

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE

PRESENTE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES
COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION
DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

BERNARD CAMPBELL

B.Sc. (PHYSIQUE)

ETUDE DES CRISTAUX LIQUIDES 8CB ET 7CB
EN PHASE NEMATIQUE ET ISOTROPE
PAR LA METHODE DE LA SPECTROSCOPIE
DANS LE DOMAINE DU TEMPS.

Juin 87

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Il sous-entendait...
qu'il n'y avait que le Paradis et l'Enfer,
et qu'on ne pouvait être que sauvé ou damné.

⟨Camus⟩

Il vaut mieux régner en Enfer...
... que de servir au Ciel.

⟨Lucifer⟩

RESUME:

L'étude des propriétés diélectriques des cristaux liquides permet d'obtenir des informations sur leur structure moléculaire. La connaissance du processus de relaxation diélectrique, constitue, entre autres, un élément essentiel de l'étude du comportement macroscopique relié à ces structures. Les spectres de relaxations diélectriques des cristaux liquides s'étendent sur une large bande de fréquences. Pour couvrir une bande aussi étendue, nous utilisons une technique communément appelée "S.D.T." ou la méthode de "spectroscopie dans le domaine du temps". Cette technique permet de couvrir, en une seule mesure, une large bande de fréquences. On obtient ce résultat par l'application des propriétés des transformées de Laplace à la réponse temporelle d'un diélectrique soumis à un échelon de tension. La rapidité de ce procédé procure des avantages pour la mesure des propriétés diélectriques aux températures de changement de phase des cristaux liquides.

Nous appliquons la SDT à l'étude des propriétés diélectriques

des cristaux liquides heptylcyanobiphényl (7CB) et octylcyano-biphényl (8CB) dans les phases isotropes et nématiques ainsi que dans la mésophase smectique A propre au 8CB. Nous avons choisi ces cristaux pour deux raisons: premièrement pour vérifier certaines hypothèses sur l'alignement du 8CB par effets de surface proposées par Bose et al. dans un article précédent et deuxièmement, pour comparer le comportement dynamique de ce cristal liquide avec un autre similaire, le 7CB, qui ne possède pas d'influence de la mésophase smectique A dans son processus de relaxation.

Nos mesures, en phase nématique, sont effectuées dans trois configurations expérimentales différentes: sans champ magnétique, avec champ magnétique perpendiculaire à la propagation du champ électrique, et dans une configuration hybride, que nous avons nommé "semi - parallèle - semi - perpendiculaire", créée par un champ magnétique parallèle au plan de propagation du champ électrique radial. Le champ magnétique induit ces configurations par l'alignement du directeur $\vec{n}$ des molécules.

Les résultats statiques concordants des configurations perpendiculaire et sans champ magnétique démontrent que les deux configurations provoquent un alignement moléculaire similaire et confirment l'hypothèse de Bose et al. De plus, en utilisant les résultats de ces deux configurations avec ceux de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, nous produisons, pour la première fois par spectroscopie temporelle, des résultats sur

la composante parallèle de la permittivité diélectrique statique des cristaux liquides 7CB et 8CB. Ces résultats se comparent avantageusement avec les résultats d'autres sources.

Dans le but d'effectuer une analyse des différents processus de relaxations de ces deux cristaux liquides pour les trois configurations, nous avons développé un logiciel d'analyse basé sur la théorie de Bordjewicki[12]. Nos résultats d'analyse, pour ces deux cristaux liquides, se comparent avantageusement avec la littérature et ceux de la composante parallèle sont une primeur en SDT. Nous n'avons pas observé, dans nos résultats, la relaxation basse fréquences de la composante perpendiculaire du 7CB observée par Macrenier et al[36]. Puisque cette relaxation s'apparente à celle de la composante parallèle, nous croyons à un mauvais alignement du directeur pour les mesures effectuées par cette équipe. De plus, pour le cristal liquide 7CB, nous avons comparé nos résultats avec ceux prédit par la théorie de Martin et al.[34]. Nous obtenons un bon accord qualitatif pour le processus de relaxation principale mais nos résultats diffèrent de la théorie en ce qui concerne les processus de relaxations secondaires. Alors que la théorie prévoit des relaxations secondaires dépendantes de la température, nous n'observons que deux de ces relaxations secondaires et elles sont indépendantes de la température. Nous concluons qu'elles sont probablement associées à un mouvement intramoléculaire.

REMERCIEMENTS

Les travaux ainsi que les mesures et calculs cités dans ce mémoire furent produits avec l'équipement du groupe de recherche sur les diélectriques de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

J'adresse mes remerciements sincères à mon ami et collaborateur, le Docteur Shin Yagihara de l'Université de Tokai au Japon, pour sa grande participation aux mesures effectuées.

Des remerciements sont également adressés à Monsieur Mustapha Mérabet et au Professeur Louis Marchildon pour leurs discussions pertinentes tout au long de ce projet.

À mes collègues et amis du groupe de recherche sur les diélectriques, j'exprime toute ma reconnaissance pour l'encouragement et la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard.

Enfin, j'adresse mes remerciements sincères au Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), au ministère de l'éducation du Québec (FCAR) et à l'Université du Québec à Trois-Rivières (FIR) pour leur support financier.

TABLE DES MATIERES

Résumé	iii
Remerciements	vi
Table des matières	viii
Note au lecteur	xii
Introduction	1

CHAPITRE I: MESURE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE PAR
SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS.

1.1 Relaxation diélectrique	5
1.2 Fonction de réponse diélectrique	6
1.3 Techniques de mesure en spectroscopie temporelle ..	10
1.4 Méthode d'analyse fréquentielle	16
1.5 Problèmes causés par les propriétés du diélectrique	24
1.6 Fonctions de corrections pour les cas limites	28
1.7 Formes et superpositions de spectres de relaxations	35
1.7.1 Forme du spectre de relaxations	38
1.7.2 Méthode de Böttcher et Bordewijk	42
1.6.3 Calcul approximatif de la fonction de	

distribution des temps de relaxations	43
---	----

CHAPITRE II: MONTAGE ET LOGICIEL D'EXPLOITATION.

2.1 Système générateur d'impulsions HP1105A/1106B	48
2.2 Système d'échantillonnage	51
2.3 Système d'acquisition des données	53
2.3.1 Le comparateur	56
2.3.2 Le convertisseur analogique-numérique ND560 .	58
2.3.3 L'unité de contrôle ND4420	58
2.3.4 L'écran	59
2.4 Lignes de transmission des signaux	60
2.5 Cellule thermostatée	60
2.6 Champ magnétique	63
2.7 Le mini-ordinateur, l'ordinateur CYBER173	
et les logiciels	64
2.7.1 Le mini-ordinateur ND812	64
2.7.2 L'ordinateur CYBER-173	64
2.7.3 Les logiciels	65
2.7.3.1 Méthode de Samulon	65
2.7.3.2 Décomposition des spectres	
de relaxations	67

CHAPITRE III: ETUDE DES CRISTAUX LIQUIDES 7CB ET 8CB.

3.1 L'état cristal liquide	75
3.1.1 Caractéristiques diélectriques	

de la phase nématique	76
3.1.2 Orientation des molécules par champ magnétique	80
3.1.4 Configurations semi-parallèle-semi-perpendiculaire et perpendiculaire	83
3.2 Propriétés diélectriques des cristaux liquides 7CB et 8CB, considérations techniques	86
3.3 Mesures diélectriques des cristaux 7CB et 8CB	90
3.3.1 Composante statique de la permittivité: Cristaux liquides 7CB et 8CB	91
3.3.2 Comportement diélectrique dynamique du 8CB ..	97
3.3.2.1 8CB Perpendiculaire et sans champ magnétique	102
3.3.2.2 8CB semi-parallèle-semi-perpendiculaire	108
3.3.2.3 8CB Parallèle	116
3.3.2.4 Comparaison avec la littérature sur le 8CB	117
3.3.3 Comportement diélectrique dynamique du 7CB ..	120
3.3.3.1 7CB perpendiculaire et sans champ magnétique	120
3.3.3.2 7CB semi-parallèle-semi-perpendiculaire	123
3.3.3.3 7CB Parallèle	129
3.3.3.4 Comparaison avec la littérature sur le 7CB	130
3.4 Comparaison des comportements dynamiques des cristaux 8CB et 7CB	134

3.5 Conclusions	135
Bibliographie	140
ANNEXE type	143

NOTE AU LECTEUR:

Les annexes A à H auxquelles réfère ce mémoire sont reliées dans un document distinct. Ce document est disponible en deux copies à la bibliothèque du Groupe de Recherche sur les Diélectriques de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Pour une référence rapide sur le genre de graphiques contenus dans les différentes annexes, on fournit une annexe type à la fin du mémoire. Cette annexe montre les caractéristiques principales des différents graphiques cités dans le texte.

