.

Nous avons vu que la formule (5.35) semble bien fournir l'ordre de grandeur de $1/T'_{1B}$ pour $\tau' \approx 10^{-10}$ s. Malheureusement, nous ne connaissons pas la valeur exacte de τ' , ce qui rend impossible la vérification directe de (5.35). Ceci nous empêche aussi d'avoir une idée plus précise sur l'existence éventuelle d'autres mécanismes de relaxation dont l'effet sur $1/T'_{1B}$ soit observable. Par contre, dans le premier terme de $1/T_{1B}$ donné par (4.34), tous les paramètres significatifs sont connus avec une approximation raisonnable. Avec :

$$T \approx T_c \approx 408 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$r_{\text{H-H}} = 2,45 \text{ \AA}$$

$$K = (2,67 \cdot 10^{-6}) \text{ S}^2 \text{ dyne, (5.15)}$$

$$\Phi = 10^\circ, [4]$$

$$\omega_0/2\pi = 24 \text{ MHz}$$

$$\gamma_1 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ poise, fig. 5. 6, } T = T_c$$

nous avons obtenu à partir de (4.34) la valeur suivante pour la vitesse de relaxation des protons dans le PAA-CD₅:

$$(5.39) \quad \left[\frac{1}{T_{1B}} \right]_{T_c} = \left(\frac{0,559}{\sqrt{x}} + 0,249 \right) s^{-1}.$$

Nous avons négligé le coefficient D. La valeur 0,249 = 1/T'_{1B} est prise des équations empiriques (5.12) étant donné que (5.35) ne permet pas le calcul direct. Nous avons fait $\gamma_1 = x \cdot \overline{\gamma(\psi)}$, d'où le paramètre x dans (5.39). Pour x=1 on obtient (1/T_{1B})_{T_c} = 0,81 s⁻¹; pour x=1,7, (1/T_{1B})_{T_c} = 0,68 s⁻¹. La valeur expérimentale, obtenue des équations (5.12) est (1/T_{1B})_{T_c} = 0,82 s⁻¹. Une fois de plus l'accord est excellent.

5. 4. Interprétation globale des résultats

5. 4. 1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous avons développé et appliqué le formalisme général de la relaxation spin-réseau dans les nématiques introduit au chapitre IV. Nous avons ainsi pu donner une interprétation quantitative rigoureuse de l'ensemble de nos mesures faites sur le PAA-CD₅. En ce qui concerne le PAA, nous n'avons pas encore interprété l'essentiel des résultats, en particulier la forme expérimentale des courbes T₁(T), mais nous avons déduit l'expression (5.11) qui donne le poids des deux mécanismes de relaxation essentiels présents. Si cette expression est valable, il y a un rapport étroit entre les résultats des mesures de relaxation faites sur le PAA et celles faites sur le PAA-CD₅. C'est ce que nous allons voir maintenant.

5.4.2. Rapport entre les résultats relatifs au PAA et au PAA-CD₃ [25]

Reprenons la formule (5.11). Si les hypothèses qui en sont à la base sont valables, nous devons avoir :

$$(5.40) \quad (T_1^{-1})_{\text{PAA}} = \frac{3}{7} (T_{1M}^{-1}) + \frac{4}{7} (T_{1B}^{-1})_{\text{PAA-CD}_3}.$$

Dans ces conditions, les résultats de la figure 5.4, ou les équations (5.12), donnent :

$$(5.41) \quad (T_{1M}^{-1})_{T \simeq T_c} = 0,32 \text{ s}^{-1}$$

pour la vitesse de relaxation des groupes méthyl à $T \simeq T_c$. Toujours dans les hypothèses précédentes, ce résultat constitue aussi la première mesure indirecte de T_1 dans le PAA- ϕ D₈.

Le résultat (5.41) fournit une première confirmation de la validité de (5.11). En effet, d'après (5.7) nous pouvons écrire :

$$(5.42) \quad \begin{cases} (1 + \varepsilon) \frac{1}{T_{10}} = \frac{1}{T_{1B}} \\ (1 - \varepsilon) \frac{1}{T_{10}} = \frac{1}{T_{1M}} \end{cases}$$

et il est facile de voir, par substitution de valeurs, que la condition (5.9) est bien vérifiée. Pour les valeurs de t , expression (5.6), couramment utilisées dans la pratique, la condition $\varepsilon t \ll T_{10}$ est assez bien vérifiée. Nous remarquons que la valeur $1/T_{1M} = 0,32 \text{ s}^{-1}$ donnée par (5.41) correspond au cas le plus défavorable.

La valeur (5.41) ne dépend pas de la fréquence de mesure ω_0 , dans le domaine de fréquences étudié. Alors

$$(5.43) \quad \left(\frac{\partial T_1^{-1}}{\partial \omega_0^{-1/2}} \right)_{\substack{\text{PAA} \\ T \simeq T_c}} = \frac{4}{7} \left(\frac{\partial T_{1B}^{-1}}{\partial \omega_0^{-1/2}} \right)_{\text{PAA-CD}_3}$$

en accord avec (5.40). Les équations empiriques (5.12) montrent que (5.43) est vérifiée avec une précision supérieure à 1%. La différence de pente entre les droites de la figure 5.4 est ainsi expliquée.

Si T_{1M} est indépendant de la fréquence pour $T = T_c$ nous ne voyons pas de raison pour que cette propriété ne soit pas vérifiée à d'autres températures. Autrement dit, le rapport entre les pentes doit être indépendant de la température. Comme T_{1B} est pratiquement indépendant de la température la pente de $T_{1B}^{-1}(\omega^{-1/2})$ reste constante et par conséquent celle de $T^{-1}(\omega^{-1/2})$ aussi. Ceci explique le parallélisme des droites sur la figure 5.3.

L'indépendance de la fréquence de T_{1M} suggère la relation suivante:

$$(5.44) \quad \frac{1}{T_{1M}} = \Omega \cdot \tau_M$$

où Ω est une constante et τ_M est le temps de corrélation effectif du mouvement des groupes CH_3 dans le PAA. Cette hypothèse est très générale et doit être vérifiée indépendamment du type d'interaction intra ou intermoléculaire responsable de la relaxation. La seule condition est que le mouvement qui produit la relaxation puisse être bien décrit par un seul temps de corrélation. Ayant en vue ce que nous avons dit au cours du paragraphe 5.2.1 sur les mouvements des CH_3 , il semble que cette hypothèse soit raisonnable dans le cas où tous les mouvements vérifient la condition $\omega_0 \tau_c \ll 1$. C'est bien la situation pratique dans notre cas. En faisant $\tau_M = \tau_{M\infty} \exp(W_M/k_B T)$ on obtient de (5.43) et (5.40) la relation suivante:

$$(5.45) \quad \log(1/T_1 - 4/7 T_{1B}) = \log\left(\frac{3}{7} \Omega \tau_{M\infty}\right) + W_M/k_B T$$

La quantité $(\Omega \tau_{M\infty})$ est constante. Comme T_1 et T_{1B} sont connus, la formule (5.45) fournit un moyen de tester simultanément l'hypothèse (5.44) et l'expression (5.40). Les résultats expérimentaux de différents auteurs sont rassemblés sur la figure 5.8 dans la représentation donnée par (5.45). Dans cette représentation la disposition des points expérimentaux doit être linéaire et indépendante de la fréquence. La figure montre un accord assez bon entre la théorie et l'expérience. La dispersion totale des points est très raisonnable si on tient compte des origines différentes des points et de la structure du premier terme de (5.45). La dispersion de chaque ensemble de points (une fréquence et un auteur donnés) est beaucoup plus petite.

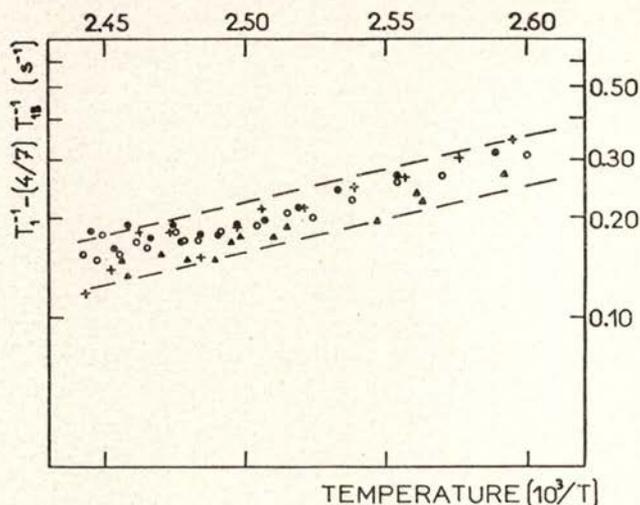


Fig. 5.8 — Représentation de résultats expérimentaux suivant l'équation (5.45). +, Réf. 10, 12 MHz; ●, Réf. 10, 24 MHz; ▲, Réf. 11, 30 MHz; ○, Réf. 10, 39 MHz.

Les résultats de la figure 5.8 permettent le calcul de l'énergie d'activation W_M . L'interpolation par la méthode des moindres carrés fournit les valeurs suivantes :

$$(5.46) \quad \left[\begin{array}{l} \log \left(\frac{3}{7} \Omega \tau_{M\infty} \right) = -13,307 \\ W_M = 9,25 \text{ kcal/mole.} \end{array} \right.$$

L'accord de (5.45) avec les résultats expérimentaux de la figure 5.8 constitue aussi la première interprétation quantitative [25] de la forme des courbes $T_1(T)$ relatives au PAA (cf. fig. 5.2).

Les considérations précédentes confirment ce que nous avons dit [23] au cours du paragraphe 5.2.1. Il n'est pas raisonnable, comme cela a été souvent fait dans la littérature, de comparer *directement* la théorie de la relaxation due aux fluctuations de grande longueur d'onde avec les résultats expérimentaux. Nous voyons maintenant que même l'accord, ainsi trouvé, relativement à la dépendance en fréquence de $1/T_1$ est un hasard. Il est dû au fait que les mouvements individuels (non collectifs) des molécules et les mouvements internes tels que celui des groupes CH_3 ,

sont très rapides par rapport à la fréquence de Larmor ω_0 utilisée dans les expériences.

L'analyse que nous avons faite au cours de ce chapitre montre que la vitesse de relaxation spin-réseau due aux mouvements localisés est quantitativement compétitive avec celle qui provient des mouvements collectifs. Qualitativement, la variation de T_1 avec la fréquence est dominée par les fluctuations de grande longueur d'onde (pour les fréquences RMN courantes). La variation de T_1 en fonction de la température est en général dominée par les mouvements non collectifs. Nous avons montré qu'il est possible de séparer quantitativement les deux contributions.

5.4.3. Prévision relative au PAA- ϕD_8

Nous avons donné une interprétation quantitative des mesures de T_1 (PAA) et T_{1B} (PAA- CD_3) et nous avons vu que ces deux temps de relaxation sont reliés par la formule (5.40). Dans les mêmes conditions, nous prévoyons que T_1 (PAA- ϕD_8) sera donné par T_{1M} dans (5.40). Les résultats du paragraphe précédent permettent d'écrire :

$$(5.47) \quad \log \left(\frac{1}{T_{1M}} \right)_{\text{PAA-}\phi D_8} = -12,456 + 4,659 \left(\frac{10^5}{T} \right).$$

Cette expression est portée sur la figure 5.9. Nous remarquons que pour $T \simeq T_c$ le résultat ainsi obtenu est $(1/T_{1M})_{T=T_c} = 0,33 \text{ s}^{-1}$. Ce résultat dérive d'une interpolation sur les courbes $T_1(T)$ et $T_{1B}(T)$ comme il est montré sur la figure 5.8. La valeur $(1/T_{1M})_{T \simeq T_c} = 0,32 \text{ s}^{-1}$ est obtenue indépendamment à partir des fonctions empiriques $T_1(\omega)$ et $T_{1B}(\omega)$, données par (5.12), et l'équation (5.11).

Les mesures préliminaires faites sur un seul échantillon de PAA- ϕD_8 semblent confirmer cette prévision.

5.4.4. Remarques finales

a) Nos résultats expérimentaux [23] concernant le PAA- CD_3 ont été l'objet d'une interprétation quantitative [39] différente de la nôtre. Dans le modèle considéré dans la Réf. 39, chaque molé-

culé du cristal liquide nématique est assimilée à un ellipsoïde de révolution soumis à un mouvement de diffusion rotationnel anisotrope. Il est admis que la loi de probabilité conditionnelle qui sert à décrire l'orientation d'un ellipsoïde dans un repère de référence est la même pour les phases nématique et isotrope. La probabilité de distribution des repères de référence dans le repère fixe du laboratoire est déduite de la formule de Maier et

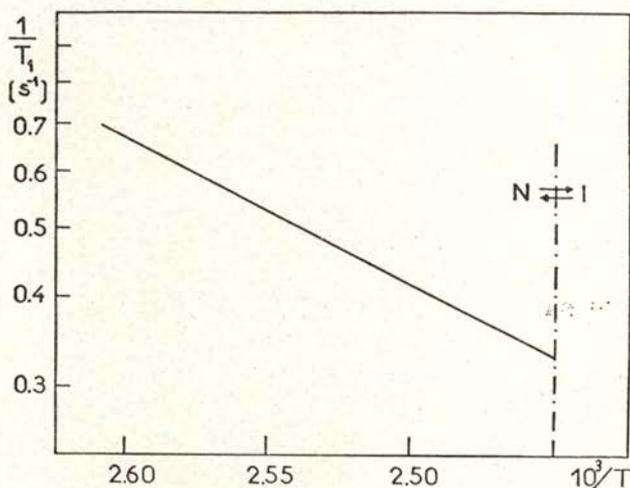


Fig. 5.9 — Vitesse de relaxation spin-réseau prévue pour le PAA- ϕ D₈

Saupe (cf. chapitre III, Réf. 6) pour le pseudo-potential moléculaire dans la phase nématique. Le résultat final peut s'écrire :

$$(5.48) \quad \tau_1 \propto \tau_b^{-1} \cdot f(S)$$

où $f(S)$ est une certaine fonction (cf. Réf. 39) du degré d'ordre S et τ_b est le temps de corrélation relatif au mouvement d'un ellipsoïde autour de l'axe transversal b . Finalement, il est admis que

$$(5.49) \quad \tau_b^{-1} = C T / \eta$$

où C est une fonction des semi-axes de l'ellipsoïde (Woessner, Réf. 36) et η est une viscosité définie dans la phase nématique par simple extrapolation de la fonction $\eta(T)$ relative à la phase isotrope.

Ce modèle fournit le résultat que l'on voit sur la figure 5.10.

Au premier abord, il semblerait que l'interprétation des résultats ainsi donnée soit correcte. En fait, la décroissance rapide

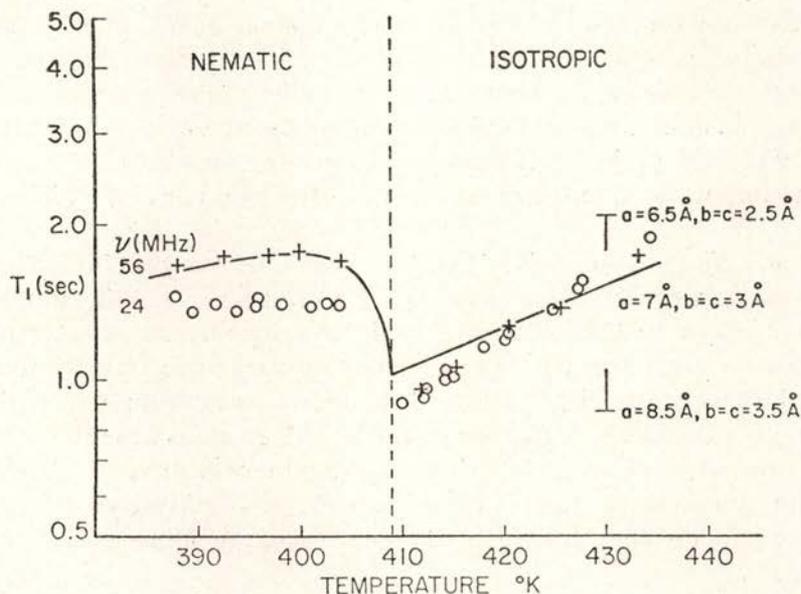


Fig. 5.10 — Le temps T_1 (PAA-CD_3) dans le modèle de la Réf. 39.

de T_1 près de la transition ne s'observe pas. D'autre part, la théorie développée dans la Réf. 39 ne fournit pas la dépendance de T_1 en fréquence. L'hypothèse dynamique initiale, et surtout la définition de la viscosité intervenant dans (5.49), nous semblent peu conformes à la réalité.

b) La stratégie d'analyse pratique que nous avons développée au cours de ce chapitre, ainsi que le niveau de détail mathématique auquel nous avons porté le formalisme de base, rendent cette étude facilement adaptable à d'autres matériaux. Pour une interprétation définitive des résultats, on a besoin en

général de connaître certains paramètres thermodynamiques du matériau, en particulier, la viscosité γ_1 . Dans certains cas, on peut utiliser une démarche inverse et estimer γ_1 à partir des résultats expérimentaux de la relaxation nucléaire [40]. C'est ce que montre l'expression (5.38).