INTRODUCTION:

L'étude des propriétés diélectriques des cristaux liquides permet d'obtenir des informations sur leur structure moléculaire. La connaissance du processus de relaxation diélectrique, constitue, entre autres, un élément essentiel de l'étude du comportement macroscopique relié à ces structures. Or, les spectres de relaxations diélectriques des cristaux liquides s'étendent généralement sur une large bande de fréquences; soit de quelques hertz à plusieurs gigahertz. Pour couvrir une bande de fréquences aussi étendue, les méthodes fréquentielles nécessitent un investissement considérable en matériel coûteux.

Dans ce travail nous utilisons une approche différente pour obtenir les spectres de relaxations diélectriques des cristaux liquides. Cette méthode est communément appelée SDT ou la méthode de la "spectroscopie dans le domaine du temps". Cette technique, contrairement aux méthodes fréquentielles, permet de couvrir, en une seule mesure, une bande de fréquences allant de 100 KHz à 10GHz. On obtient ce résultat par l'application des propriétés des

transformées de Laplace à la fonction de réponse temporelle d'un diélectrique soumis à un échelon de tension.

Nous appliquons cette technique à l'étude des propriétés diélectriques des cristaux liquides heptylcyanobiphényle (7CB) et octylcyanobiphényle (8CB). Les mesures sont effectuées sur une plage de température couvrant les phases isotropes et nématiques. Les cristaux liquides possédant, en phase nématique, des propriétés anisotropes, nous utilisons un champ magnétique dans certaines configurations expérimentales pour provoquer des alignements moléculaires particuliers.

Nos mesures, en phase nématique, sont effectuées dans trois configurations expérimentales différentes: sans champ magnétique, avec champ magnétique perpendiculaire à la propagation du champ électrique, et dans une configuration hybride, que nous avons nommé "semi - parallèle - semi - perpendiculaire", et qui est créée par un champ magnétique parallèle au plan de propagation du champ électrique radial.

Les résultats statiques relatifs aux configurations perpendiculaire et sans champ magnétique démontrent que les deux configurations provoquent un alignement moléculaire similaire. De plus, en utilisant les résultats de ces deux configurations avec ceux de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, nous produisons, pour la première fois par spectroscopie temporelle, des résultats sur la composante

parallèle de la permittivité diélectrique complexe des cristaux liquides 7CB et 8CB. Ces résultats se comparent avantageusement avec les résultats d'autres sources.

Dans le but d'effectuer une analyse des différents processus de relaxations de ces deux cristaux liquides pour les trois configurations expérimentales, nous avons développé un logiciel d'analyse. Ce logiciel, basé sur la méthode de décomposition des fonctions de distribution des temps de relaxations proposée par Bordjewicki[12], est assez sensible pour discerner une différence entre les fréquences de relaxations de deux alignements moléculaires similaires, du point de vue statique, tel que ceux engendrés par les configurations expérimentales perpendiculaire et sans champ magnétique.

L'application de ce logiciel à nos mesures de la permittivité nous procure des informations sur les fréquences de relaxations dans les phases isotrope et nématique. Nos résultats, sur le comportement dynamique des deux cristaux liquides, se comparent avantageusement avec la littérature. De plus, pour le cristal liquide 7CB en particulier, nous avons comparé nos résultats avec ceux prédit par la théorie de Martin et al.[34] et nous obtenons un bon accord qualitatif pour le processus principal de relaxation. Nous observons également deux relaxations secondaires, pour les deux cristaux liquides, qui semblent indépendantes de la température dans l'intervalle 25° à 60° . Nous concluons quelles sont probablement associées à un mouvement intramoléculaire.

Ce travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre résume les théories diélectriques et la mesure de la permittivité diélectrique par la spectroscopie dans le domaine du temps. Un bref exposé sur la méthode de décomposition des spectres de relaxations et sur les équations de base qui en découlent termine ce premier chapitre. Le second chapitre décrit le montage expérimental et les logiciels utilisés. On traite en particulier du logiciel de décomposition et de la technique utilisée pour diminuer l'influence des bruits parasites sur les résultats. Finalement, le troisième chapitre présente la théorie des propriétés diélectriques des cristaux liquides en phase nématique, les considérations techniques pour la mesure de ces propriétés et l'analyse des résultats obtenus de ces mesures.

Le travail est complété par huit annexes comprenant les résultats détaillés des mesures effectuées.

CHAPITRE I

MESURE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE DU TEMPS.

1.1 RELAXATION DIELECTRIQUE.

Les équations fondamentales de Maxwell définissent le comportement d'un diélectrique linéaire et isotrope sous l'action d'un champ électrique statique par les relations:

$$D = E + 4\pi P = E + 4\pi XE \quad (1.1)$$

$$D = (1 + 4\pi X)E = \epsilon_0 E \quad (1.2)$$

où D exprime le déplacement électrique, E le champ électrique, P la polarisation électrique, X la susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité diélectrique statique.

Ainsi, l'action d'un champ électrique statique sur un matériau produit un déplacement électrique proportionnel à la permittivité statique et ce déplacement atteint un niveau d'équilibre stable. Sous l'action d'un champ électrique variable $E(t)$ appliqué à un matériau polaire, un déphasage peut apparaître pour une certaine bande de fréquences entre le déplacement électrique $D(t)$ et le champ électrique $E(t)$. On tient compte du

déphasage entre $D(t)$ et $E(t)$, pour une fréquence "f" donnée, en introduisant une permittivité complexe ϵ^* dans la relation (1.2).

$$D = \epsilon^* E \quad (1.3)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' + j \epsilon'' \quad (1.4)$$

où ϵ' représente la dispersion diélectrique et ϵ'' l'absorption diélectrique. La relation (1.3) décrit le comportement de la permittivité diélectrique pour une certaine bande de fréquences propre à chaque diélectrique. En dehors de cette bande l'absorption diélectrique est nulle et la relation entre le déplacement D et le champ E s'exprime simplement par la relation (1.2) à l'aide de deux valeurs constantes de la dispersion; soit ϵ_0 pour les basses fréquences et ϵ_∞ pour les hautes fréquences. La dépendance fréquentielle de la dispersion et de l'absorption diélectrique décrit le phénomène de relaxation d'un matériau polaire soumis à un champ électrique variable. Cette relaxation caractérise le retour à l'équilibre de l'ensemble des dipôles qui interagissent avec le champ électrique externe.

1.2 FONCTION DE REPONSE DIELECTRIQUE

Supposons un matériau diélectrique polaire, linéaire et isotrope placé entre les électrodes d'un condensateur de capacité géométrique C et soumis à l'action d'un voltage électrique variable $U(t)$ pendant un intervalle de temps $[u, u+du]$ (fig. 1.1).

Sous l'action du champ électrique il se produit une accumulation de charges infinitésimales aux électrodes et, en général, cette accumulation atteint sa valeur d'équilibre à des temps "t" supérieurs à "u+du". En supposant qu'une charge infinitésimale $dQ(t)$, au temps t supérieur à u, soit linéairement proportionnelle à la tension infinitésimale $dU(u)$, on peut poser:

$$dQ(t) = C\vartheta(t-u)dU(u) \quad (1.5)$$

où $\vartheta(t-u)$ est la fonction de réponse du diélectrique. On exprime alors la charge totale résultante comme la somme de toutes les charges infinitésimales:

$$Q(t) = C \int du \vartheta(t-u) [dU(u)/du] \quad (1.6)$$

En intégrant par partie nous obtenons:

$$Q(t) = C \left[\left. U(u)\vartheta(t-u) \right|_0^t + \int_0^t du U(u) [d\vartheta(t-u)/du] \right] \quad (1.7)$$

On associe la réponse instantannée $\vartheta(0)$ à la limite hautes - fréquences de la permittivité ϵ_∞ et comme $U(0) = 0$ la relation (1.7) devient:

$$Q(t) = C \left[\epsilon_\infty U(t) + \int_0^t du [d\vartheta(t-u)/du] U(u) \right] \quad (1.8)$$

Pour un signal $U(t)$ de forme sinusoïdale et de fréquence angulaire " ω ", $U(t) = U_0 \exp(j\omega t)$; la relation entre la charge

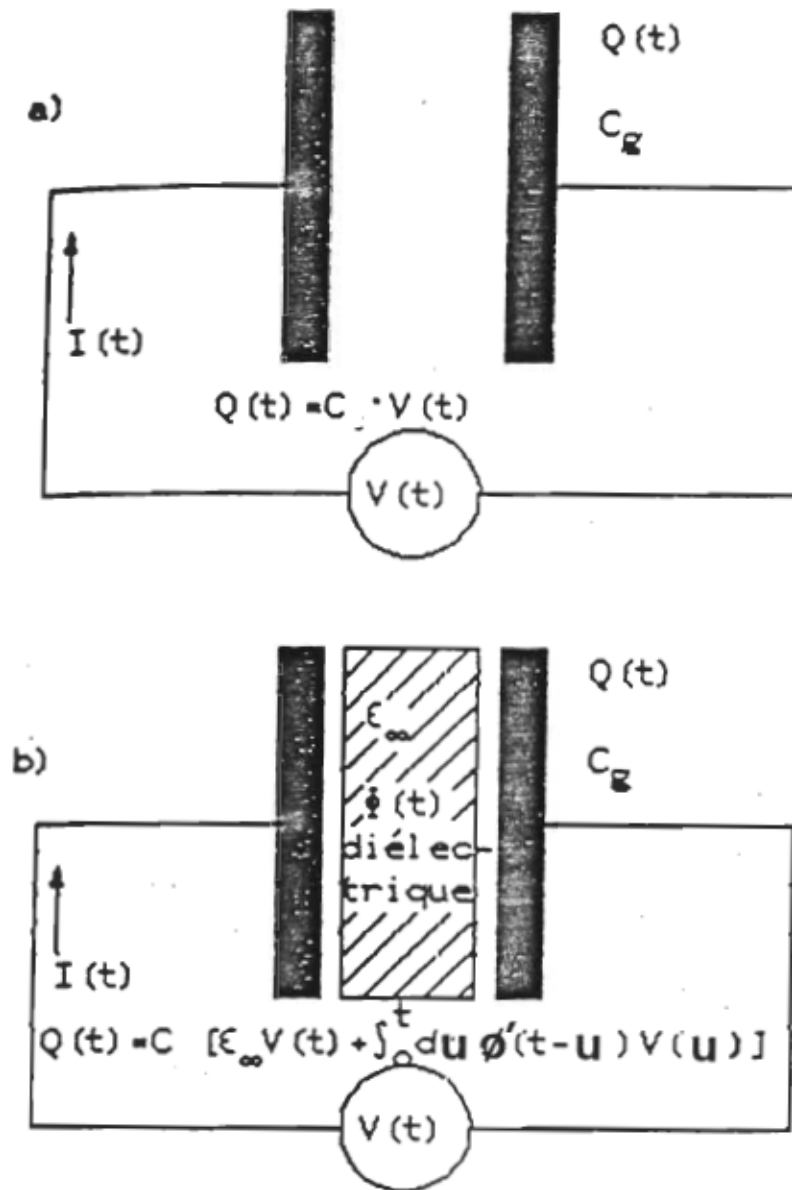


Fig. 1.1: Condensateur plan. a) Vide
b) Rempli avec un diélectrique

électrique et la fonction de réponse du diélectrique devient:

$$Q(t) = C \left[\epsilon_{\infty} U_0 \exp(j\omega t) + \int_0^t du [d\epsilon(t-u)/du] U_0 \exp(j\omega u) \right] \quad (1.9)$$

En opérant une intégrale à l'infini tout en considérant le changement de variable $x=t-u$ la relation (1.9) devient:

$$Q(t) = C \left[\epsilon_{\infty} U_0 \exp(j\omega t) + U_0 \exp(j\omega t) \int_0^{\infty} [d\epsilon(x)/dx] \exp(-j\omega x) dx \right] \quad (1.10)$$

L'intégrale représente la transformée de Laplace de $[d\epsilon(x)/dx]$ et est notée $\mathcal{E}[d\epsilon(x)/dx]$. En considérant également la relation entre la charge $Q(t)$, le voltage $U(t)$ et la capacité du condensateur $C_c = \epsilon^* C$ tel que:

$$Q(t) = C_c U(t) = C \epsilon^* U_0 \exp(j\omega t) \quad (1.11)$$

Nous obtenons de (1.11) et (1.10):

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = \mathcal{E}[d\epsilon(x)/dx] \quad (1.12)$$

Ainsi, on peut obtenir, à partir de la transformée de Laplace de la fonction de réponse diélectrique à un voltage variable dans le temps, la permittivité diélectrique complexe $\epsilon^*(j\omega)$, fonction de la fréquence.

On utilise en spectroscopie dans le domaine du temps (SDT)

cette méthode pour obtenir des informations sur la permittivité diélectrique. L'emploi d'un voltage de forme échelon, appliqué au matériau diélectrique pour en obtenir la réponse diélectrique, permet de mesurer la permittivité diélectrique sur une large bande de fréquences. En effet, les propriétés de la transformée de Laplace entraînent, lorsque celle-ci est appliquée à un signal échelon parfait, de temps de montée nul, une fonction ayant des composantes sur tout le domaine fréquentiel:

$$\mathcal{L}[U(t)] = U(j\omega) ; 0 < \omega < \infty \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} U(t) &= 0 ; t < t_0 \\ &= U_0 ; t > t_0 \end{aligned}$$

En pratique, la production d'un échelon de tension possédant un temps de montée nul n'est pas réalisable. Les meilleurs résultats s'obtiennent par un système de déclenchement à diode tunnel. Les caractéristiques du signal obtenu par ce genre de dispositif sont exposées au chapitre II. Dans les meilleurs cas, nous obtenons un signal de type échelon avec un temps de montée de 40 ps environ. La transformée de Laplace de ce signal procure des composantes fréquentielles utilisables jusqu'à 10 GHz.

1.3 TECHNIQUES DE MESURE EN SPECTROSCOPIE TEMPORELLE.

On utilise, en SDT, des lignes de transmission micro-ondes pour retarder certaines réflexions parasites et bien séparer la

fonction de réponse diélectrique du signal incident, de type échelon, appliqué au matériau diélectrique. On peut ainsi déduire, par observations temporelles du signal incident $U(t)$ et de la réflexion $R(t)$, la fonction de réponse diélectrique $\emptyset(t)$, et ensuite, par transformée de Laplace, obtenir la permittivité diélectrique complexe $\epsilon^*(j\omega)$ en fonction de la fréquence.

Le dispositif expérimental consiste en un ensemble de lignes de transmission coaxiales reliant un générateur d'ondes rectangulaires au matériau diélectrique par le biais d'un échantillonneur. Ce dernier sert à mesurer le signal incident en provenance du générateur d'ondes rectangulaires et le signal réfléchi par l'échantillon diélectrique (fig. 1.2). Etant donné que toutes ces composantes ont une impédance calibrée à 50 ohms, on peut assumer que les réflexions des signaux incidents ne sont altérées que par les propriétés de l'échantillon diélectrique inséré en bout de ligne. On observe alors la première partie du signal rectangulaire incident, en guise d'échelon de tension, et la réflexion de cette portion du signal rectangulaire nous procure les informations sur le diélectrique.