Nous pensons qu'une étude systématique de différents matériaux sur cette base permettra d'obtenir des renseignements très utiles sur la nature microscopique de l'ordre liquide cristallin. En effet, une analyse attentive des résultats déjà publiés suggère l'existence de liens dynamiques précis entre les phénomènes collectifs et le comportement individuel des molécules. Nos résultats semblent montrer que les échelles de temps caractéristiques des deux types de phénomènes ne sont pas indépendantes. La viscosité γ_1 jouerait dans ce lien un rôle important (beaucoup plus important que les constantes élastiques ou le degré d'ordre).

c) Nous avons déjà signalé au cours du paragraphe 5.2 que les courbes expérimentales de $T_1(T)$ publiées par certains auteurs (pour le cas du PAA, cf. Réf. 12-14) présentent un maximum très accentué quelques degrés avant la température de transition nématique-isotrope. La position exacte du maximum varie d'un auteur à l'autre. Nous avons suggéré [25], en nous basant sur nos propres observations expérimentales, que cela pourrait être dû à un gradient de température trop élevé. L'analyse développée au cours de ce chapitre peut rendre compte de ce phénomène [37, 38].

Si l'échantillon est soumis à un gradient de température, à la place de la valeur $S(T)$ du degré d'ordre, dans la formule (5.38) nous devons considérer une valeur inférieure, en première approximation donnée par

$$(5.50) \quad S'(T) = \frac{1}{2} [S(T) + S(T + \Delta T)].$$

Le coefficient $(1-S)$ augmente alors trop rapidement près de T_c et ceci produit l'effet signalé sur $T_1(T)$.

La théorie que nous avons développée rend compte de façon quantitative de toutes les particularités des résultats expérimentaux publiés jusqu'à présent.

d) Nos résultats fournissent deux valeurs apparentes d'énergies d'activation: 9,2 kcal/mole (mouvement des CH_3) et

4,3 kcal/mole (viscosité γ_1 et temps de corrélation τ' de réorientation moléculaire). Nous verrons plus loin qu'une troisième valeur égale à 5,7 kcal/mole est caractéristique de la viscosité et de la diffusion (loin de T_c) dans la phase isotrope [31].

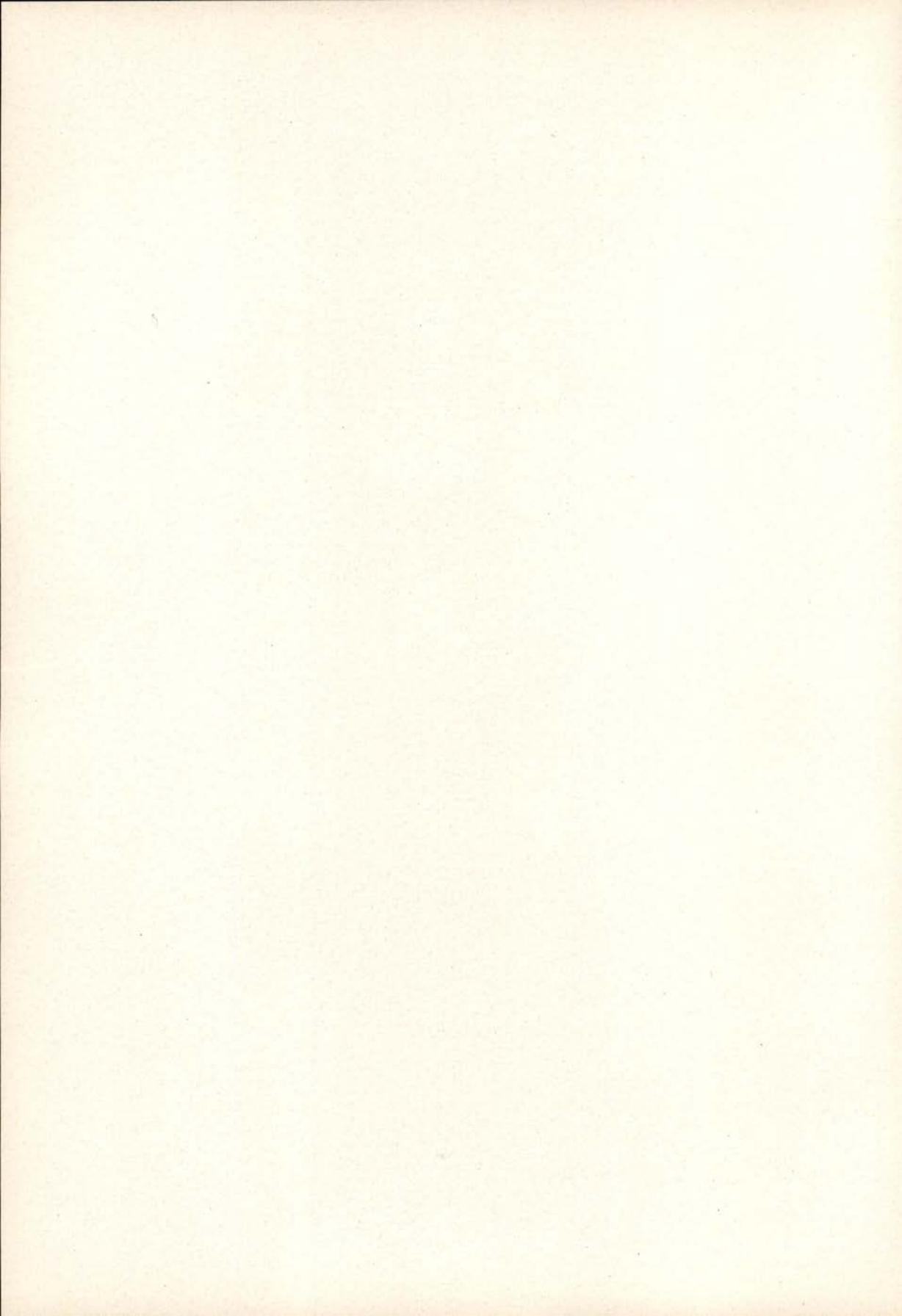
Kirov et al. [41] ont trouvé les valeurs 4,1 kcal/mole, 9,3 kcal/mole et 5,8 kcal/mole pour les phases solide, nématique et isotrope, respectivement, du PAA. Ces valeurs sont déduites de la dépendance en température des largeurs de raies sélectionnées des spectres infrarouges.

La signification précise de ces résultats ne peut pas être donnée à l'heure actuelle.

REFERENCES

- [1] B. K. VAINSHEIN, I. G. CHISTYAKOV, E. A. KOSTERIN, V. M. CHAIKOVSKII, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **8** (1969), 457.
- [2] W. R. KRIGBAUM, Y. CHATANI, P. G. BARBER, *Acta Cryst.*, **B26** (1970), 97.
- [3] K. H. WEBER *Ann. Physik*, **3** (1959), 1.
- [4] J. C. ROWELL, W. D. PHILLIPS, L. R. MELBY, M. PANAR *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 3442.
- [5] La synthèse est due à P. BALADDA et M. C. SCHOULER.
- [6] V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, *Traité de Chimie Organique*, t. XV, p. 431 (Masson et Cie Ed., Paris, 1948).
- [7] L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Mécanique des Fluides*, § 4 (Ed. Mir, Moscou, 1971).
- [8] A. ABRAGAM, *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, Chap. III (Press Univ. France, Paris, 1961).
- [9] T. C. FARRAR, E. D. BECKER, *Pulse and Fourier Transform NMR*. (Academic Press, N. Y., 1971).
- [10] J. W. DOANE, J. J. VISINTAINER, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (1969), 1421.
- [11] R. Y. DONG, W. F. FORBES, M. M. PINTAR, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971), 145.
- [12] R. BLINC, D. L. HOGENBOOM, D. E. O'REILLY, E. M. PETERSON, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (1969), 969.
- [13] C. L. WATKINS, C. S. JOHNSON, JR. *J. Phys. Chem.*, **75** (1971), 2452.
- [14] C. R. DYBOWSKI, B. A. SMITH, C. G. WADE, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971), 3834.
- [15] M. WEGER, B. CABANE, *J. Phys. (Paris)*, Colloq. **30** C4 (1969), 72.
- [16] R. Y. DONG, M. MARUSIC, C. F. SCHWERDTFEGER, *Solid State Communic.*, **8** (1970), 1577.
- [17] J. W. DOANE, D. L. JOHNSON, *Chem. Phys. Lett.*, **6** (1970), 291.
- [18] J. J. VISINTAINER, J. W. DOANE, D. L. FISHEL, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13** (1971), 69.
- [19] Cet argument est plus explicitement produit dans la Réf. 13: «Within experimental error the data appear to follow the relation $T_1 = A + B\omega^{1/2}$. (...) The intercept A is disturbing since it is not predicted by the theory in this paper. There is a tendency at first to attribute the intercept to other additive frequency independent relaxation mechanisms; however, this would give $T_1^{-1} = A + B\omega^{-1/2}$ which is not what is observed».
- [20] J. W. DOANE, D. S. MOROI, *Chem. Phys. Lett.*, **11** (1971), 339.
- [21] C. C. SUNG, *Chem. Phys. Lett.*, **10** (1971), 35.
- [22] J. F. HARMON, B. H. MULLER, *Phys. Rev.*, **182** (1969), 400.
- [23] A. F. MARTINS, a) «Third International Liquid Crystal Conference», Berlin, 1970; b) *Molec. Cryst. Liquid Cryst.*, **14** (1971), 85.
- [24] Cette hypothèse est soutenue par le fait que les fréquences de résonance des deux groupes sont bien écartées. Sa validité sera démontrée par l'accord excellent de ses conséquences avec les résultats expérimentaux.
- [25] A. F. MARTINS, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 289.
- [26] H. GASPAROUX, J. PROST, *J. Physique*, **32** (1971), 953.

- [27] R. S. PORTER, J. F. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, **34** (1963), 51.
[28] W. HELFRICH, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 3187.
[29] S. CHANDRASEKHAR, N. V. MADHUSUDANA, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **10** (1971), 151.
[30] W. MAIER, A. SAUPE, *Z. Naturforsch.*, **15a** (1960), 287.
[31] A. F. MARTINS, *Phys. Lett.*, **38A** (1972), 211.
[32] R. BLINC, V. DIMIC, *Phys. Lett.*, **31A** (1970), 531.
[33] C. K. YUN, A. G. FREDRICKSON, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1970), 73.
[34] K. OTNES, R. PYNN, J. A. JANIK, J. M. JANIK, *Phys. Lett.*, **38A** (1972), 335.
[35] P. L. NORDIO, G. RIGATTI, U. SEGRE, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 2117.
[36] D. E. WOESSNER, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962), 647.
H. SHIMIZU, *J. Chem Phys.*, **37** (1962), 765.
W. T. HUNTRESS, JR. *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 3524.
[37] A. F. MARTINS, A paraître.
[38] Y. AYANT, A. F. MARTINS, «Fourth International Liquid Crystal Conference», Kent, 1972 (à paraître dans: *Molec. Cryst. Liquid Cryst.*).
[39] E. T. SAMULSKI, C. R. DYBOWSKI, C. G. WADE, *Chem. Phys. Lett.*, **11** (1971), 113.
[40] A. F. MARTINS, A. ROUSSEAU, A paraître.
[41] N. KIROV, Communication personnelle (corrige les valeurs données dans *Phys. Lett.*, **37A** (1971), 51).



CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX — II

ANALYSE DE LA FORME DE RAIE DU PAA-CD₃

(En collaboration avec Y. Ayant)

6. 1. Bref rappel des résultats précédents

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons dans le PAA a été étudié par plusieurs auteurs. Il a été initialement décrit comme étant composé d'un triplet symétrique de raies larges [1-6], d'intensités relatives 2:3:2. Plus tard, Saupe et Englert [7] ont produit un spectre à plus haute résolution expérimentale qui montre l'existence d'un grand nombre de raies émergeant sous la forme de crêtes superposées à un massif assimilable au triplet antérieur. Cette structure est surtout visible sur la «raie» centrale du triplet. L'explication qualitative en a été donnée au début du chapitre IV.

La raie centrale du triplet observée pour le PAA en basse résolution (ou le massif de raies central, en haute résolution) a été attribuée essentiellement aux groupes CH₃, les raies latérales étant dues essentiellement aux protons aromatiques [1-6]. En deutériant les groupes CH₃ la raie centrale disparaît, mais les deux raies latérales restent [4, 5].

Lippmann et Weber [5, 6] on fait des études systématiques de deuxième moment sur ce triplet (spectre mal résolu). La courbe de Gauss a été prise comme forme de raie théorique pour chacune des raies du triplet. Cette forme est très proche de ce qui a été observé expérimentalement. A partir de ces études ils ont déduit des informations sur les mouvements moléculaires et sur le degré d'ordre S(T). Lippmann [5] a pu aussi déduire

de ses mesures la valeur $\psi_0 = 118,5 \pm 0,23^\circ$ pour l'angle de valence de l'oxygène du groupe $O-CH_3$.

Si on tient compte des observations de Saupe et Englert [7] citées ci-dessus, ces résultats perdent une partie de leur signification.

6. 2. Analyse de la forme de raie du PAA- CD_3

Le premier spectre de RMN bien résolu relatif au PAA- CD_3 a été publié par Rowell et al. [8]. Il est reproduit sur la figure 6. 1 (b) où nous montrons aussi, à titre comparatif, un spectre

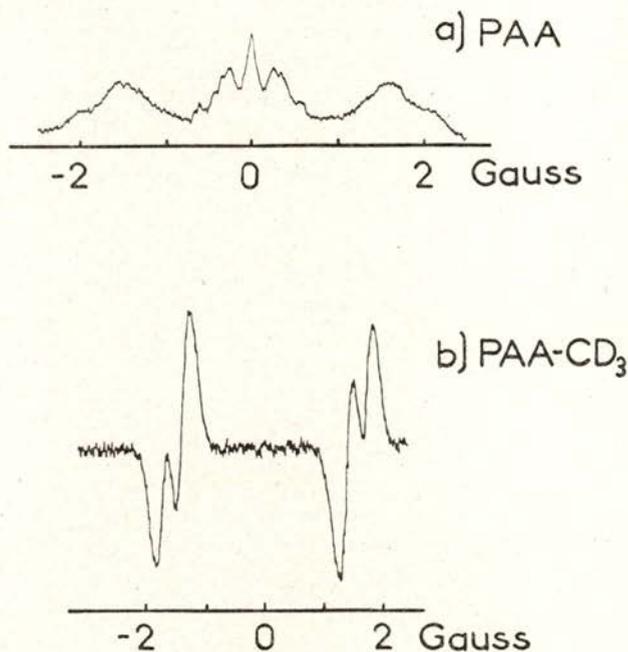


Fig. 6. 1 — Spectres RMN du PAA [9] et (dérivée) du PAA- CD_3 [8].

relatif au PAA (a) dû à Flaut et Lawson [9]. La forme du spectre du PAA- CD_3 peut être mieux appréciée sur la figure 6. 2, où nous montrons un détail d'un spectre que nous avons enregistré à 100 MHz, à une température non mesurée avec précision, entre $125^\circ C$ et $130^\circ C$.