La réflexion totale, provoquée par la présence du diélectrique en bout de ligne, est composée principalement des multi-réflexions à l'interface air-diélectrique. La fig. 1.3c illustre la forme idéalisée du signal observé. Cette forme résulte de la somme des contributions des différentes réflexions retardées. Le schéma de la fig. 1.3a illustre les réflexions

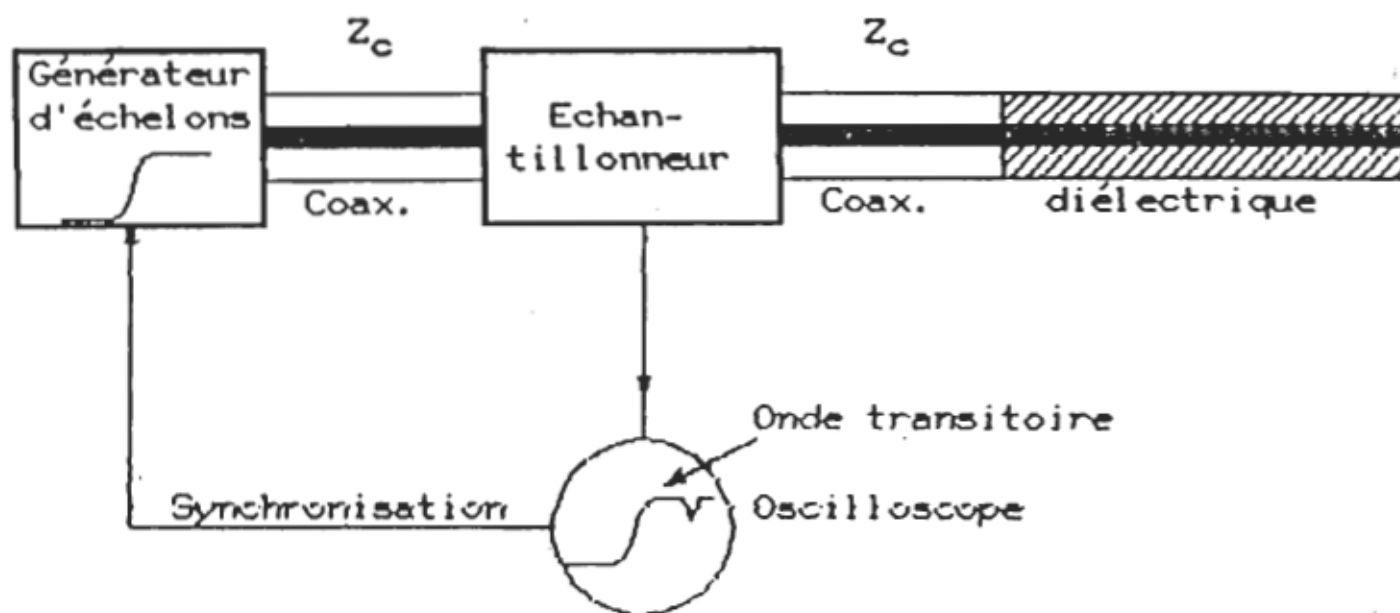


Fig. 1.2: Diagramme de base d'un système de spectroscopie temporelle.

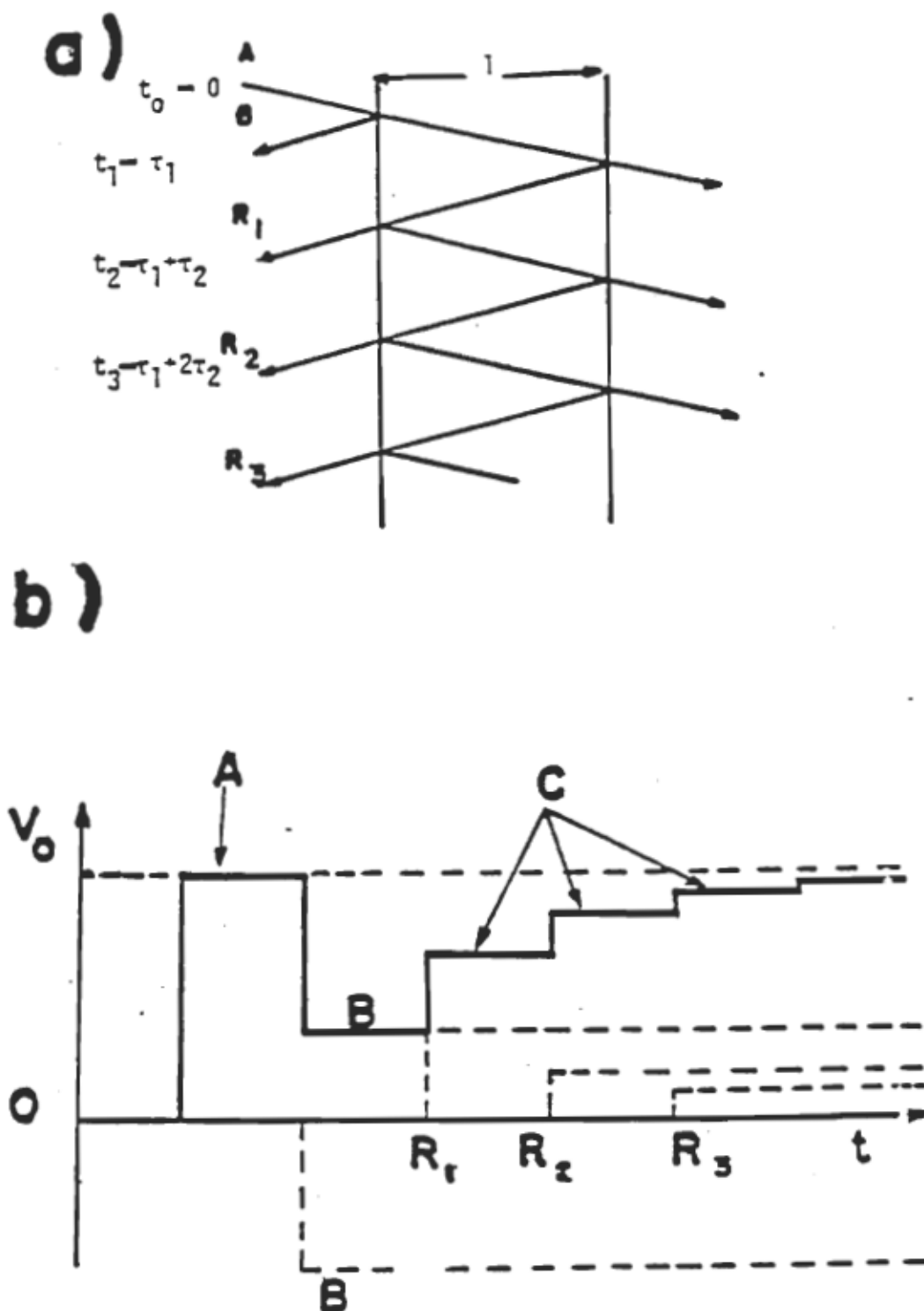


Fig. 1.3 a) Décalage temporelle des différentes réflexions.
b) Contribution des différentes réflexions.