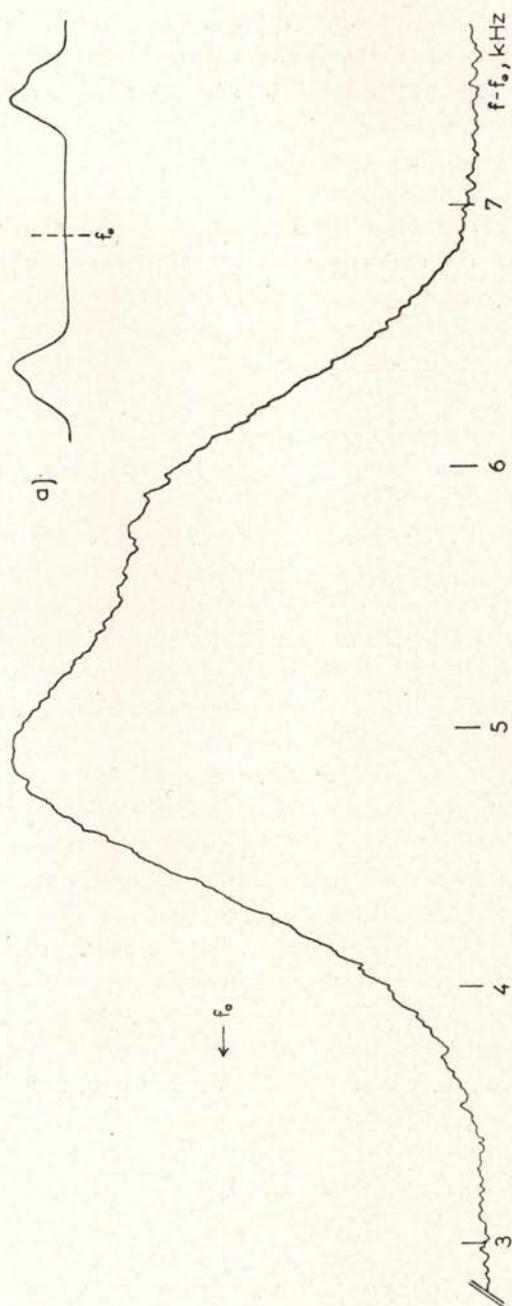


Fig. 6.2 — Détail du spectre RMN (100 MHz) du PAA-CD₃. a) spectre complet (schéma).

Nous remarquons d'abord qu'il s'agit dans les trois cas de spectres enregistrés avec des appareils de *haute résolution* (sans faire tourner l'échantillon) capables de mettre en évidence deux raies séparées de quelques Hz. L'élargissement observé (par rapport au spectre de raies fines de la phase isotrope) est bien un phénomène intrinsèque au cristal liquide.

Le spectre obtenu par Saupe et Englert sur le PAA [7] n'est pas mieux résolu que celui de la figure 6. 1 (a). La meilleure résolution apparente du spectre de la Réf. 7 résulte de la différence dans la technique de détection utilisée (Saupe et Englert donnent la dérivée du signal d'absorption). Vu le spectre du PAA-CD₃, il semble très improbable qu'une structure fine puisse être obtenue, même avec une résolution bien meilleure, contrairement à l'opinion de ces derniers auteurs [7].

L'élargissement observé n'est pas de nature dynamique; du moins la densité spectrale des mouvements considérés au cours des chapitres III-V, ne peut pas en rendre compte [10]. Nous sommes donc en présence d'un élargissement du type connu pour les solides. La principale cause d'élargissement semble être l'interaction dipolaire intramoléculaire, qui n'est pas moyennée à zéro en conséquence de l'orientation moyenne bien déterminée des molécules. L'importance d'autres mécanismes éventuels d'élargissement n'est pas connue à présent).

Le fait saillant sur le spectre du PAA-CD₃ réside aussi dans le doublet fondamental, qui est dû aux couplages dipolaires magnétiques entre protons ortho des noyaux aromatiques [8, 11]. Chaque composante du doublet montre une structure résiduelle à deux «raies» mal résolues (fig. 6. 2) qui a été attribuée aux couplages entre protons méta [8]. Cette interprétation de la structure résiduelle des raies du doublet est en flagrant désaccord avec les résultats expérimentaux [11]. On peut s'en rendre compte en faisant le calcul du spectre comme nous allons le voir. Nous partons d'un hamiltonien de la forme :

$$(6.1) \quad \hbar^{-1} \mathcal{H} = \sum_{\alpha} \omega_0 I_{\alpha}^z + \sum_{\alpha > \beta} D_{\alpha\beta} \left[I_{\alpha}^z I_{\beta}^z - \frac{1}{4} (I_{+}^{\alpha} I_{-}^{\beta} + I_{-}^{\alpha} I_{+}^{\beta}) \right]$$

en négligeant donc l'effet du déplacement chimique et le couplage indirect entre spins. Ceci est une bonne approximation de la réalité, d'après ce que nous avons vu au cours du paragraphe 4. 2,

et une plus grande précision ne changerait en rien la nature des résultats que nous voulons présenter.

En considérant uniquement les interactions entre protons d'un même cycle aromatique (fig. 5.1) nous obtenons [10, 11] le spectre représenté sur la figure 6.3. En réalité, le spectre est un doublet symétrique, la figure en contient une partie suffisante pour pouvoir le visualiser complètement. La courbe donnée représente le même spectre après un lissage gaussien des raies infiniment fines pour tenir compte des différentes causes d'élargissement. La raie ainsi obtenue comprend deux composantes dont la plus intense est située du côté extérieur par rapport à ω_0 (centre du doublet). Cette disposition relative des composantes de la raie est justement l'inverse de la disposition expérimentale que l'on voit sur la figure 6.2. Nous concluons, à la différence de ce qui a été généralement admis jusqu'à présent, que la structure résiduelle de chaque raie du spectre du PAA-CD₃ n'est pas essentiellement due aux couplages entre protons en position méta et/ou para dans le même cycle aromatique.

Le spectre de raies fines de la figure 6.3 est en accord avec les spectres expérimentaux obtenus avec des molécules possédant un seul cycle aromatique, telles que 1,4-dichlorobenzène [12] et 1,4-dinitrobenzène [13], *orientées* dans des solvants nématiques.

La disposition relative des composantes de la raie représentée sur la figure 6.3 est liée aux signes relatifs des couplages ortho et méta, qui dans ce cas sont opposés. Il y a donc lieu de penser qu'après le couplage ortho, le couplage prépondérant, dans le cas du PAA-CD₃, concerne les protons voisins H₃ — H'₃ et H₅ — H'₅ (fig. 5.1) n'appartenant pas au même cycle aromatique. Dans ce cas, le signe relatif est favorable. Cette hypothèse est soutenue par la structure géométrique de la molécule en phase solide. En effet, à partir des résultats d'une analyse de structure aux rayons-X [14], nous avons calculé les distances suivantes (fig. 5.1):

$$(6.2) \quad \begin{cases} H_3 - H'_3 = 4,50 \text{ \AA} \\ H_5 - H'_5 = 3,69 \text{ \AA} \end{cases}$$

La distance entre les protons en position méta (H₂ — H₆, etc...) est $2,45\sqrt{3} = 4,24 \text{ \AA}$. Une des distances (6.2) est nettement inférieure à cette valeur. Leur moyenne est égale à $4,10 \text{ \AA}$ et donc

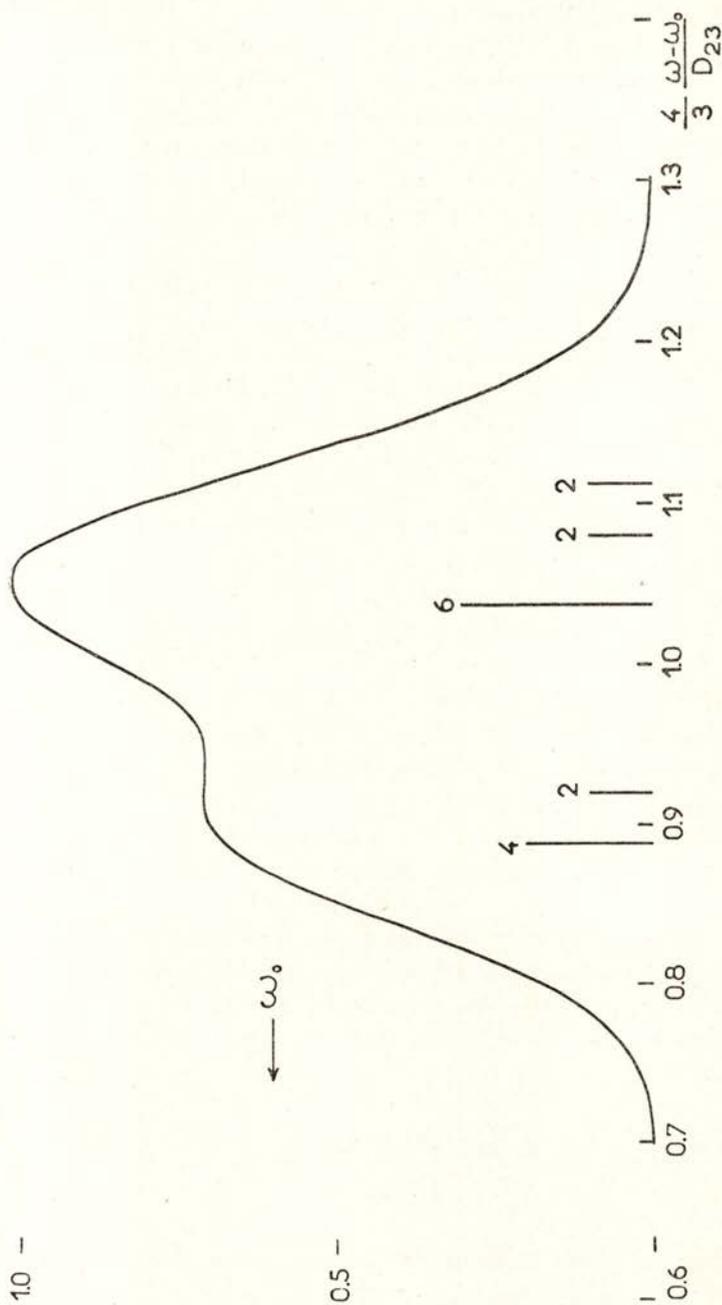


Fig. 6.3 — Spectre théorique d'un système à quatre protons en position 2, 3, 5, 6 sur un noyau aromatique (PAA-CD₃).

aussi inférieure à la distance entre protons méta. La géométrie de la molécule en phase nématique n'est pas connue, mais il y a lieu de penser qu'elle est sensiblement la même qu'en phase solide.

En toute rigueur, nous devrions donc calculer la forme de raie à partir du système complet à huit protons. Ce problème est extrêmement complexe et sa résolution rigoureuse n'apporterait probablement pas beaucoup plus d'information que celle que nous pouvons obtenir en faisant l'approximation suivante. Nous divisons le système total à huit spins en deux systèmes à quatre spins, comme avant, mais cette fois-ci nous négligerons les interactions entre (H_2, H_3, H'_3, H'_2) d'une part et (H_6, H_5, H'_5, H'_6) d'autre part, au lieu de négliger les interactions entre protons de noyaux aromatiques différents.

Le spectre ainsi calculé [10, 11] est représenté sur la figure 6.4. La courbe donnée avec le spectre a été calculée sur ordinateur, comme avant, en faisant un lissage gaussien des raies infiniment fines pour tenir compte des différentes causes d'élargissement. La disposition relative des composantes de la raie est maintenant en accord avec le spectre expérimental de la figure 6.2.

Dans les deux cas, figures 6.3 et 6.4, la largeur à mi-hauteur de la gaussienne qui a servi à faire le lissage a été choisie de façon à reproduire autant que possible l'allure d'une des raies du spectre expérimental. En variant la largeur de la raie gaussienne, il n'est pas possible de passer d'une forme telle que celle de la figure 6.3 (ou de la fig. 6.4) à la forme symétrique par rapport à ω_0 . Les formes de raie calculées sont donc caractéristiques de chacun des systèmes de spins considérés. Les largeurs à mi-hauteur des gaussiennes de lissage sont données par :

$$(6.3) \quad \left[\begin{array}{l} \text{fig. 6.3} \rightarrow 2\delta = \frac{1}{16} (\log 2)^{1/2} D_{23} \approx 5,20 \cdot 10^{-2} D_{23} \\ \text{fig. 6.4} \rightarrow 2\delta = \frac{1}{12} (\log 2)^{1/2} D_{23} \approx 6,94 \cdot 10^{-2} D_{23} \end{array} \right.$$

En conclusion, nous pouvons dire que la structure visible sur chaque raie du spectre de RMN du PAA- CD_3 est due à l'interaction dipolaire magnétique entre protons voisins appartenant à des cycles aromatiques différents sur la molécule. L'inter-

prétation jusqu'à présent acceptée faisait croire que cette structure serait due à l'interaction entre protons en position méta dans le même cycle aromatique.

6.3. Remarque sur les mesures du degré de ordre S par RMN

Les résultats précédents, en particulier la figure 6.4, montrent que l'écart entre les maxima des raies principales du doublet, dans le spectre du PAA- CD_3 , ne correspond pas à la valeur du couplage entre protons ortho des cycles aromatiques. Dans le cas du PAA, la situation est identique.

Dans le calcul du degré d'ordre S des cristaux liquides à partir de leur spectre de RMN, on ne tient pas compte en général [8, 15-17] de la différence que nous venons de signaler. Par conséquent, nous pouvons dire que les valeurs absolues de S ainsi obtenues ne sont pas correctes. La correction à faire doit varier d'un produit à l'autre.

Nous savons aussi que la valeur expérimentale de l'écart entre raies dépend de la nature du mouvement moléculaire et de la position, sur la molécule, de l'axe entre les noyaux dont on observe le doublet (cf. par ex. les Réf. 12 et 18). Contrairement à ce qui est généralement admis, ces effets sont observables sur les valeurs de S mesurées, aussi bien que sur la forme de $S(T)$.

Nous ne nous attarderons plus sur ce problème parce qu'il ne rentre pas dans l'objectif de ce mémoire. Nous l'avons signalé en pensant que sa considération pourra jeter quelque lumière sur une récente polémique [19] à propos de la qualité des différentes théories statistiques moléculaires des cristaux liquides.

REFERENCES

- [1] R. D. SPENCE, H. A. MOSES, P. L. JAIN, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 380.
- [2] R. D. SPENCE, H. S. GUTOWSKY, C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1891.
- [3] P. L. JAIN, H. A. MOSES, J. C. LEE, R. D. SPENCE, *Phys. Rev.*, **92** (1953), 814.
- [4] P. L. JAIN, J. C. LEE, R. D. SPENCE, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 878.
- [5] H. LIPPMANN, *Ann. Physik*, **2** (1958), 287.
- [6] K. H. WEBER, *Ann. Physik*, **3** (1959), 1.
- [7] A. SAUPE, G. ENGLERT, *Phys. Rev. Lett.*, **11** (1963), 462.
- [8] J. C. ROWELL, W. D. PHILLIPS, L. R. MELBY, M. PANAR, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965), 3442.
- [9] T. J. FLAUTT, K. D. LAWSON, in «Ordered Fluids and Liquid Crystals» *A. C. S. Series*, **63** (1967), 26.
- [10] Y. AYANT, Résultats non publiés.
- [11] Y. AYANT, A. F. MARTINS, «Fourth International Liquid Crystal Conference» Kent, 1972.
- [12] A. SAUPE, *Mol. Cryst.*, **1** (1966), 527.
- [13] P. L. BARILL, C. A. VERACINI, *Chem. Phys. Lett.*, **8** (1971), 229.
- [14] W. R. KRIGBAUM, Y. CHATANI, P. G. BARBER, *Acta Cryst.*, **B26** (1970), 97.
- [15] R. BLINC, D. E. O'REILLY, E. M. PETERSON, G. LAHAJNAR, I. LEVSTEK, *Solid State Communic.*, **6** (1968), 839.
- [16] N. BRAVO, J. W. DOANE, S. L. ARORA, J. L. FERGASON, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969), 1398.
- [17] A. SAUPE, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **7** (1968), 97.
- [18] L. C. SNYDER, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 4041.
- [19] R. L. HUMPHRIES, P. G. JAMES, G. R. LUCKHURST, *J. C. S. Faraday Trans. II*, **68** (1972), 1031.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA PHASE ISOTROPE DES CRISTAUX LIQUIDES NEMATIQUES

CHAPITRE VII

HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE ISOTROPE

7. 1. L'ordre local, près de la transition

La transition de phase nématique-isotrope des cristaux liquides est du premier ordre, ce qui est prévu par la théorie (cf. § 3. 1) et confirmé par d'innombrables expériences. Pourtant, la chaleur de transition est très petite par rapport à celle de la transition solide-nématique. Dans le cas du *p*-azoxyanisole les mesures donnent 0,137 kcal/mole et 7,06 kcal/mole, respectivement [1]. Ceci suggère que la structure *locale* de la phase isotrope, près de la transition, n'est pas très différente de celle qu'on trouve dans la phase nématique. Les expériences de rayons-X le confirment.