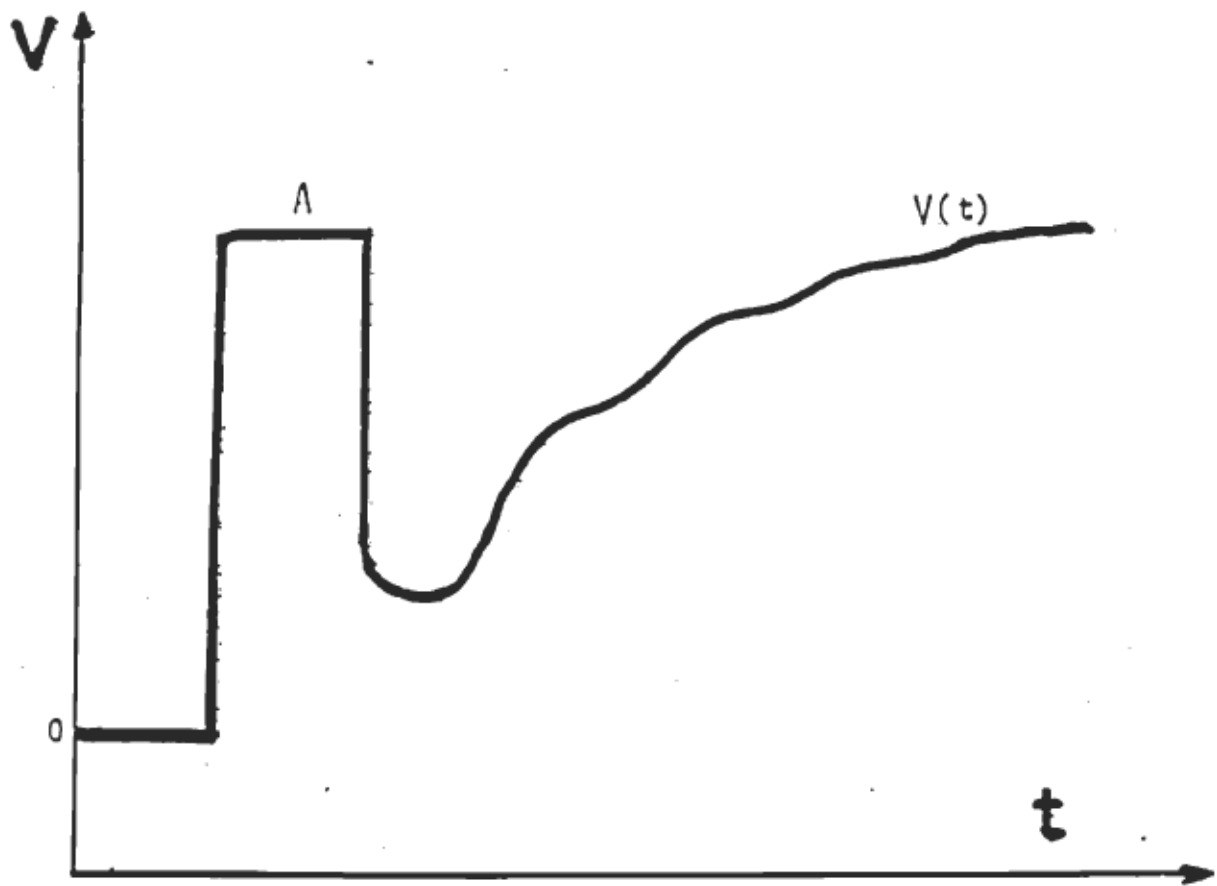


Fig. 1.3c: Forme idéalisée de l'onde observée par l'oscilloscope.

multiples échelonnées dans le temps où $T_1, T_2, T_3...$ représente les temps aller - retour requis par l'onde pour traverser la longueur "l" du diélectrique. La fig. 1.3b montre les différentes réflexions $R_1, R_2, R_3...$ qui possèdent des intensités de plus en plus faibles. La somme algébrique de ces différentes réflexions définit l'onde observée par l'oscilloscope.

La relation (1.12) nécessite la connaissance de la fonction de réponse diélectrique $\delta(t)$, pour évaluer la permittivité complexe. Or, nous observons la réflexion $R(t)$ avec l'appareillage expérimental et du principe de superposition dans le domaine du temps, cette réflexion s'exprime:

$$R(t) = \int_0^t H(t-u)U_0(u)du = H(t)*U_0(t) \quad (1.14)$$

$H(t)$ est la fonction de réponse du diélectrique sous l'action de $U_0(t)$ et "*" indique un produit de convolution. Pour résoudre (1.14) par méthode temporelle, des hypothèses, contraires à la nature même de la relation, sont pratiquement inévitables car la déconvolution est une opération complexe[2]. La méthode fréquentielle contourne ce problème puisque la transformée de Laplace de la relation (1.14) change le produit de convolution en un produit élémentaire tel que:

$$r(j\omega) = h(j\omega)v_0(j\omega) \quad (1.15)$$

Dans cette relation, $h(j\omega)$ décrit le comportement du

diélectrique dans le domaine fréquentiel, et s'obtient facilement des transformées de Laplace du signal incident $U_0(t)$ et de la réflexion $R(t)$ tel que:

$$h(j\omega) = \left[\int_0^{\infty} R(t) \exp(-j\omega t) dt \right] \times \left[\int_0^{\infty} U_0(t) \exp(-j\omega t) dt \right]^{-1} \quad (1.16)$$

1.4 METHODE D'ANALYSE FREQUENTIELLE.

Une analyse fréquentielle, basée sur les propriétés des transformées de Laplace des signaux temporels $U_0(t)$ et $R(t)$, a été proposée par Sugget et al [21,22,23]. Les différentes contributions [3,20,24,25,26] ont permis d'atteindre une grande précision dans l'expression de la permittivité complexe en fonction des paramètres impliqués dans la technique SDT.

$$\varepsilon^*(j\omega) + Yx \coth(x) / j\omega l C = \dots \quad (1.17)$$

$$\dots = (c/j\omega l) [(v_0(j\omega) + r(j\omega)) / (v_0(j\omega) - r(j\omega))] (x \coth(x) + j\omega l l Y)$$

La relation, entre la permittivité complexe $\varepsilon^*(j\omega)$ et les transformées de Laplace $v_0(j\omega)$ et $r(j\omega)$, est fonction des différents paramètres du système expérimental. Ainsi, on retrouve, dans la relation (1.17); "Y" l'admittance de la terminaison du système, "L" l'inductance et "C" la capacité géométrique des lignes utilisées, "c" la vitesse de la lumière, "l" la longueur de l'échantillon, et "x" défini selon la relation:

$$x = j\omega l \xi^*(j\omega)/c \quad (1.18)$$

Tout en étant d'une grande simplicité, la relation (1.17) demeure générale quelque soit la terminaison, et montre clairement la relation existant entre les quantités observées et celles que l'on désire déterminer. Les termes Y et $x\coth(x)$ tiennent compte des effets respectifs des différentes terminaisons qui, en pratique, se limite à trois types particuliers. On peut utiliser une charge adaptée de 50 ohms, un court-circuit ou une terminaison de type circuit ouvert. Les réflexions d'un signal échelon produites par ces trois types de terminaisons sont illustrées aux figures 1.4 et 1.5.

Parmi ces trois types de terminaisons, on retient la terminaison circuit ouvert qui est la plus avantageuse pour l'étude des cristaux liquides. Cette terminaison procure de bons résultats sur la bande de fréquences allant des kilohertz aux gigahertz tel que démontré par Cole[3,24]. Cette méthode fut également employée lors de l'étude du cristal 8CB par l'équipe du docteur Bose[13,19].

Pour un circuit ouvert, la relation (1.17) devient[3,24]:

$$\xi^*(j\omega) = (c/j\omega l) [((v_o(j\omega) - r(j\omega))/(v_o(j\omega) + r(j\omega))) x\coth(x)] \quad (1.19)$$