D'autre part, on observe dans cette phase, près de la transition, des anomalies du comportement de certaines propriétés physiques qui ressemblent beaucoup à celles qu'on trouve près des transitions du deuxième ordre.

Pour interpréter les différentes observations on est conduit à admettre qu'il existe dans la phase isotrope un ordre moléculaire *local* du type nématique dont l'importance augmente à mesure qu'on approche du point de transition. La description quantitative des effets d'ordre local peut être envisagée à partir d'un tenseur paramètre d'ordre $Q_{ij}(r, t)$ comme celui que nous avons défini au paragraphe 3. 3. Nous rappelons qu'il s'agit d'un

tenseur symétrique à trace nulle (proportionnel à la partie anisotrope de la susceptibilité magnétique). Etant donné que la phase est isotrope, toutes les composantes de \hat{Q} sont nulles en *moyenne*, en l'absence de champs extérieurs (nous verrons plus loin que le champ magnétique, par exemple, induit une petite anisotropie). Pourtant, à cause des *fluctuations thermiques*, nous pouvons observer en chaque point r du liquide isotrope, à l'instant t , des valeurs $Q_{ij}(r, t)$ non nulles des composantes du tenseur paramètre d'ordre. La plupart des anomalies observées dans la phase isotrope, près de T_c , peuvent être interprétées en termes de fluctuations du paramètre d'ordre.

Vu le caractère de la transition, qui est très faiblement du premier ordre, on est alors conduit à l'étudier dans le cadre d'un formalisme identique à celui de Landau pour les vraies transitions du deuxième ordre [2].

7.2. L'énergie libre de Landau

Comme point de départ, nous écrivons la densité d'énergie libre aux environs du point de transition nématique-isotrope sous la forme

$$f = f_0(P, T) + f_Q(\hat{Q}, T)$$

où f_0 est une partie dépendante de la pression P et de la température T mais pas du paramètre d'ordre \hat{Q} . Le terme f_Q représente la partie «ordonnée» de f ; il est fonction du paramètre d'ordre et de la température. Ensuite, nous admettons que la partie $f_Q(\hat{Q}, T)$ de la densité d'énergie libre peut s'écrire sous la forme d'une série suivant les puissances du paramètre d'ordre, aux environs du point de transition. Donc, en tenant compte du fait que chaque terme doit être invariant par rotation :

$$(7.1) \quad f_Q = \frac{1}{2} A(T) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} B(T) Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \\ + \frac{1}{4} [C_1(T) Q_{ij} Q_{ji} Q_{kl} Q_{lk} + C_2(T) Q_{ij} Q_{jk} Q_{kl} Q_{li}] + \dots$$

Il n'y a pas de terme d'ordre Q parce que l'énergie doit avoir un minimum pour $\hat{Q} = 0$. Le terme d'ordre Q^5 assure que la

transition est du premier ordre [2] et par conséquent $f(\hat{Q}) \neq f(-\hat{Q})$.

Pour éclaircir les idées, considérons la phase nématique avec n parallèle à \hat{x}_3 partout. Le tenseur \hat{Q} est alors donné par (3.12), à savoir:

$$\hat{Q} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} -S/2 & 0 & 0 \\ 0 & -S/2 & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}.$$

L'expression (7.1) prend la forme suivante:

$$(7.2) \quad f_Q = \frac{1}{3} A S^2 + \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4$$

avec

$$C = C_1 + \frac{1}{2} C_2$$

et en négligeant les termes d'ordre supérieur au quatrième. Le point de transition T_c est défini par:

$$\left[\begin{array}{l} f(S_c) = f(0) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)_{S_c} = 0 \end{array} \right.$$

ce qui permet d'écrire, d'après (7.2):

$$\left[\begin{array}{l} 9A + 2BS_c + 3CS_c^2 = 0 \\ 6A + 2BS_c + 4CS_c^2 = 0. \end{array} \right.$$

De ce système on obtient:

$$(7.3) \quad \left[\begin{array}{l} S_c = -B/3C, \text{ phase N} \\ A(T_c) = B^2/27C. \end{array} \right.$$

Si la transition était du deuxième ordre on aurait $B=0$ et donc $A(T_c)=0$. Au voisinage de la transition $A(T)$ prend des valeurs petites. Par conséquent, on peut écrire [2-6]:

$$(7.4) \quad A(T) = a(T - T_c^*)^2$$

où $a = \text{const.}$, γ est un exposant inconnu mais proche de l'unité et T_c^* est une température juste en-dessous de T_c . Pour comprendre la signification de T_c^* remarquons que la seconde égalité (7.3) donne avec (7.4):

$$T_c = T_c^* + (B^2/27 a C)^{1/\gamma}$$

ce qui montre que T_c^* serait la valeur de la température de transition au cas où la transition serait du deuxième ordre. Le terme d'ordre Q^5 dans l'énergie libre non seulement change le caractère de la transition, mais aussi déplace légèrement le point de transition même. Comme ce point est thermodynamiquement stable on peut écrire $(\partial^2 f / \partial S^2)_{T_c} > 0$, ce qui donne $C > 0$, en tenant compte de (7.3). Le point de transition est donc déplacé vers les hautes températures. L'amplitude du déplacement peut être calculée, en principe. En admettant que l'approximation (7.2) est suffisante, on trouve [5, 6] qu'il est de l'ordre de 1°K pour les cristaux liquides courants.

En présence d'un champ magnétique H nous devons ajouter un terme supplémentaire à la densité d'énergie libre (7.1):

$$(7.5) \quad f_m = -\frac{1}{2} \chi^a H_i Q_{ij} H_j + \text{const.}$$

Le terme constant n'est pas intéressant et peut être oublié (ou considéré inclus dans f_0). L'aspect intéressant de la présence du champ magnétique H est qu'il induit une valeur non nulle de $\langle \hat{Q} \rangle$ même dans la phase isotrope. En première approximation cette valeur peut être calculée en cherchant le minimum de

$$\frac{1}{2} A(T) Q_{ij} Q_{ji} - \frac{1}{2} \chi^a H_i Q_{ij} H_j$$

toujours avec la condition: $T_r \hat{Q} = Q_{ii} = 0$. On obtient:

$$(7.6) \quad \langle Q_{ij} \rangle = \frac{\chi^a}{2 A(T)} \left(H_i H_j - \frac{1}{3} H^2 \delta_{ij} \right).$$

Ceci permet d'expliquer [3, 4, 6] l'anomalie de la birefringence magnétique observée [6-8] dans la phase isotrope, près de T_c . La birefringence est proportionnelle à $1/A(T)$ et $A(T)$ est donné par (7.4).

Une autre correction à ajouter éventuellement à (7.1) et (7.5) résulte d'une possible variation de $Q_{ij}(r, t)$ dans l'espace. Si cette variation est lente nous pouvons retenir uniquement les termes d'ordre le plus bas permis par la symétrie :

$$(7.7) \quad f_g = \frac{1}{2} [L_1(T) \partial_i Q_{jk} \partial_i Q_{jk} + L_2(T) \partial_i Q_{ik} \partial_j Q_{jk}].$$

Avant de finir ce paragraphe, il convient de faire les remarques suivantes. Un développement du type (7.1) a été considéré pour la première fois par Landau dans le but d'étudier les transitions de phase du deuxième ordre. Dans de tels cas le paramètre d'ordre approprié s'annule au point de transition et il est donc très petit à son voisinage. Dans le deux phases le développement de la densité d'énergie libre en série suivant les puissances du paramètre d'ordre a un caractère purement mathématique. Dans le cas des cristaux liquides un tel développement a été introduit pour la première fois par De Gennes [3]. Le but de De Gennes [3, 4], si nous l'interprétons correctement, était l'étude de la région de la phase isotrope des cristaux liquides (nématiques et cholestériques) juste au-dessus du point de transition, plutôt que l'étude de la transition elle-même ou de son voisinage très proche. L'étude de la transition elle-même, en calculant les paramètres qui lui sont associés, comme par exemple la chaleur de transition, a été considérée par d'autres auteurs [5, 6]. Il ne semble pas que l'énergie libre de Landau — De Gennes puisse décrire avec rigueur la transition nématique-isotrope. Dans la phase nématique, le paramètre d'ordre a des valeurs relativement élevées au point de transition même et il n'est pas sûr que dans (7.1) on puisse se limiter aux termes d'ordre quatre et inférieur [4]. C'est-à-dire que des formules comme (7.3) n'ont pas tout l'intérêt pratique que l'on pouvait en espérer.

7.3. Hydrodynamique de la phase isotrope

L'hydrodynamique de la phase isotrope pourrait être construite, en principe, d'une manière analogue à celle de la phase nématique. Les seules différences alors apparentes dans le formalisme seraient dues à la différence de symétrie de deux phases. Une difficulté d'un tel raisonnement est dans la définition physique d'un «directeur» pour la phase isotrope.

Pour tourner cette difficulté on peut se servir non pas d'un directeur mais d'un vecteur de «*spin*» moléculaire [9]. Ce spin est une densité de moment angulaire *intrinsèque* résultant de la rotation des molécules non sphériques du fluide. Cette densité de moment angulaire intrinsèque est à ajouter à la densité de moment angulaire «*orbital*», due au mouvement ($v \neq 0$) du fluide. Exactement comme dans la phase nématique, il peut y avoir échange entre les deux types de moment, de sorte que seul le moment angulaire total (orbital + spin) est conservé. Aussi le tenseur des contraintes n'est pas symétrique. L'échange entre le spin et le moment orbital, c'est-à-dire l'interaction entre le mouvement hydrodynamique et le mouvement de rotation moléculaire, tend à établir l'égalité entre la vitesse angulaire de spin et la vorticité hydrodynamique $\omega = \frac{1}{2} \text{rot } v$. Si on néglige dans la phase isotrope l'existence des couples intrinsèques de restitution de l'orientation (qui sont essentiels en phase nématique) on peut montrer que le temps de relaxation de la partie antisymétrique du tenseur des contraintes est donné par :

$$\tau = \frac{\sigma}{4\gamma}$$

où σ est la densité de moment d'inertie associé à la rotation moléculaire et γ est un coefficient de viscosité *rotationnelle*. Ce temps est probablement de l'ordre d'un temps moléculaire caractéristique. La partie antisymétrique du tenseur des contraintes est alors négligeable en régime hydrodynamique, à condition que l'effet des couples intrinsèques soit aussi négligeable. Dans ce cas, les équations du mouvement hydrodynamique se réduisent aux équations de Navier-Stokes.

L'avantage d'une adaptation des équations de Leslie de manière à englober la phase isotrope des cristaux liquides nématiques (et même la phase solide) est évident. Les propriétés hydrodynamiques des deux phases pourraient être comparées en détail et le mécanisme de transition d'une phase à l'autre mieux compris. Mais cette possibilité n'a pas encore été exploitée [15] et dans ce travail nous serons surtout intéressés par les propriétés de la phase isotrope juste au-dessus de la transition.

D'après De Gennes [3, 4], l'étude de la phase isotrope des cristaux liquides juste au-dessus de la transition peut être con-

venablement entreprise dans le cadre du formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles [10]. Les effets d'inertie sont négligés et les équations phénoménologiques sont postulées comme des relations linéaires entre flux et forces thermodynamiques conjuguées. La production d'entropie (dissipation) est une fonction bilinéaire de ces flux et forces et doit être positive ou nulle (deuxième principe de la thermodynamique).

En suivant de Gennes [3, 4] nous pouvons écrire la production d'entropie sous la forme :

$$(7.8) \quad T \dot{S} = \sigma'_{ij} A_{ji} + \Phi_{ij} R_{ji} \geq 0$$

où σ'_{ij} et A_{ij} sont les parties symétriques du tenseur visqueux des contraintes et du tenseur des gradients de vitesse, respectivement, et :

$$(7.9) \quad R_{ij} = \frac{dQ_{ij}}{dt} + \omega_{ik} Q_{kj} - Q_{ik} \omega_{kj} \approx \frac{\partial Q_{ij}}{\partial t}$$

$$(7.10) \quad \Phi_{ij} = - \frac{\partial f}{\partial Q_{ij}} \approx - A Q_{ij}.$$

L'approximation $R_{ij} \approx \partial Q_{ij} / \partial t$ est justifiée par le fait que v_i et Q_{ij} sont traités comme des quantités infinitésimales du premier ordre. Les termes éliminés sont du deuxième ordre. Dans le calcul de la force Φ_{ij} , seul est considéré le terme d'ordre Q^2 dans l'énergie libre (7.1), il apporte une contribution linéaire. Les complications qui peuvent résulter de la présence d'un champ magnétique [12] ne sont pas considérées. La non considération des termes (7.7) traduisant les variations spatiales de Q_{ij} implique que toute analyse dynamique à faire sur cette base sera soumise aux conditions de validité suivantes :

$$(7.11) \quad L_i q^2 \ll A$$

où q est un vecteur d'onde.

Avant de poursuivre il convient de comparer les équations (7.8), (7.9) et (7.10) aux équations (3.40), (3.25) et (3.41) respectivement (voir aussi la Réf. 11).

Si on admet maintenant des relations linéaires entre flux et forces, l'expression (7.8) permet d'écrire les équations phénoménologiques suivantes :

$$(7.12) \quad \begin{cases} \sigma'_{ij} = L_{ijkl}^{\alpha\alpha} A_{kl} + L_{ijkl}^{\alpha\beta} R_{kl} \\ \Phi_{ij} = L_{ijkl}^{\beta\alpha} A_{kl} + L_{ijkl}^{\beta\beta} R_{kl} \end{cases}$$

En substituant (7.12) dans (7.8) on obtient une forme quadratique qui doit être positive. Ceci implique :

$$(7.13) \quad \begin{cases} L^{\alpha\alpha}, L^{\beta\beta} > 0 \\ L^{\alpha\alpha} L^{\beta\beta} > \frac{1}{4} (L^{\alpha\beta} + L^{\beta\alpha})^2. \end{cases}$$

Les relations de réciprocité d'Onsager [13] qui reflètent macroscopiquement l'invariance, par renversement du temps, des équations du mouvement des particules individuelles constituant le milieu, imposent :

$$(7.14) \quad L_{ijkl}^{\alpha\beta} = L_{ijkl}^{\beta\alpha}.$$

D'autre part, du fait que le fluide est isotrope (en absence de champ magnétique) et que les flux et forces figurant dans (7.12) sont tous des tenseurs symétriques du deuxième ordre à trace nulle, le «principe de Curie» [14] implique que tous les L_{ijkl} sont des scalaires. En d'autres termes, l'invariance par rotation (milieu isotrope) exige que la matrice reliant deux tenseurs symétriques du deuxième ordre à trace nulle soit un multiple de la matrice unité. Avec ces restrictions, les équations (7.12) s'écrivent :

$$(7.15) \quad \begin{cases} \sigma'_{ij} = 2\eta A_{ij} + 2\mu R_{ij} \\ \Phi_{ij} = 2\mu A_{ij} + \nu R_{ij} \end{cases}$$

avec, en tenant compte de (7.13) :

$$(7.16) \quad \begin{cases} \eta, \nu > 0 \\ \eta\nu > 2\mu^2. \end{cases}$$

Les coefficients η , ν , μ ont les dimensions physiques d'une viscosité (η est la viscosité ordinaire).

Le système complet des équations hydrodynamiques contient encore l'équation de conservation de l'impulsion

$$(7.17) \quad \rho \frac{d v_i}{d t} = \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \partial_j \sigma_{ji},$$

où $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij}$, et l'équation de conservation de la masse, le fluide étant supposé incompressible :

$$(7.18) \quad \partial_i v_i = 0.$$

Dans l'équation (7.17) le terme $\rho v_j \partial_j v_i$ a été négligé parce qu'il est du deuxième ordre par rapport à $\rho \partial v_i / \partial t$ et nous sommes uniquement intéressés par les petits mouvements, comme cela a déjà été dit. L'élasticité du liquide isotrope étant négligeable, σ_{ij} ne contient pas un terme d'équilibre correspondant à (3.22) dans le cas nématique.

REFERENCES

- [1] A. SAUPE, *Angew. Chemie Internat. Edit.*, **7** (1968), 97. L'auteur donne une compilation de valeurs des enthalpies de transition pour un certain nombre de cristaux liquides courants.
- [2] L. LANDAU, E. LIFCHITZ, *Physique Statistique*, Ch. XIV (Ed. Mir, Moscou, 1967).
- [3] P. G. DE GENNES, *Phys. Lett.*, **30A** (1969), 454.
- [4] ———, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [5] C. FAN, M. J. STEPHEN, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 500.
- [6] T. W. STINSON III, J. D. LITSTER, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 503.
- [7] J. ZADOC-KAHN, *Annales de Phys.*, **6** (1936), 31.
- [8] V. ZVETKOV, *Acta Physicochem.* (U. R. S. S.), **19** (1944), 86.
- [9] J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Ch. V, 7 (Oxford, 1946. Réimprimé par Dover Publications, N. Y., 1955).
- [10] S. R. DE GROOT, P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962).
- [11] O. PARODI, *J. Physique*, **31** (1970), 581.
- [12] Réf. 10, Ch. XII, §2.
- [13] L. ONSAGER, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 405; **38** (1931), 2265. Voir aussi Réf. 10, Ch. IV, §3 et Ch. VI, §4.
- [14] Réf. 10, Ch. IV, §5 et Ch. VI, §2.
- [15] Un travail visant cet objectif a été publié après la rédaction de ce chapitre: F. JAHNIG, H. SCHMIDT, *Ann. Physics* (N. Y.), **71** (1972), 129.

CHAPITRE VIII

FLUCTUATIONS D'ORDRE. DIFFUSION

Dans la phase isotrope des cristaux liquides la diffusion est probablement un mécanisme important de relaxation spin-réseau (par interaction dipolaire intermoléculaire), au moins pour $T \gg T_c$. Juste au-dessus de la température de transition ($T \gtrsim T_c$), interviennent les fluctuations du paramètre d'ordre \hat{Q} , lesquelles correspondent à des fluctuations collectives d'orientation des molécules (cf. paragraphe 3.3). Ces fluctuations peuvent être aussi un mécanisme de relaxation important.

Nous devons par conséquent analyser chacun des deux phénomènes, ayant en vue le calcul de leurs contributions respectives à la vitesse de relaxation nucléaire spin-réseau. C'est l'objectif de ce chapitre. Dans le chapitre suivant, nous essayerons d'interpréter les résultats de nos mesures de T_1 à partir de cette analyse.

8.1. Le spectre des fluctuations de \hat{Q}

Considérons les équations (7.15) et supposons, en première approximation, que le couplage entre \hat{Q} et ν peut être négligé. Alors :

$$(8.1) \quad \Phi_{ij} = \nu R_{ij}$$

d'où, en tenant compte de (7.9-10):

$$(8.2) \quad -A Q_{ij} = \nu \frac{\partial Q_{ij}}{\partial t}.$$

L'équation (8.2) montre que dans cette approximation toutes les composantes de \hat{Q} relaxent exponentiellement avec la même fréquence caractéristique:

$$(8.3) \quad \Gamma \equiv \frac{1}{\tau} = \frac{A}{\nu}.$$

Nous négligerons dorénavant la distinction entre les différentes composantes de \hat{Q} , en écrivant simplement Q au lieu de Q_{ij} .

Le spectre de Q est alors donné par (cf. § 3.5):

$$(8.4) \quad I_Q(\mathbf{q}, \omega) = \langle |Q(\mathbf{q})|^2 \rangle \frac{2\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}.$$

Si le couplage entre \hat{Q} et \mathbf{v} est important, c'est-à-dire, si

$$\Gamma \approx \frac{\eta}{\rho} q^2$$

où $\eta q^2/\rho$ est la fréquence caractéristique des fluctuations de \mathbf{v} , nous sommes obligés de considérer le système complet des équations (7.15). Dans ce cas, le spectre apparaît plus compliqué [1] mais ne diffère pas beaucoup, en général, de la lorentzienne antérieure [1, 2]. Nous resterons au niveau de l'approximation antérieure.

Le calcul de l'amplitude thermique dans (8.4) peut se faire à partir de l'énergie libre sans aucune difficulté [3]. On prend les composantes de Fourier et on applique le théorème d'équipartition de l'énergie. Le résultat obtenu est simplement:

$$(8.5) \quad \langle |Q(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{A}$$

au niveau des approximations (7.10-11) faites dans le chapitre précédent. De (8.4) et (8.5) on obtient finalement:

$$(8.6) \quad \begin{aligned} I_Q(\omega) &= (2\pi)^{-5} \int d^3\mathbf{q} I(\mathbf{q}, \omega) = \\ &= \frac{1}{3\pi^2} \frac{k_B T}{L} \left(\frac{A}{L}\right)^{1/2} \frac{2\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}. \end{aligned}$$

Nous avons limité l'intégration sur q aux valeurs

$$|q| \leq (A/L)^{1/2}$$

pour tenir compte de la condition (7.11) de validité de la théorie. Le paramètre L représente une des « constantes élastiques » (L_1, L_2) apparaissant dans (7.7) ou une combinaison des deux.

Le résultat (8.6) est parfaitement équivalent à celui de la Réf. 4. Le paramètre $(A/L)^{1/2}$ représente l'inverse de la *longueur de corrélation* ξ . Au niveau d'approximation considéré les équations hydrodynamiques de De Gennes, (7.15), ne sont pas indispensables, l'équation (8.2) correspond à l'équation de transport bien connue [5]:

$$(8.7) \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = -\zeta \frac{\partial f}{\partial Q}.$$

8.2. Un modèle théorique simple pour la diffusion moléculaire [6]

Le coefficient de diffusion D dans un liquide peut se définir à partir de la fonction de corrélation de la vitesse moléculaire dans le liquide en équilibre:

$$(8.8) \quad D = \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle dt = \int_0^\infty g_v(t) dt.$$

La surface limitée par la transformée de Fourier $j_v(\omega)$ de $g_v(t)$ est inversement proportionnelle à la masse de la particule qui diffuse. D'autre part, nous savons [7] que c'est surtout le comportement de $j_v(\omega)$ dans la région des basses fréquences ($\omega \approx 0$) qui est significatif. Tout se passe donc comme si la particule diffusante avait une masse effective beaucoup plus grande que sa masse réelle.

Nous pouvons penser qu'une molécule et ses voisines forment une « super-particule » ou « essaim » doué d'une certaine cohésion et que la partie basse fréquence de la vitesse moléculaire correspond justement à la diffusion de cette « super-par-

ticule». Chaque molécule aurait fondamentalement deux types de mouvements. Le premier serait un mouvement incohérent, individuel, dû, mettons, à la formation de trous. Le deuxième correspondrait au mouvement de l'essaim et serait donc un *mouvement collectif*.

La possibilité de formation d'essaims de quelques molécules semble assez «logique» dans le cas des liquides organiques composés de molécules longues. La formation d'essaims plus larges dépend de l'importance des phénomènes de *corrélation* dans l'ordre local. En tous cas, les essaims n'ont probablement pas de frontières nettes, leur dimension doit être définie par une *longueur de corrélation* caractéristique du fluide. Ils constituent aussi des formations moléculaires à temps de vie limité.

Les corrélations locales sont très importantes dans le cas des cristaux liquides, même dans leur phase isotrope. Les corrélations d'orientation sont les plus fortes et les longueurs correspondantes atteignent des valeurs macroscopiques près de la transition vers l'état mésomorphe (cf. chapitre précédent). Nous pensons que ces mêmes corrélations produisent un effet appréciable sur le spectre des vitesses moléculaires et par conséquent sur la valeur de D .

L'expression (8.8) montre que la valeur de D est une mesure de la surface limitée par $g_v(t)$. Elle ne dépend pas directement des détails du mouvement. Cette propriété est importante dans la mesure où nous ne connaissons pas exactement le mouvement réel et sommes donc obligés d'introduire un modèle. Elle nous permet une certaine liberté dans le choix du modèle.

Considérons maintenant la phase isotrope des cristaux liquides nématiques. Nous admettons, comme ci-dessus, que le mouvement de chaque molécule peut être considéré comme la superposition de son mouvement individuel, incohérent, à l'intérieur de l'essaim, avec le mouvement de celui-ci. L'essaim sera traité comme une particule de dimension ξ (ξ est une longueur de corrélation).

À l'instant initial la molécule se trouve au centre de l'essaim. Au bout d'un temps t nous aurons

$$(8.9) \quad r = R_0 + R$$

où R_0 donne la position de l'essaim par rapport à la position initiale et R donne la position de la molécule par rapport au centre de l'essaim. En admettant que les deux mouvements

sont bien décrits par des équations de diffusion, nous pouvons écrire

$$(8.10) \quad \begin{cases} \langle R_0^2 \rangle = 6 D_\xi t \\ \langle R^2 \rangle = 6 D_W t \\ \langle r^2 \rangle = 6 D t. \end{cases}$$

Si les deux mouvements sont stochastiquement indépendants les expressions (8.9) et (8.10) donnent :

$$(8.11) \quad D = D_W + D_\xi.$$

Le mouvement de l'essaim est de nature «hydrodynamique». Le coefficient de diffusion respectif peut donc s'écrire, d'après la théorie de Stokes-Einstein,

$$(8.12) \quad D_\xi = \frac{k_B T}{\alpha \eta \xi}$$

où α = constante et les autres paramètres ont leur signification habituelle. La longueur de corrélation ξ (dimension de l'essaim) joue le rôle de rayon hydrodynamique de la «sphère équivalente» de Stokes.

Pour le coefficient de self-diffusion moléculaire D_W nous adopterons la formule classique [7, 8]:

$$(8.13) \quad D_W = D_\infty \exp(-W/k_B T).$$

A haute température ($T \gg T_c$) l'ordre local est toujours restreint à quelques molécules. Nous pouvons écrire $\xi \approx a$ où a est une longueur de l'ordre de la longueur moléculaire. En substituant (8.12) et (8.13) dans (8.11) on obtient alors :

$$(8.14) \quad D = (D_\infty + k_B T / \alpha \eta_0 a) \exp(-W/k_B T)$$

ce qui n'est pas très différent de la formule classique (8.13). Pour la région juste au-dessus de T_c les prévisions des formules (8.11) et (8.13) sont très différentes. En effet, à mesure qu'on approche du point de transition vers la phase nématique, la longueur de corrélation ξ augmente rapidement [1-4] et par conséquent D_ξ diminue.

La formule (8.11) prévoit donc une décroissance anormale du coefficient de diffusion juste au-dessus de T_c .

Sur la figure 8.1 nous reproduisons les mesures de Blinc et al. [9-10] sur le PAA. La courbe représentée est donnée par la théorie précédente. Nous constatons qu'à haute température les points expérimentaux suivent la loi (8.14) où $W = 5,7$ kcal/mole est l'énergie d'activation trouvée [11] pour la viscosité. Juste

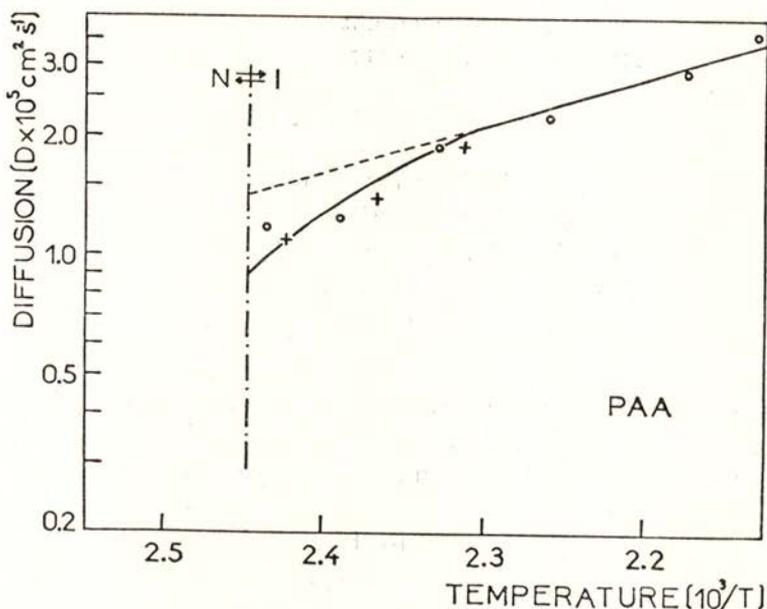


Fig. 8.1 — Variation de D avec la température dans la phase isotrope du PAA. ○, Réf. 9 (RMN); +, Réf. 10 (diff. neutrons). La courbe est donnée par la théorie, Réf. 6.

au-dessus de T_c les résultats expérimentaux montrent [6, 12] une décroissance anormale de D compatible avec la théorie précédente.

Pour $\eta_c \approx 10^{-2}$ poise et $\xi_c \approx 100 \text{ \AA}$ les résultats de la figure 8.1 donnent $D_\xi \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_w \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha \approx 1$. A haute température nous avons toujours $D_\xi < D_w$. Ces résultats semblent assez encourageants mais il faudrait des mesures plus précises et abondantes pour savoir si l'anomalie de D est aussi prononcée que ce qu'on voit sur la figure. Pour la définition numérique de l'équation (8.11) il est aussi très important d'avoir une mesure précise de $T_c - T_c^*$ (cf. Réf. 1-4).

REFERENCES

- [1] P. G. DE GENNES, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [2] T. W. STINSON, J. D. LITSTER, N. A. CLARK, *J. Physique*, **33** C1 (1972), 69.
- [3] Cf. paragraphe 3.5 ou, par exemple, L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ: *Physique Statistique*, Chap. XII (Ed. Mir, Moscou, 1967).
- [4] A. F. MARTINS, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **14** (1971), 85.
- [5] L. D. LANDAU, I. M. KHALATNIKOV, *Dok. Akad. Nauk SSSR*, **96** (1954), 469; L. I. MANDELSTAM, M. A. LEONTOVITCH, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **7** (1937), 438.
- [6] A. F. MARTINS, *Phys. Lett.*, **38A** (1972), 211.
- [7] P. A. EGELSTAFF, *An Introduction to the Liquid State*, Chap. 11 (Academic Press, N. Y. 1967).
- [8] H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 283.
- [9] R. BLINC, D. L. HOGENBOOM, D. E. O'REILLY, E. M. PETERSON, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (1969), 969.
- [10] R. BLINC, V. DIMIC, *Phys. Lett.*, **31A** (1970), 531.
- [11] R. S. PORTER, J. F. JOHNSON, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 51.
- [12] A. F. MARTINS, A. ROUSSEAU, *J. Physique*, **30** C5a (1971), 249.

CHAPITRE IX

RESULTATS EXPERIMENTAUX — III

RELAXATION SPIN-RESEAU EN PHASE ISOTROPE

9.1. Relaxation spin-réseau dans le PAA-CD₃

9.1.1. Résultats expérimentaux

Nous avons fait des mesures de T_1 (protons) en fonction de la fréquence et de la température. Une partie significative de nos résultats est représentée sur la figure 9.1. La figure donne aussi, à titre comparatif, les résultats des mesures de T_1 en phase nématique, pour les mêmes valeurs de la fréquence $\omega_0 = \gamma_H H_0$.

Le fait saillant sur la figure 9.1 est la forte discontinuité subie par $T_1(T)$ au passage de la transition nématique-isotrope. Cette discontinuité dépend de la fréquence ω_0 et serait nulle pour $\omega_0/2\pi \approx 7,1$ MHz, d'après les résultats de la figure et l'équation (5.12)₂ du chapitre V. Pour $\omega_0/2\pi < 7,1$ MHz elle changerait de sens. Tout ceci parce que l'expérience a montré que dans la phase isotrope T_1 ne dépend pas de la fréquence (dans la gamme de fréquences étudiée).