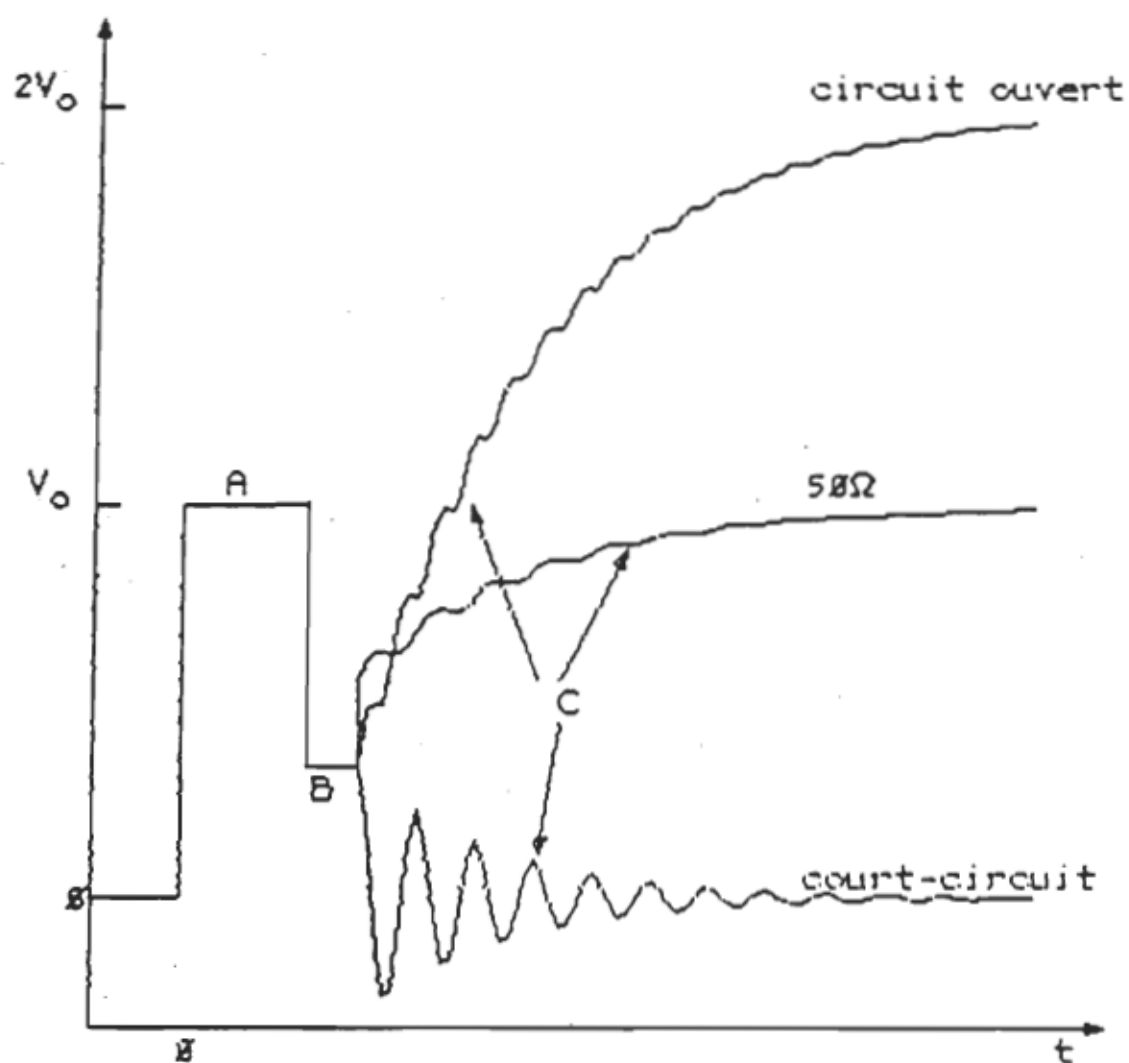


Fig. 1.4: Réponse d'un signal type impulsion pour différentes terminaisons de ligne.

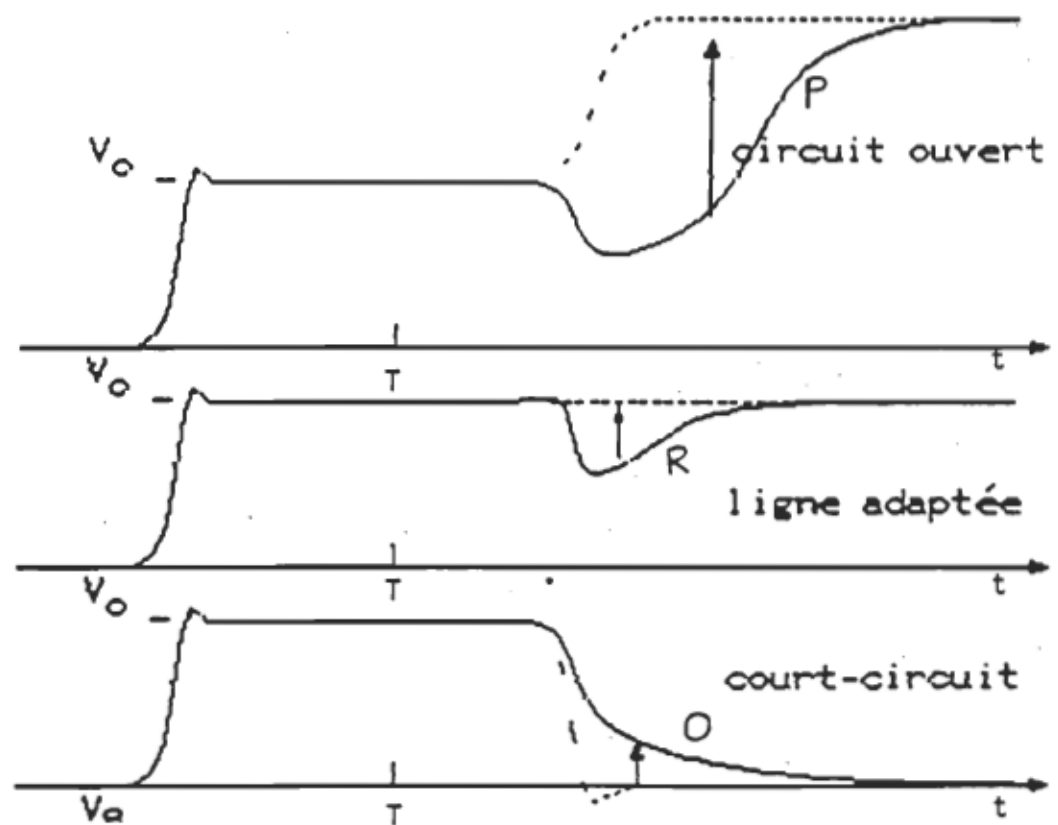


Fig. 1.5: Impulsion incidente et réponse du diélectrique en fonction du temps sous différentes terminaisons.

Etant donné la définition de x selon la relation (1.18), cette équation ne possède pas de solution analytique. On utilise alors, pour une ligne idéale, un développement en série de la forme:

$$x \coth(x) = 1 + x^2/3 + x^4/45 + \dots ; |x| < \pi \quad (1.20)$$

Cette série converge rapidement pour $x < 1$. Or, cette condition, selon (1.18), n'est satisfaite que pour les cas où le produit de la longueur " l ", de la fréquence angulaire " ω " et de la permittivité $\epsilon^*(j\omega)$ est inférieur à la valeur de la vitesse de la lumière " c ". Si cette condition est respectée, la série converge rapidement et on peut résoudre (1.19) par itérations.

Les coefficients $1/3$ et $1/45$ n'étant valables que pour une ligne idéale, on détermine souvent les coefficients réels par une calibration préliminaire à partir d'une expression de la forme:

$$x \coth(x) = f(x) = 1 + ax^2 + bx^4 \quad (1.21)$$

La calibration permet d'évaluer les coefficients " a " et " b ". On effectue cette calibration à l'aide d'un diélectrique standard possédant des propriétés similaires au diélectrique que l'on désire mesurer. L'air sert souvent de standard dans les mesures impliquant des diélectriques non-polaires[5]. Pour une mesure impliquant deux diélectriques, l'un standard, noté " s ", et l'autre inconnu, noté " i ", nous avons un système à deux équations:

$$\varepsilon^*s(j\omega) = \langle c/j\omega l \rangle \left(\langle v_o(j\omega) - r_s(j\omega) \rangle / \langle v_o(j\omega) + r_s(j\omega) \rangle \right) f_s(x) \quad (1.22)$$

$$\varepsilon^*i(j\omega) = \langle c/j\omega l \rangle \left(\langle v_o(j\omega) - r_i(j\omega) \rangle / \langle v_o(j\omega) + r_i(j\omega) \rangle \right) f_i(x) \quad (1.23)$$

En utilisant:

$$f_s(x)/f_i(x) = f_s/f_i = 1 - \langle 1/3 \rangle \langle \omega l/c \rangle^2 \left(\varepsilon^*i(j\omega) - \varepsilon^*s(j\omega) \right) \quad (1.24)$$

comme une approximation suffisante, les relations (1.22) et (1.23) peuvent être réunies pour donner[20]:

$$\varepsilon^*i(j\omega) - \varepsilon^*s(j\omega) = \dots$$

$$\dots \frac{\varepsilon^*s [r_s(j\omega) - r_i(j\omega)] \left[1 + j\omega l \varepsilon^*s(j\omega) / c f_s - \langle 1/3 \rangle \langle \omega l/c \rangle^2 \varepsilon^*s(j\omega) \right]}{[v_o(j\omega) - r_s(j\omega)] \left[\frac{1 - S(r_s(j\omega) - r_i(j\omega))}{\langle v_o(j\omega) - r_s(j\omega) \rangle} \right]} \quad (1.25)$$

$$\text{où } S = j\omega l \varepsilon^*s(j\omega) / c f_s - \varepsilon^*s / 3 \langle \omega l/c \rangle^2$$

On peut retrouver l'équivalent de cette relation dans différentes sources [20,2,19] à un facteur "¶" près, qui apparait comme coefficient de la longueur "l" à certains endroits. Dans la littérature, on considère, avec raison, la longueur électrique comme équivalente au produit "¶l" où "¶" est le facteur de forme

de la ligne et " l " la longueur physique du conducteur interne de la ligne en contact avec l'échantillon diélectrique (fig. 1.6). Le facteur de forme pour notre cellule de mesure, aux fréquences considérées lors de la calibration, était égale à l'unité. Nous avons donc considéré, dans toutes nos mesures, une longueur électrique égale à la longueur " l ".