Nous voyons aussi que dans la région de températures considérée dans la figure ($T_c \rightarrow T_c + 30^\circ$ K) les points expérimentaux suivent, avec une très bonne précision, une ligne droite [1]: celle qui est représentée sur la figure résulte de l'interpolation, par la méthode des moindres carrés, sur les points expérimentaux relatifs à $\omega_0/2\pi = 24$ MHz. Elle est donnée par:

$$(9.1) \quad T_1 = 0,768 + 0,0375 (T - T_c).$$

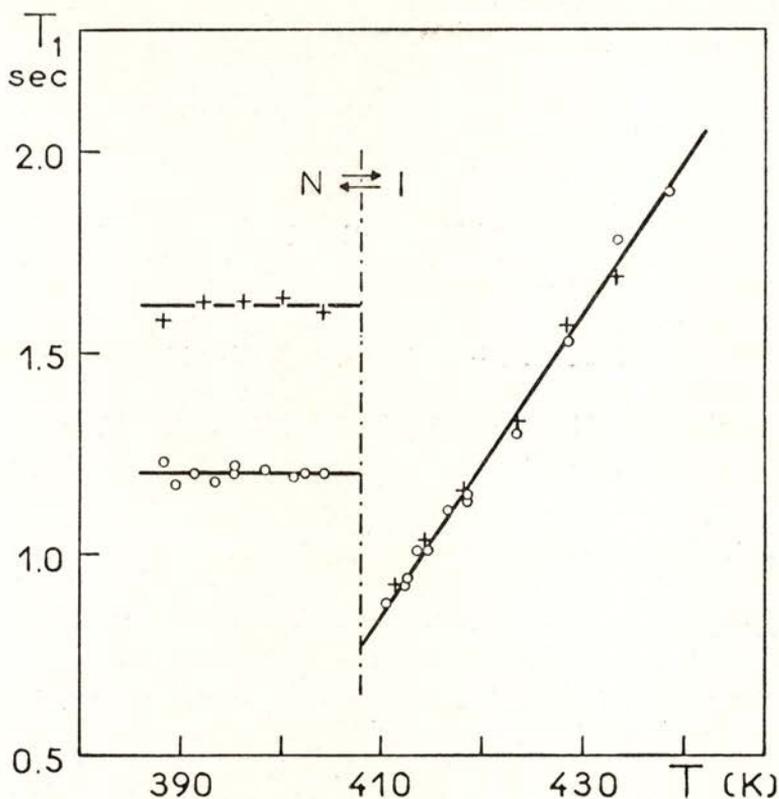


Fig. 9.1 — Variation de T_{1B} (PAA- CD_3) avec la température.
○, 24 MHz; +, 56 MHz.

Les points relatifs à la fréquence $\omega_0/2\pi = 56$ MHz ont été rajoutés après. Ils suivent très bien la même droite.

9.1.2. Discussion sur l'influence des fluctuations de Q

Considérons uniquement la région de températures juste au-dessus de T_c . Plusieurs phénomènes sont susceptibles de provoquer une modulation de l'énergie dipolaire magnétique du système de spins (protons du PAA- CD_3). Nous allons considérer les fluctuations du paramètre d'ordre et la diffusion.

Les fluctuations du paramètre d'ordre modulent surtout l'interaction intramoléculaire. Si leur effet est sensible, dans les

conditions de nos expériences, nous pouvons écrire, en première approximation :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q \propto I_Q(\omega)$$

où $I_Q(\omega)$ est donné par la formule (8.6) du chapitre précédent. Pour plus de détail, il convient de faire l'analogie avec la phase nématique, en rappelant le rapport entre le paramètre d'ordre et le directeur.

Dans les conditions de nos expériences, T_1 n'est pas fonction de la fréquence (cf. fig. 9.1). Par conséquent, si l'expression (9.2) est applicable nous devons avoir $\omega^2 \ll \Gamma^2$. En rappelant que $\Gamma = A/\nu$, formule (8.3), l'expression (9.2) devient

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q \propto \frac{T}{L^{3/2}} \frac{\nu}{A}$$

d'où

$$(9.3) \quad (T_1)_Q \propto \left(\frac{L^{3/2}}{T}\right) \frac{(T - T_c^*)^{1/2}}{\nu}$$

en tenant compte de (7.4), avec $\gamma = 1$. Ceci correspond à l'approximation de Landau dans une théorie de champ moyen et dans cette hypothèse L ne varie pas avec la température. Un traitement un peu plus détaillé est donné ailleurs [1, 2].

En faisant $\nu = \nu_\infty \exp(W_\nu/k_B T)$ [3], le calcul montre que l'expression (9.3) donne une variation pratiquement linéaire de T_1 avec la température dans toute la région de la phase isotrope considérée dans la figure 9.1. Pour ce calcul nous avons fait $W_\nu = 5,7$ kcal/mole, en admettant que les énergies d'activation de ν et de η sont sensiblement les mêmes, ce qui semble être le cas dans le MBBA [3]. Mais il convient de remarquer que la linéarité de (9.3) est, dans le domaine considéré, très peu sensible à la valeur exacte de W_ν . Ceci explique d'ailleurs la «bonne» qualité de l'accord théorie-expérience toujours trouvé dans le cas des mesures de birefringence magnétique, avec des valeurs de W_ν aussi différentes que 5,7 kcal/mole [4-5] et 7,1 kcal/mole [3].

Le fait le plus saillant dans (9.3) n'est pourtant pas la forme de $T_1(T)$ mais les valeurs que T_1 doit prendre près de T_c . D'après (9.3), T_1 doit s'annuler pour $T = T_c^* \approx T_c - 1^\circ \text{K}$. La

figure 9.1 montre que la valeur expérimentale de $(T_1)_{T_c^*}$ est nettement différente de zéro ($\approx 0,7$ s).

Si la valeur expérimentale de $(T_1)_{T_c^*}$ est due à d'autres mécanismes de relaxation (la diffusion, par exemple) nous pouvons écrire

$$(9.4) \quad \frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_Q + \frac{1}{T'_1}$$

en supposant l'indépendance des nouveaux mécanismes de relaxation par rapport aux fluctuations de Q . L'expression (9.4), confrontée avec les résultats expérimentaux montre alors que l'effet des fluctuations de Q doit être négligeable dans tout le domaine de nos expériences.

Il convient de remarquer que la divergence de la densité spectrale des fluctuations de Q ne résulte pas des approximations faites dans les calculs du paragraphe 8.1. Le spectre calculé, dans un cas général, à partir des équations de De Gennes (7.15) diverge aussi [6]. En généralisant l'équation (8.2), ou (8.7), de manière à tenir compte des variations spatiales, éventuellement importantes, du paramètre d'ordre, le résultat est le même. Ce qui peut varier d'une approximation à l'autre est la dépendance en fréquence de $I_Q(\omega)$, mais dans la limite $\omega \ll \Gamma$ imposée par les résultats expérimentaux, on retrouve toujours le résultat (9.3).

Toutes les mesures de T_1 (protons), dans la phase isotrope de plusieurs cristaux liquides, publiées jusqu'à présent, ont donné des résultats comparables aux nôtres (dans le sens de la discussion précédente, c'est-à-dire, en apparent désaccord avec l'expression (9.3)). Des mesures faites sur le deuton (pour $f=8$ MHz), qui sont moins sensibles aux effets de la diffusion, ont aussi donné des résultats équivalents [7].

Il semble donc qu'aux fréquences couramment utilisées en RMN (10-60 MHz) les fluctuations du paramètre d'ordre ne constituent pas un mécanisme efficace de relaxation spin-réseau pour les protons. Nous ferons, au cours du paragraphe 9.2, des remarques qui suggèrent que ces fluctuations peuvent quand même jouer un certain rôle. Mais la situation n'est pas claire.

9.1.3. Discussion sur l'influence de la diffusion

Dans la phase isotrope la constante de diffusion D est de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [16], comme pratiquement tous les liquides isotropes. Dans ces liquides la vitesse de relaxation spin-réseau est souvent dominée par les effets de la diffusion moléculaire, auquel cas on peut écrire [17]:

$$(9.5) \quad \left(\frac{1}{T_1} \right) = \frac{2\pi}{5} N \gamma^4 \hbar^2 \frac{1}{D d}$$

où N est le nombre de spins par unité de volume et d la distance minimum d'approximation des protons (la formule (9.5) est donnée pour les protons, $I=1/2$, dans l'hypothèse $\omega_0 \tau \ll 1$).

En substituant dans (9.5) l'expression (8.11), on obtient:

$$(9.6) \quad T_1(T)_D = \alpha (D_\xi + D_W)$$

ce qui est bien vérifié par l'expérience, comme le montre la figure 9.2. Cette figure est essentiellement une reproduction de la figure 8.1 avec les valeurs expérimentales de $T_1(\text{PAA-CD}_3)$ superposées. La constante de proportionnalité dans (9.6) a la valeur $\alpha \approx 0,85 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^2$.

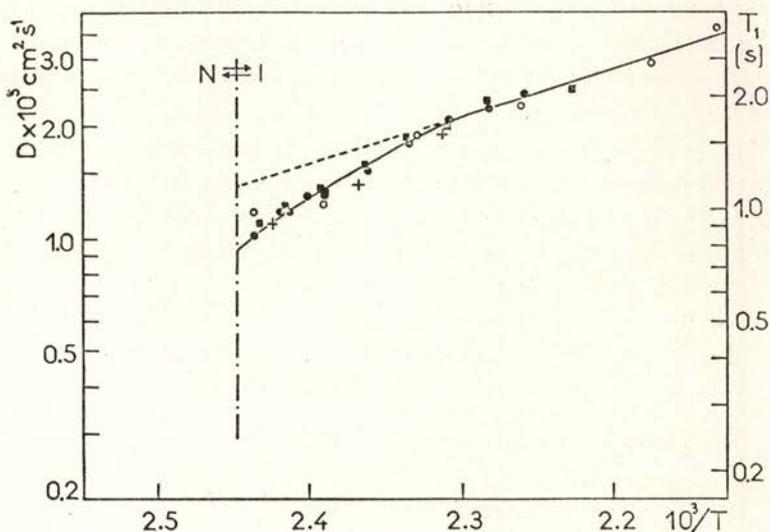


Fig. 9.2 — Vérification de la formule (9.6) du texte.

La contradiction entre (9.6) et (9.1) n'est qu'apparente. En effet, la différence entre une droite et la fonction $D = D_{\xi} + D_W$ dans la région de températures considérée est très petite. Il serait très difficile d'en faire la distinction à partir des mesures de T_1 . Un autre problème posé par l'expression (9.6) est que à la valeur expérimentale de la constante α correspond, d'après nos calculs et la formule (9.5), une valeur de d apparemment trop petite: $d \approx 0,13 \text{ \AA}$. Il est difficile de dire si ce résultat est suffisant pour invalider l'expression (9.6).

L'expression (9.6) pose encore un autre problème. D'après le modèle simple de diffusion introduit au paragraphe 8.2, la partie D_{ξ} de D ne devrait apparemment pas contribuer à la relaxation. En effet, D_{ξ} représente un mouvement cohérent d'un ensemble de molécules et ce qui compte pour la relaxation est le mouvement relatif de molécules voisines. La difficulté peut être tournée en remarquant que le paramètre important est le temps de vie d'une molécule en position fixe par rapport à ses voisines. La nature précise du mouvement n'a pas d'importance. Le temps de vie (ou de corrélation) associé à D_W est donné [17] par une expression du type

$$(9.7) \quad \tau_W = \sigma^2 / 2 D_W$$

où σ est le «diamètre équivalent» de la molécule. Le temps de vie τ_{ξ} associé à D_{ξ} est le temps de vie de l'essaim, considéré comme particule instable (cf. § 8.2). La diffusion résultante D est caractérisée par un temps de corrélation *effectif* qui dépend à la fois de τ_W et de τ_{ξ} .

Malheureusement, nous ne disposons pas encore de mesures assez précises et abondantes du coefficient de diffusion D . La validité de la théorie du paragraphe 8.2 et, par conséquent, de la formule (9.6) n'est pas établie de façon sûre. Dans ces conditions, une analyse plus détaillée des résultats expérimentaux ayant pour base (9.6) ne se justifie pas. Nous allons maintenant considérer une autre hypothèse d'explication des mêmes résultats.

9.1.4. Rotation individuelle des molécules et diffusion (D_W)

Les rotations de chaque molécule, individuellement [18], autour d'axes transversaux sont, en principe, susceptibles d'apporter une contribution notable à la vitesse de relaxation spin-

réseau. Les rotations autour de l'axe longitudinal (grand axe de la molécule) peuvent être négligées. On peut écrire [17]:

$$(9.8) \quad \left(\frac{1}{T_1}\right)_R = 2 \omega_D^2 I(I+1) \tau_R$$

où τ_R est le temps de corrélation caractéristique de la rotation des molécules. Dans le modèle de Debye τ_R est donné par

$$(9.9) \quad \tau_R = \frac{4\pi}{3} \frac{\eta a^3}{k_B T}$$

où a est le rayon de la «sphère équivalente» de la molécule.

Expérimentalement, on vérifie (fig. 9.1) que la vitesse de relaxation est maximum pour $T = T_c$, où elle prend la valeur $(1/T_1)_{T_c} = 1,3 \text{ s}^{-1}$. En substituant cette valeur dans (9.8) on obtient $\tau_R \approx 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Pour $(\eta)_{T_c} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ poise}$ [19], la formule (9.9) donne alors $a \approx 5,2 \text{ \AA}$. Etant données les dimensions de la molécule (cf. § 5.1.2), cette valeur semble trop faible. En plus, il y a incompatibilité entre les prédictions de la formule (9.9) et les résultats de la réf. 19, d'une part, et les résultats de la figure 9.1 d'autre part. La pente de $\log(1/T_1)$ en fonction de $(1/T)$ est $\approx 10 \text{ kcal/mole}$ et ne correspond donc pas à l'énergie d'activation de la viscosité (5,7 kcal/mole).

Considérons maintenant simultanément les effets des rotations individuelles et de la diffusion (D_W) en négligeant les phénomènes collectifs (fluctuations de Q et D_ξ). Nous pouvons écrire:

$$(9.10) \quad \frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{D_W}$$

Si $D_W \sim T/\eta$ et $\tau_R \sim \eta/T$ nous retombons dans le cas antérieur. L'hypothèse $D_W \sim T/\eta$ est très probable pour des températures $T > (T_c + 30^\circ \text{ K})$ et semble être vérifiée par l'expérience [2, 16]. Pour interpréter les résultats expérimentaux à partir de (9.10) il faudrait alors admettre que τ_R n'est pas donné par (9.9). En considérant l'expression plus générale

$$(9.11) \quad \tau = \tau_{R,\infty} \exp(W_R/k_B T)$$

nous pouvons écrire (9.10) sous la forme :

$$(9.12) \quad \frac{1}{T_1} = A \exp(W_R/k_B T) + B \exp(W_{D_W}/k_B T).$$

Cette expression pourrait (aussi !) rendre compte des résultats de la figure 9.1. Pourtant, avec $W_{D_W} = 5,7$ kcal/mole les résultats expérimentaux imposent $W_R \geq 10$ kcal/mole. Pour des contributions $(1/T_1)_R$ et $(1/T_1)_{D_W}$ égales au point de transition, on obtient $W_R \approx 16$ kcal/mole. La valeur $W_R \approx 10$ kcal/mole correspond au cas où l'influence de la diffusion serait négligeable. Pour que (9.12) puisse donner approximativement le comportement linéaire de $T_1(T)$ reproduit sur la fig. 9.1, la contribution du processus (9.11) à la vitesse de relaxation (9.10) ne doit pas être sensiblement inférieure à la contribution de D_W .

Les énergies d'activation ainsi trouvées sont apparemment trop élevées. Nous rappelons que dans la phase nématique les réorientations individuelles des molécules ont une énergie caractéristique $W \approx 4,3$ kcal/mole. L'interprétation de τ_R semble donc suspecte.