La relation (1.25) présente un inconvénient car, en pratique, il est très difficile de mesurer $U_0(t)$ pour obtenir $vo(j\omega)$. En effet, lorsque nous effectuons une mesure par SDT, nous désirons obtenir un maximum de points échantillonnés et pour ce faire, nous fixons une fenêtre d'échantillonnage suffisante pour contenir seulement le signal réfléchi. Cette méthode nous permet d'obtenir un maximum de résolution pour l'acquisition du signal réfléchi mais ne nous procure aucune information sur le signal incident $U_0(t)$. Utiliser une fenêtre plus large, de façon à observer sur la même mesure $U_0(t)$ et $R(t)$, diminuerait la résolution du système et le rendrait imprécis aux hautes fréquences. De même, déplacer la fenêtre d'échantillonnage pour observer en un premier temps $U_0(t)$, et en un second temps $R(t)$, induirait inévitablement un décalage temporel entre les deux mesures qui conduirait à des résultats erronés à hautes fréquences.

Pour palier ce problème, Cole[24] a développé une technique basée sur le rayonnement du champ électrique à la terminaison de la cellule de mesure. Avec cette méthode, on place l'échantillon en bout de ligne et cette nouvelle terminaison influence la

longueur "l" de l'équation (1.25). La longueur devient équivalente à $d+d^*$ (fig. 1.7) où "d" est la longueur du conducteur interne en contact avec le diélectrique et "d*" la profondeur du champ de rayonnement communément appelé champ de bout (fringing field). Cette longueur "l" peut être calculée mais il est plus précis et pratique de la déduire par une calibration à l'aide d'un diélectrique connu ayant des propriétés diélectriques similaires.

Une fois la longueur calibrée, nous déduisons, en utilisant comme standard l'air, $U_o(t)$ de la relation:

$$U_o(t) = R_a(t-2l/c) ; R_a = \text{réflexion par l'air.} \quad (1.26)$$

Dans le domaine des fréquences:

$$u_o(j\omega) = u_o(j\omega) \exp(j\omega 2l/c) \quad (1.27)$$

L'air ne modifie pas la forme du signal incident $U_o(t)$, celui-ci n'étant que légèrement décalé dans le temps d'un facteur équivalent à l'aller-retour de l'onde dans la cellule. En utilisant cette relation pour évaluer $U_o(j\omega)$ dans l'équation (1.25), nous évitons de déplacer la fenêtre d'échantillonnage et nous conservons la même origine de temps pour les deux signaux.

Nous utilisons souvent, pour des raisons de précisions à hautes fréquences (section suivante), une ligne coupée en guise de cellule de mesure. Dans cette configuration, (fig. 1.8) seul le

champ de bout de la ligne est en contact avec le diélectrique et la longueur "l" de l'équation (1.25) est égale à "d*", ou "d*" est approximativement la profondeur du champ de rayonnement.

1.5 PROBLEMES CAUSES PAR LES PROPRIETES DU DIELECTRIQUE.

Les propriétés des diélectriques étudiés ne sont pas toujours conformes aux limites de validité de la relation (1.25). Deux facteurs influencent grandement la précision des résultats obtenus par cette analyse. Il s'agit de la forte conductivité et de la permittivité élevée.

La conductivité "C1" de la ligne, terminée par un échantillon diélectrique, est proportionnelle au rapport des rayons du conducteur interne R1 et du conducteur externe R2, à la longueur "l" et à la conductivité du diélectrique "Cd".

$$C1 = (Cd) \ln(R2/R1) / l \quad (1.28)$$

Il devient donc nécessaire d'utiliser une plus petite cellule de mesure pour diminuer la conductivité résultante de la terminaison dans les cas où le matériel possède une forte conductivité.

La permittivité élevée intervient au niveau de l'expansion en série de la fonction $\text{xcoth}(x)$. Pour faire le développement on considère un x tel que $x = j\omega l \epsilon^* (j\omega) / c < 1$. Or, pour un ϵ

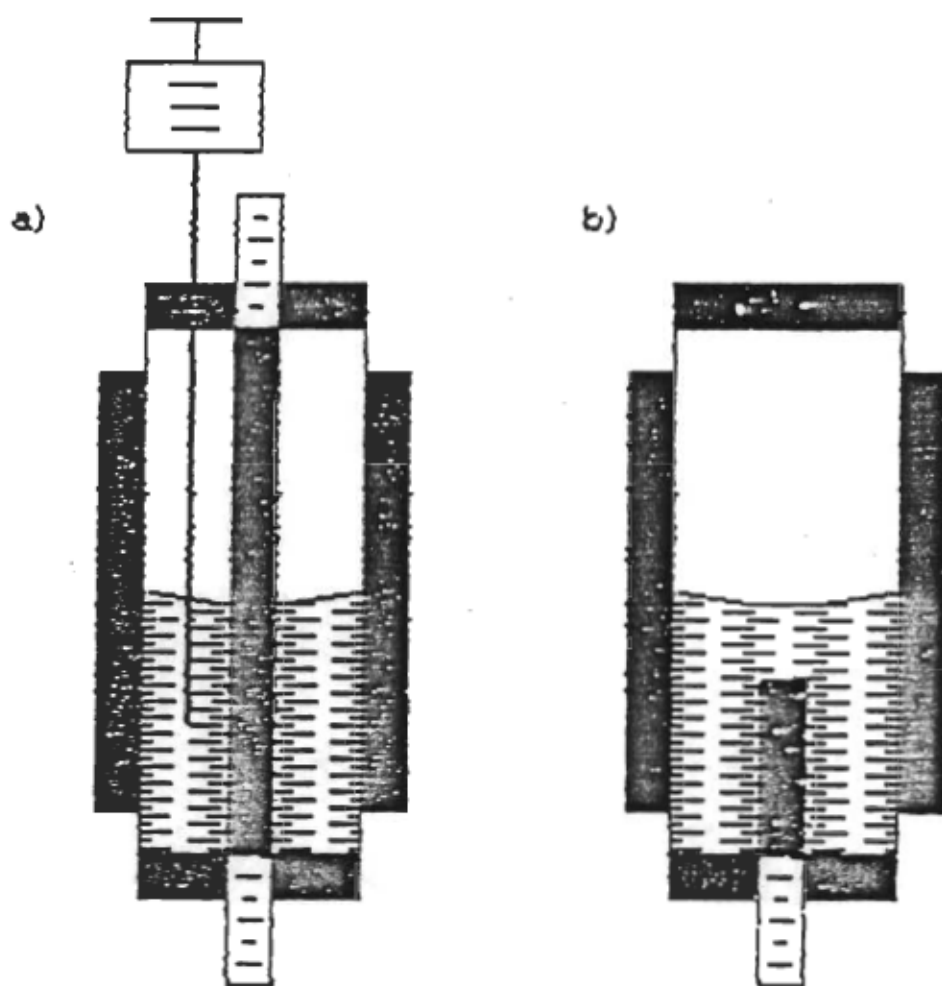


Fig. 1.6: Configuration d'une cellule de mesure à échantillon liquide.

- a) Terminaison 50 Ohms. *l* équivaut à la hauteur du liquide.
- b) Terminaison circuit-ouvert. *l* équivaut approx. la longueur du conducteur interne.