9.1.5. Conclusion

Nous avons passé en revue plusieurs possibilités d'«interprétation» des résultats de nos mesures de $T_1(T)$ relatives au PAA-CD₃. Aucune des hypothèses discutées n'offre des garanties suffisantes de validité, ce qui rend la situation confuse. Il est encore possible de combiner certaines des hypothèses antérieures sans pourtant améliorer la vraisemblance des résultats finaux.

La conclusion qui s'impose est que les résultats expérimentaux disponibles (T_1 et D) ne sont pas suffisants pour trancher le problème. Deux types de mesures restent à faire. D'une part, il faudrait connaître le comportement de $T_1(T)$ à haute température. D'autre part, des mesures précises de $D(T)$ sont absolument indispensables. La connaissance des valeurs des paramètres intervenant dans la théorie de De Gennes (paragraphe 7.3) aiderait à préciser certaines idées.

De l'analyse faite au cours des paragraphes précédents, on peut montrer que pour arriver à des conclusions sûres uniquement à partir de $T_1(T)$, il faut étendre les mesures au-delà de

180°C. Nous avons vérifié qu'à des températures aussi élevées nos produits se dégradent très vite. La dégradation est visible par un changement de couleur. Les temps de relaxation varient beaucoup. A $\approx 190^\circ\text{C}$ des changements sont même visibles en analyse thermique différentielle. Il faudra donc prendre des précautions techniques spéciales pour arriver à produire des résultats fiables. Des études sont actuellement en cours qui nous permettront de déterminer précisément les conditions techniques à réaliser pendant les mesures de T_1 et D , à haute température, dans le PAA- CD_3 .

9.2. Résultats relatifs au PAA

9.2.1. Relaxation spin-réseau

La figure 9.3 reproduit une partie des résultats de nos mesures de $T_1(T)$ et $T_1(\omega)$ dans la phase isotrope du PAA. Le comportement de T_1 observé est parfaitement équivalent à celui que nous avons trouvé dans le cas du PAA- CD_3 . La droite

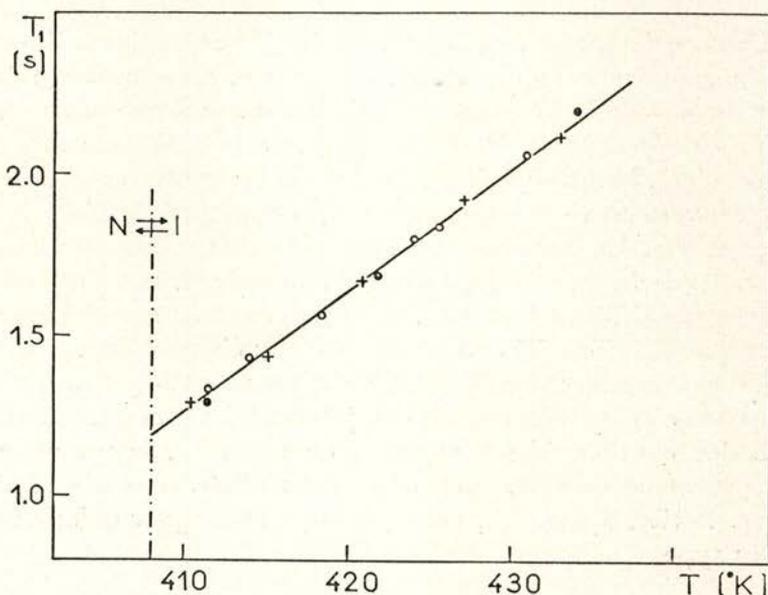


Fig. 9.3 — Variation de $T_1(\text{PAA})$ avec la température. ●, 16 MHz; ○, 24 MHz; +, 60 MHz.

d'interpolation dessinée sur la figure est parallèle à celle définie par l'équation (9.1). La valeur de T_1 pour $T = T_c$ est maintenant égale à 1,19 s au lieu de 0,77 s dans le cas du PAA-CD₃.

L'interprétation à donner à ces résultats ne diffère probablement pas, pour l'essentiel, de celle qui convient dans le cas du PAA-CD₃ et que nous avons discutée au cours des paragraphes antérieurs.

La pente de la droite représentée sur la figure 9.3, ainsi que la valeur de T_1 au voisinage du point de transition, peuvent varier d'un échantillon à l'autre pour des raisons encore mal connues, sûrement variées. Le cas donné sur la figure 9.3 a été choisi arbitrairement sur la base de l'accord trouvé avec les mesures relatives au PAA-CD₃. Les résultats de la figure 9.3 ont été obtenus avec des échantillons «petits» ($\phi = 0,7$ cm; $h \approx 0,5$ cm). Le gradient de température était $\approx 0,5$ °K. Dans ces conditions, nous ne trouvons pas, en général [20], des variations significatives de T_1 avec la fréquence (dans la gamme considérée: 10-60 MHz).

Avec des échantillons plus grands ($\phi = 0,7$ cm; $h \approx 1,5$ cm) et un gradient de température $\approx 1,5$ °K, nous avons obtenu des résultats différents, que nous résumons dans les figures 9.4 et 9.5.

Dans ce deuxième cas, la fonction $T_1(T)$ est toujours linéaire, dans la gamme de températures considérée, mais la pente de la droite dépend de la fréquence ω_0 . Elle est aussi une fonction de l'histoire thermique de l'échantillon [1], comme d'ailleurs dans le cas précédent. Les droites $T_1(T)$ obtenues pour différentes valeurs de ω_0 convergent vers un point (T^*, T_1^*) donné par $T_c - T^* \approx 2,6$ °K et $T_1^* \approx 0,79$ s. La température T^* correspond probablement à la valeur T_c^* de la théorie du chapitre 7, formule (7.4). La différence mesurée $T_c - T_c^* \approx 2,6$ °K (fig. 9.4) est en bon accord avec la valeur $2,5$ °K $< T_c - T_c^* < 3$ °K donnée par Cabane [21].

La convergence des droites vers un point suggère que les fluctuations du paramètre d'ordre jouent ici un certain rôle. La forme des courbes $T_1(\omega)$ suggère, de son côté, la présence de deux processus de relaxation dépendant différemment de la fréquence. A titre spéculatif, nous pouvons remarquer qu'une fonction du type

$$\frac{1}{T_1} = A(T) \omega^{1/2} + B(T) \omega^{-2}$$

peut s'adapter aux courbes des figures 9.4 et 9.5 et est susceptible d'une justification théorique dans le cadre des phénomènes discutés au cours des deux derniers chapitres. Mais nous n'avons pas encore trouvé une interprétation claire et précise qui convienne à l'ensemble de nos résultats (relatifs à la phase isotrope).

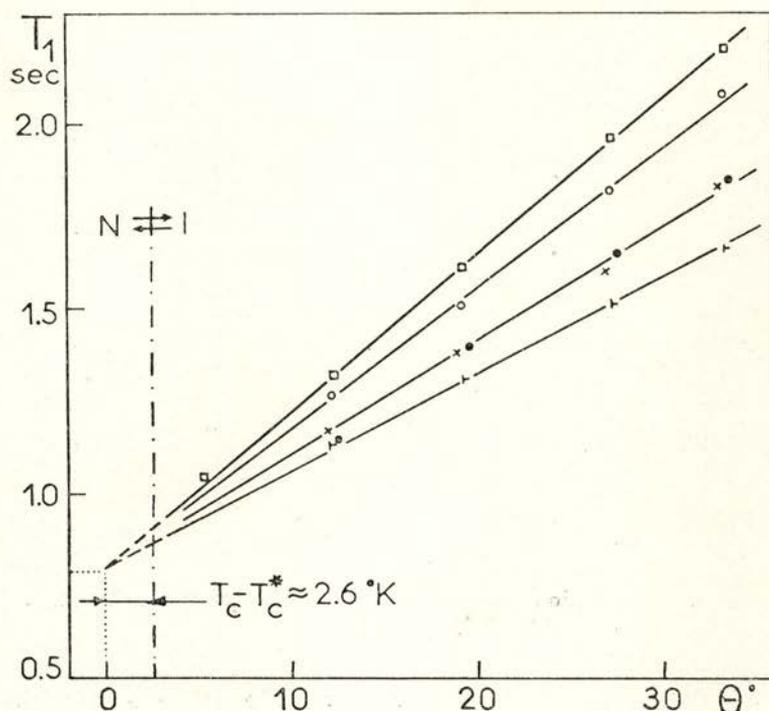


Fig. 9.4 — Variation de T_1 (PAA) avec la température. Echantillons «neufs»: \odot , 12 MHz; \square , 36 MHz. Echantillons dégradés thermiquement (après plusieurs dizaines d'heures d'usage): \bullet , 12 MHz; \times , 48 MHz; \dashv , 60 MHz.

Les résultats que nous trouvons dans la littérature ne sont pas facilement comparables aux nôtres parce que tous les auteurs [7-15] ont publié des mesures de $T_1(T)$ pour une seule fréquence, dans la gamme que nous avons considérée (10-60 MHz). Ce que nous pouvons constater est que la dispersion des valeurs de $T_1(T)$ trouvées par les différents auteurs est beaucoup plus grande (~ 7 fois) en phase isotrope qu'en phase nématique. Si nous considérons la pente des droites d'interpolation [22], la dispersion est aussi anormalement grande (vu la précision possible dans les mesures de T_1). Deux mesures [10, 12] du temps de

relaxation $T_{1\rho}$ (référentiel tournant) ont donné des résultats dont l'un [10] est à peine 40% de l'autre [12], près de la transition. Ceci est en rapport avec des difficultés expérimentales dont nous avons déjà parlé.

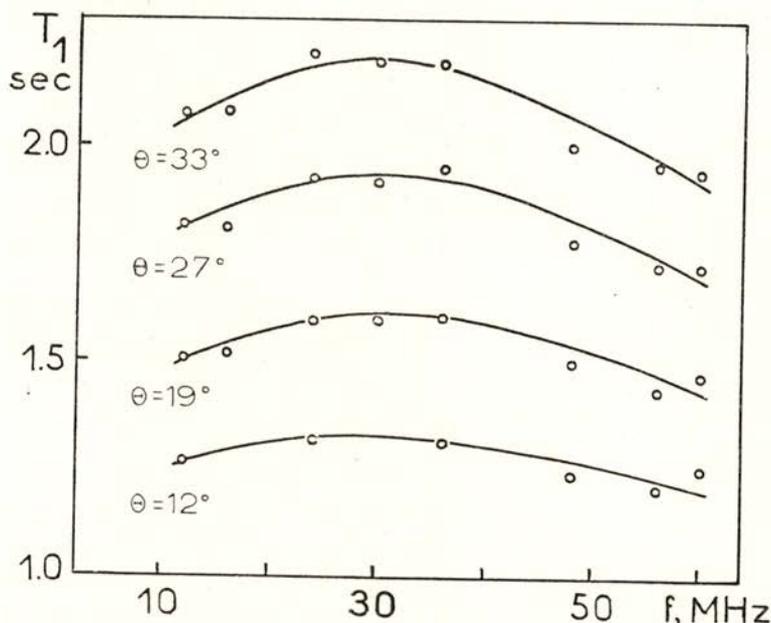


Fig. 9.5 — Variation de T_1 (PAA) avec la fréquence (voir texte). Ici $\theta = T - T_c^*$.

9.2.2. Remarque sur la largeur de raie de RMN-Quadrupolaire de l'azote ^{14}N

Nous avons vu, au cours de ce chapitre, qu'une partie des problèmes posés par l'interprétation des mesures de T_1 sur le proton provient du fait que la vitesse de relaxation peut dépendre à la fois des interactions intra et intermoléculaires. Une partie de ces difficultés peut être évitée en travaillant sur un noyau avec spin $I > 1/2$. Dans ce dernier cas l'interaction quadrupolaire constitue souvent un mécanisme de relaxation largement dominant sur les autres et elle n'est pratiquement modulée que par la rotation de la molécule [23].

Le spectre de résonance de l'azote ^{14}N ($I = 1$), dans le PAA, pourrait donc apporter une information assez facile à traiter sur la dynamique de réorientation des molécules. En particulier, il devrait constituer un meilleur test de la théorie exposée au para-

graphe 8.1. L'inverse de la largeur de raie devrait obéir à une expression du type (9.3).

En effet, Cabane et Clark [21, 24] ont trouvé un élargissement de la raie de résonance de l'azote ^{14}N dans le PAA, en phase isotrope, en accord avec une expression comme (9.3). La largeur de raie devient infiniment grande pour $T = T_c^*$.

Nous avons vérifié que les spectres de résonance du proton ($f \geq 40$ MHz) ne montrent aucun effet comparable. On peut constater un tout petit élargissement, difficilement attribuable aux fluctuations du paramètre d'ordre. On constate aussi un élargissement des raies de RPE [2] mais, à des fréquences aussi élevées, il est difficile d'y voir l'influence des fluctuations du paramètre d'ordre.

Nous avons voulu faire une analyse détaillée de la forme de la raie de résonance de l'azote afin d'obtenir des renseignements sur la dynamique moléculaire qui puissent nous aider à éclaircir un peu la situation relative à la résonance du proton. Malheureusement, les résultats obtenus sont très déconcertants puisqu'ils sont en flagrant désaccord avec ceux de Cabane et Clark. Nous en faisons la comparaison sur la figure 9.6 et montrons trois de

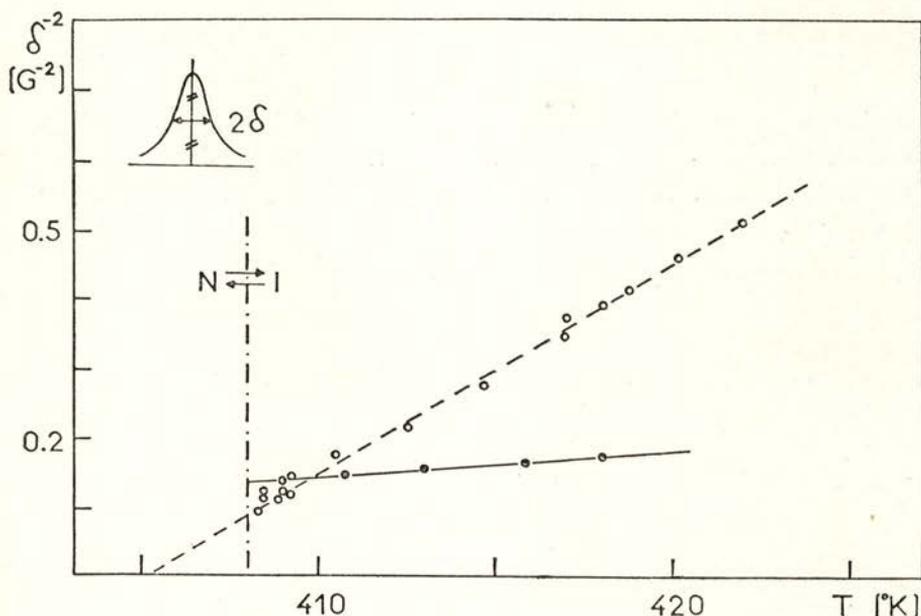


Fig. 9.6 — Largeur de raie de l'azote ^{14}N (PAA) en fonction de la température. \circ , Réf. 21, 3 MHz; \bullet , cet auteur, 5 MHz.

nos spectres sur la figure 9.7. Nos mesures et celles de Cabane et Clark n'ont pas été faites à la même fréquence (5 MHz et 3 MHz respectivement), mais il serait surprenant que le désaccord résulte uniquement de cette différence. Vu les résultats obtenus en rela-

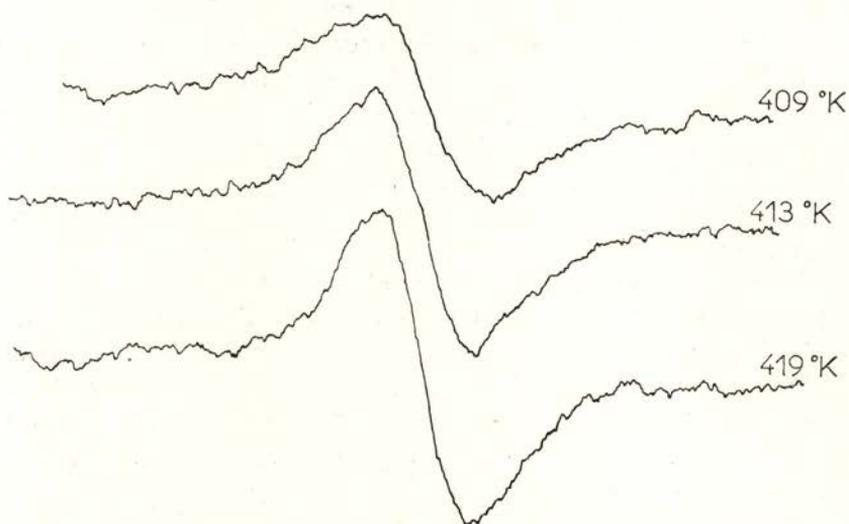


Fig. 9.7 — Spectres de résonance de l'azote ^{14}N (PAA) à 5 MHz.

xation, on pourrait penser aux conditions expérimentales précises dans chaque expérience, en particulier à l'influence des gradients de température. Nous envisageons une étude détaillée de ce problème.

REFERENCES

- [1] A. F. MARTINS, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **14** (1971), 85.
- [2] A. F. MARTINS, A. ROUSSEAU, *J. Physique*, **32** C5a (1971), 249.
- [3] T. W. STINSON, J. D. LITSTER, N. A. CLARK, *J. Physique*, **33** C1 (1972), 69.
- [4] T. W. STINSON, J. D. LITSTER, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 503.
- [5] Les hypothèses de la Réf. 4 ne sont pas self-consistantes: si $\tau \propto (T - T_c^*)^{-4/5}$ (expérience) et A varie linéairement avec T ($\gamma = 1$), alors $A \propto (T - T_c^*)$ et $\nu = A\tau \propto (T - T_c^*)^{-1/5}$, ce qui est différent de $\nu = \nu_\infty \exp(W_c/k_B T)$. La différence est sensible pour $T - T_c^* \lesssim 1^\circ \text{K}$.
- [6] P. G. DE GENNES, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [7] J. J. VISINTAINER, J. W. DOANE, D. L. FISHEL, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13** (1971), 69.
- [8] R. BLINC, D. E. O'REILLY, E. M. PETERSON, G. LAHAJNAR, I. LEVSTEK, *Solid State Communic.*, **6** (1968), 839.
- [9] M. WEGER, B. CABANE, *J. Physique*, **30** C4 (1969), 72.
- [10] R. BLINC, D. L. HOGENBOOM, D. E. O'REILLY, E. M. PETERSON, *Phys. Rev. Lett.*, **23** (1969), 969.
- [11] R. Y. DONG, C. F. SCHWERDTFEGER, *Solid State Communic.*, **8** (1970), 707.
- [12] R. Y. DONG, W. F. FORBES, M. M. PINTAR, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971), 145.
- [13] C. L. WATKINS, C. S. JOHNSON, JR. *J. Phys. Chem.*, **75** (1971), 2452.
- [14] R. Y. DONG, W. F. FORBES, M. M. PINTAR, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **16** (1972), 213.
- [15] R. Y. DONG, *J. Magn. Res.*, **7** (1972), 60.
- [16] A. F. MARTINS, *Phys. Lett.*, **38A** (1972), 211.
- [17] A. ABRAGAM, *Les Principes du Magnétisme Nucléaire*, chap. VIII (Press Univ. France, Paris, 1961).
- [18] En réalité plusieurs molécules (voisines) sont toujours plus ou moins concernées par ce mouvement «individuel». Nous employons ce terme, malgré son imprécision, pour éviter toute confusion avec les modes collectifs de mouvement.
- [19] R. S. PORTER, E. M. BARRALL II, J. F. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966), 1452.
- [20] Une variation de T_1 avec la fréquence a été trouvée au cours de certaines expériences, mais les résultats étaient difficiles à reproduire.
- [21] B. CABANE, «8th Colloquium on NMR Spectroscopy», Aachen, 1971.
- [22] Les résultats des différents auteurs ont été interprétés de façons diverses mais l'approximation linéaire juste au-dessus de T_c est toujours assez bonne.
- [23] W. T. HUNTRESS, JR. *Adv. Magn. Res.*, **4** (1970), 1.
- [24] B. CABANE, W. G. CLARK, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 91.

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSION

CHAPITRE X

CONCLUSION GENERALE

On peut dire que les recherches sur la relaxation magnétique nucléaire dans les cristaux liquides ont débuté en 1969 avec l'article de Pincus [1] prévoyant un comportement assez particulier de $T_1(\omega)$ dans les nématiques (cf. Chapitre IV). Quelques dizaines de travaux ont été publiés depuis et rendent compte des résultats de mesures faites sur plusieurs matériaux liquides cristallins. Malheureusement, la complexité à la fois théorique et expérimentale du problème a condamné à l'insuccès les précédentes tentatives visant à donner une interprétation quantitative des résultats expérimentaux.

Nous avons fourni, dans ce mémoire, les détails théoriques et une stratégie d'analyse pratique qui nous ont permis d'aboutir à une explication quantitative et cohérente de l'ensemble des résultats expérimentaux publiés sur la relaxation magnétique nucléaire et la résonance dans le PAA et ses dérivés par deutériation partielle. Nous avons aussi fourni les bases pour l'interprétation des résultats relatifs à la phase isotrope.

10. 1. Résumé et position des recherches effectuées

10. 1. 1. Phase nématique

Après quelques renseignements généraux sur les différents types de cristaux liquides (chapitre II), nous résumons dans le

chapitre III l'essentiel des propriétés élastiques et hydrodynamiques des cristaux liquides nématiques.

La théorie hydrodynamique de Leslie [2] est présentée d'une manière simple et dépouillée de l'aridité mathématique de l'article original. Nous ne postulons pas l'équation du mouvement du directeur, comme Leslie, mais remarquons tout simplement qu'elle n'est rien d'autre que l'équation d'Euler-Lagrange d'évolution du champ $n(r)$. Cette remarque devrait éliminer une des critiques souvent faites à la théorie de Leslie.

Le chapitre III se termine par une application des équations de Leslie linéarisées à l'étude des fluctuations de grande longueur d'onde. Nous suivons de près l'article original [3] du Groupe d'Orsay tout en simplifiant le formalisme de manière à tenir compte des progrès ultérieurs et à faire ressortir son contenu physique. Les expressions originales pour les temps de relaxation des fluctuations du directeur sont écrites sous une forme particulièrement intéressante pour la relaxation nucléaire puisqu'elle permet de définir et calculer précisément (cf. chapitre V) les valeurs des paramètres K et γ qui interviennent dans la formule de la vitesse de relaxation spin-réseau. Une difficulté bien connue, liée au fait que la RMN ne sélectionne pas un vecteur d'onde donné, est ainsi éliminée.

Un calcul complet et détaillé de la vitesse de relaxation spin-réseau par interaction dipolaire intramoléculaire est présenté au chapitre IV. La formule finale que nous trouvons diffère des précédentes par un facteur numérique assez important. Nous signalons aussi une faute généralement commise dans l'application du formalisme de base (paragraphe 4.3.1) et définissons précisément la structure du terme $1/T'_1$ introduit par Lubensky [4].

Le chapitre V est le premier et le plus important des trois chapitres concernant notre travail expérimental. Il contient une interprétation quantitative complète de l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur la relaxation spin-réseau en phase nématique. Les matériaux étudiés sont le *p*-azoxyanisole (PAA) et ses dérivés par deutériation sélective au niveau des groupes méthyle (PAA-CD₃) et des noyaux aromatiques (PAA- ϕ D₈), mais la méthode d'analyse employée est d'une application plus générale. Nous montrons, théoriquement et par l'expérience, comment séparer les contributions à $1/T_1$ venant des différents groupes de protons à l'intérieur d'une même molécule. Les paramètres $K(T)$

et $\gamma(T)$ intervenant dans l'expression de $1/T_1$ sont calculés avec précision et des formules originales pour le terme $1/T_1'$ et la viscosité $\gamma_1(T)$ sont déduites théoriquement et confirmées par l'expérience. Aussi, une séparation précise, des points de vue théorique et expérimental, est faite entre les contributions à $1/T_1$ provenant des fluctuations collectives d'orientation des molécules, d'une part, et des mouvements de réorientation et diffusion «individuels» (non collectifs), d'autre part. Nous établissons un lien entre l'énergie d'activation caractéristique des mouvements individuels de réorientation des molécules et la viscosité γ_1 (qui concerne les fluctuations d'orientation collectives).

Le chapitre VI résume les résultats d'une analyse de la forme de raie de RMN du PAA-CD₃, faite en collaboration avec Y. Ayant. La structure visible sur chacune des deux raies du spectre du PAA-CD₃ est fondamentalement due à l'interaction entre protons de cycles aromatiques différents (mais sur la même molécule), et non pas à l'interaction entre les protons meta du même cycle, comme il a été admis jusqu'à présent.

10.1.2. Phase isotrope des cristaux liquides nématiques

Le chapitre VII reproduit les points essentiels de la théorie hydrodynamique de De Gennes [5] pour la phase isotrope. Cette théorie est utilisée au début du chapitre VIII, dans le calcul du spectre des fluctuations du paramètre d'ordre \hat{Q} .

Dans la deuxième partie du chapitre VIII sont exposées les idées de base d'un modèle que nous avons imaginé pour la diffusion moléculaire au-dessus de T_c . Nous prévoyons une décroissance anormale (plus rapide) de D à mesure qu'on approche du point de transition, ce qui semble être vérifié par l'expérience (nous ne disposons pas encore de mesures assez précises, permettant une vérification rigoureuse). Cette anomalie serait due à l'importance croissante des modes collectifs de diffusion.

Dans le chapitre IX sont exposés et critiqués nos résultats expérimentaux relatifs à la phase isotrope des cristaux liquides nématiques. Nous discutons l'influence des fluctuations de \hat{Q} , de la diffusion et des mouvements individuels de réorientation des molécules, sur les valeurs de $1/T_1$ mesurées pour le PAA-CD₃ et le PAA. L'interprétation définitive des résultats échappe à cette analyse mais il ressort de la discussion que les fluctuations

de \hat{Q} ne jouent probablement pas un rôle dominant en relaxation nucléaire. Nous présentons aussi des spectres de RMN-Quadripolaire du ^{14}N . Nos résultats sont en désaccord apparent avec ceux de Cabane et Clark [6].

10.2. Quelques problèmes posés par cette recherche

L'analyse développée au cours du chapitre V est extensible à d'autres matériaux et peut alors fournir des résultats comparables à ceux présentés ici (nous avons en cours de réalisation une étude sur ce point). L'étude comparative de différents matériaux doit permettre d'obtenir des renseignements importants sur la nature microscopique de l'ordre liquide cristallin, en particulier de mettre en évidence les liens entre les phénomènes collectifs et le comportement individuel des molécules.

Pour éclaircir certains points de notre étude, il serait très souhaitable de faire des mesures précises du coefficient de diffusion $D(T)$ en phase nématique et isotrope. En particulier, il serait souhaitable d'envisager ces mesures avec les techniques des échos de spin (RMN) en employant des impulsions assez fortes de gradient de champ magnétique plutôt que des gradients statiques (en particulier parce que $T_2 \ll T_1$ dans les nématiques). Les résultats seraient à comparer avec les mesures faites par la technique des traceurs radioactifs [7]. Il convient aussi de compléter les mesures existantes des coefficients de viscosité $\alpha_i(T)$ introduits au paragraphe 3.4.

Une discussion systématique des rapports entre les résultats de cette étude et les résultats des mesures de relaxation diélectrique [8] pourrait fournir des renseignements complémentaires sur la dynamique moléculaire et consolider les connaissances acquises dans chacun des deux domaines.

L'étude de la relaxation magnétique nucléaire, dans les nématiques, à basse fréquence et sous champ magnétique faible (voire nul) serait un prolongement intéressant de notre travail. Avec le même objectif en vue, il serait souhaitable d'augmenter la fréquence ω_0 de mesure jusqu'au point de pouvoir déterminer la limite de validité du régime hydrodynamique des fluctuations d'orientation ($q \approx 1/a$; cf. paragraphe 4.3.2). Dans la pratique, il peut être plus facile de chercher des matériaux avec K/γ petit

que de faire des mesures de relaxation nucléaire à des fréquences ω_0 très élevées.

L'extension de nos connaissances sur la dynamique moléculaire dans les nématiques aux fréquences (et vecteurs d'onde) encore plus élevées pourrait être envisagée en essayant de relier certains résultats de la RMN à d'autres mesures faites en RPE et en diffusion Raman de la lumière (et diffusion de neutrons).

La plupart des cristaux liquides sont formés de molécules dont la structure est constituée d'un corps central (relativement rigide) semblable à la molécule du PAA et d'une ou deux chaînes aliphatiques attachées aux extrémités. Il n'est pas évident que les chaînes obéissent au mêmes lois dynamiques que le corps central. C'est encore un sujet qui mériterait une certaine attention, surtout qu'il peut constituer un bon point de départ pour l'extension des études sur les cristaux liquides à d'autres systèmes liquides partiellement organisés, souvent hétérogènes (certains systèmes biologiques, etc.).

Les mesures du degré d'ordre $S(T)$ sont à revoir (cf. paragraphe 6.3) et il conviendrait de reprendre aussi les mesures de second moment en travaillant maintenant sur des spectres du PAA- CD_3 et du PAA- ϕD_8 . Les techniques expérimentales sont actuellement bien meilleures que jadis [9].

Il ne faut pas oublier, bien sûr, les cristaux liquides cholestériques et les smectiques dont l'étude par relaxation magnétique nucléaire n'a pas encore vraiment démarré (en particulier dû à un manque d'appui théorique). Le champ est vaste et prometteur...

REFERENCES

- [1] P. PINCUS, *Solid State Communic.*, **7** (1969), 415.
- [2] F. M. LESLIE, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **28** (1968), 265.
- [3] ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 816.
- [4] T. C. LUBENSKY, *Phys. Rev.*, **A2** (1970), 2497.
- [5] P. G. DE GENNES, *Molec. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1971), 193.
- [6] B. CABANE, W. G. CLARK, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 91.
- [7] C. K. YUN, A. G. FREDRICKSON, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12** (1970), 73.
- [8] A. J. MARTIN, G. MEIER, A. SAUPE, Faraday Symposium on Liquid Crystals (1971).
- [9] H. LIPPMANN, *Ann. Physik*, **2** (1958), 287.
K. H. WEBER, *Ann. Physik*, **3** (1959), 1.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur L. Néel, Délégué du Haut Commissaire au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour m'avoir donné la possibilité de préparer ce travail dans le cadre du Commissariat à l'Energie Atomique.

Monsieur le Professeur M. Soutif, Président de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Il m'a accueilli quand j'ai voulu entreprendre ce travail et j'ai toujours trouvé auprès de lui une compréhension bienveillante et un appui sans réserve. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Y. Ayant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail. J'ai aussi trouvé en lui un conseiller scientifique de grande valeur, toujours bienveillant. Une partie des résultats de cette thèse lui est due.

J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur P. Rigny pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour son acceptation de participer au jury.

Que Monsieur P. Servoz-Gavin, Chef de la Section de Résonance Magnétique, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'appui amical qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long des quatre dernières années.

Je n'aurai garde d'oublier tous mes camarades du Laboratoire. Je remercie spécialement Messieurs A. Rousseau et J.-P. Boucher pour leur aide sur le plan technique et scientifique. Mesdames E. Marguerettaz et M.-C. Schouler et Mademoiselle P. Ballada ont aussi, de façons diverses, contribué à l'aboutissement de mon travail.

Mademoiselle M. Rocher s'est proposée pour dactylographier mon manuscrit et l'a fait avec une remarquable gentillesse et un désintérêt total. Qu'elle trouve ici l'expression d'une très sincère reconnaissance.

*

Quand je me suis proposé d'entreprendre une activité de recherche scientifique, j'ai trouvé, auprès de mes anciens professeurs à l'Instituto Superior Técnico (Lisbonne), beaucoup d'encouragement et un appui sans réserve. Je tiens à rappeler spécialement les noms de Messieurs les Professeurs Abreu Faro, António da Silveira et Carvalho Fernandes.

*

Le présent travail a été possible grâce à une bourse de l'Instituto de Alta Cultura du Ministério da Educação Nacional, Lisbonne, Portugal, auquel j'exprime ma reconnaissance.