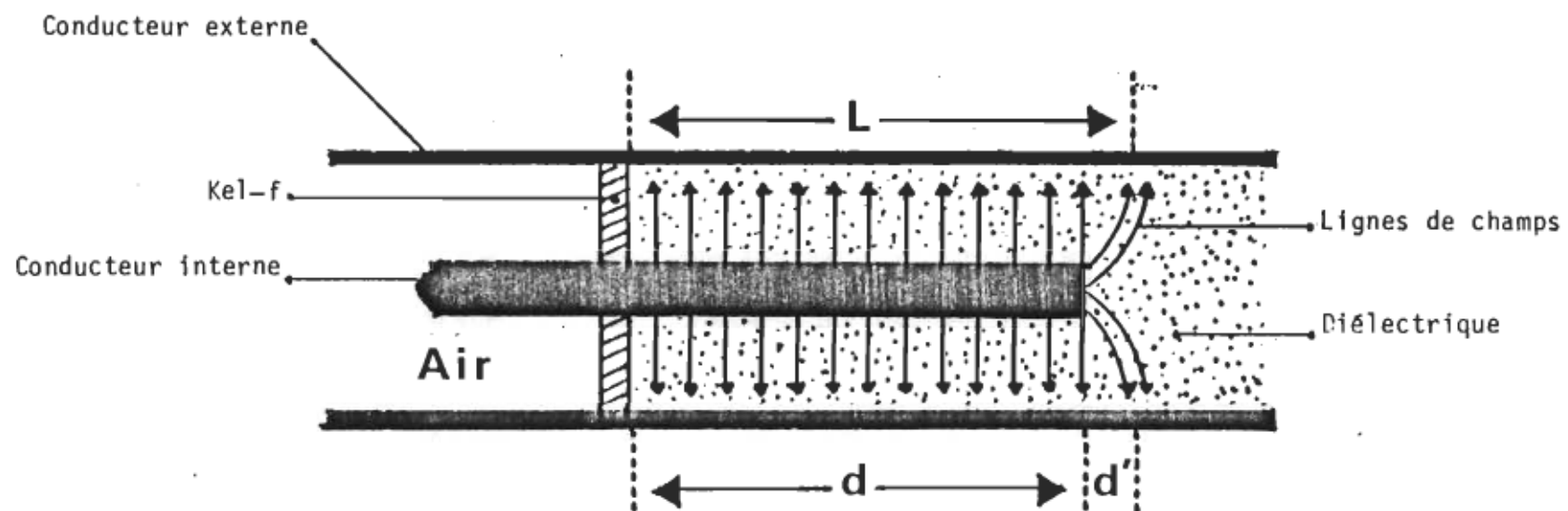


Fig. 1.7: Cellule type utilisée en circuit ouvert.

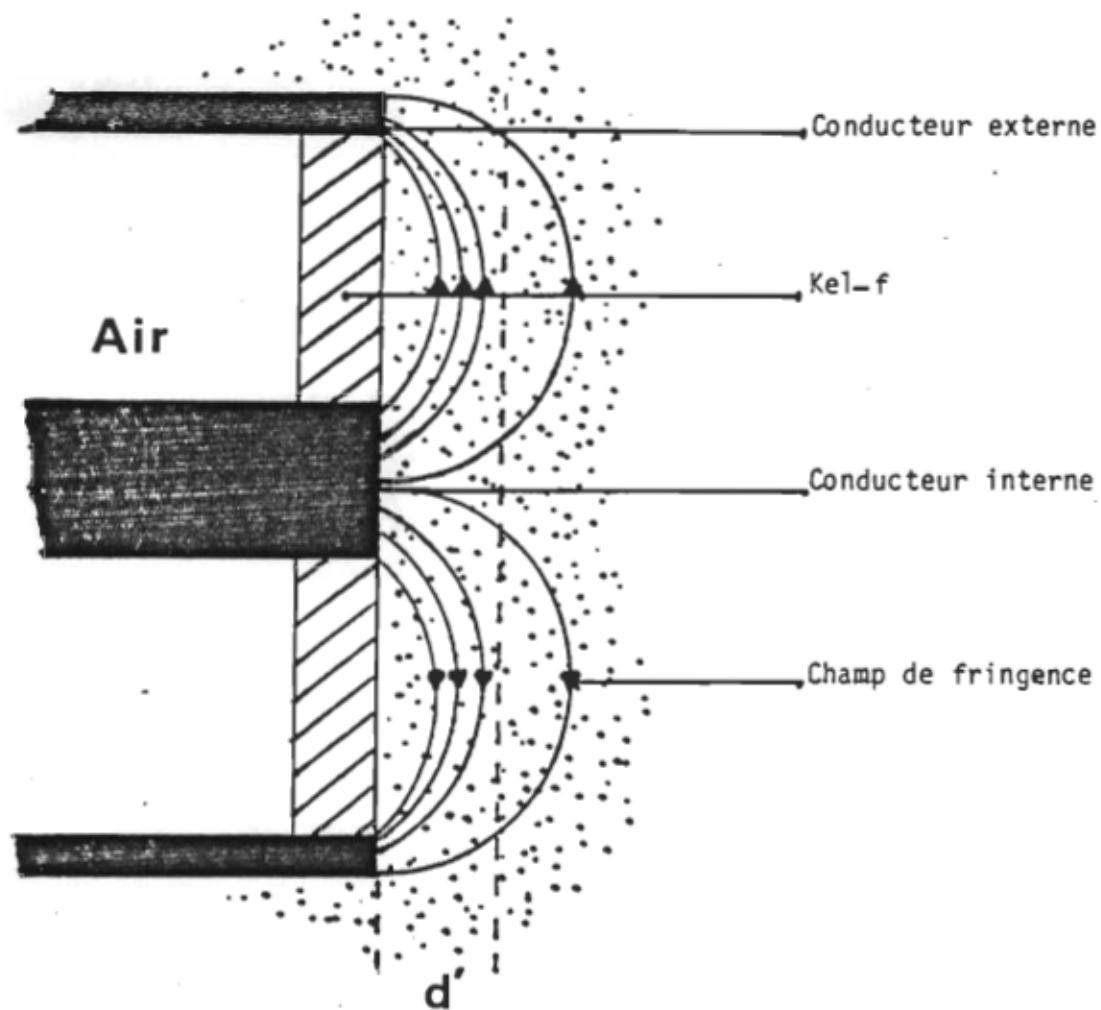


Fig. 1.8: Ligne coupée, plongée dans un échantillon liquide.

relativement élevé et une fréquence élevée (de l'ordre du Ghz.), il faut une longueur "l" très petite pour satisfaire la condition sur "x". Une ligne coupée, de faible diamètre, nous procure actuellement une sonde d'une longueur "l" calibrée de l'ordre de 0.15mm. Nous utilisons cette ligne pour les mesures des matériaux possédant une forte permittivité dans le domaine des Gigahertz comme l'eau par exemple.

1.6 FONCTIONS DE CORRECTIONS POUR LES CAS LIMITES.

Inévitablement, il se présente un cas où le compromis sur la longueur de la cellule par rapport aux mesures désirées est impossible. Pour traiter ce cas limite, on procède par calibration avec deux diélectriques connus. Cette double calibration permet de définir deux fonctions propres au système de mesure qui contiennent des termes de corrections aux erreurs induites par la configuration du dispositif expérimental.

La relation de base est simple; on définit les fonctions de corrections $A(j\omega)$ et $B(j\omega)$ tel que[39]:

$$\epsilon^*(j\omega) - 1 = A(j\omega)P(j\omega)/(1-B(j\omega)P(j\omega)) \quad (1.29)$$

$$P(j\omega) = (c/j\omega l) \{ [U_0(t) - R(t)] / [U_0(t) + R(t)] \} \quad (1.30)$$

On effectue une première mesure sur un diélectrique "a" de $\epsilon^*a(j\omega)$ connu et de transformée de Laplace $Pa(j\omega)$ définie par

(1.30). Cette opération conduit à la première équation d'un système à deux équations et deux inconnues $A(j\omega)$, $B(j\omega)$ tels que:

$$\epsilon^*a(j\omega) - 1 = A(j\omega)Pa(j\omega)/(1-B(j\omega)Pa(j\omega)) \quad (1.31)$$

On répète l'opération sur un second diélectrique "b" connu:

$$\epsilon^*b(j\omega) - 1 = A(j\omega)Pb(j\omega)/(1-B(j\omega)Pb(j\omega)) \quad (1.32)$$

On obtient, de ces deux relations, $A(j\omega)$ et $B(j\omega)$ sous la forme:

$$A(j\omega) = (\epsilon^*a(j\omega)-1)(1-B(j\omega)Pa(j\omega))/Pa(j\omega) \quad (1.33)$$

$$B(j\omega) = \frac{Pb(j\omega)(\epsilon^*a(j\omega)-1) - Pa(j\omega)(\epsilon^*b(j\omega)-1)}{Pa(j\omega)Pb(j\omega)(\epsilon^*a(j\omega)-\epsilon^*b(j\omega))} \quad (1.34)$$

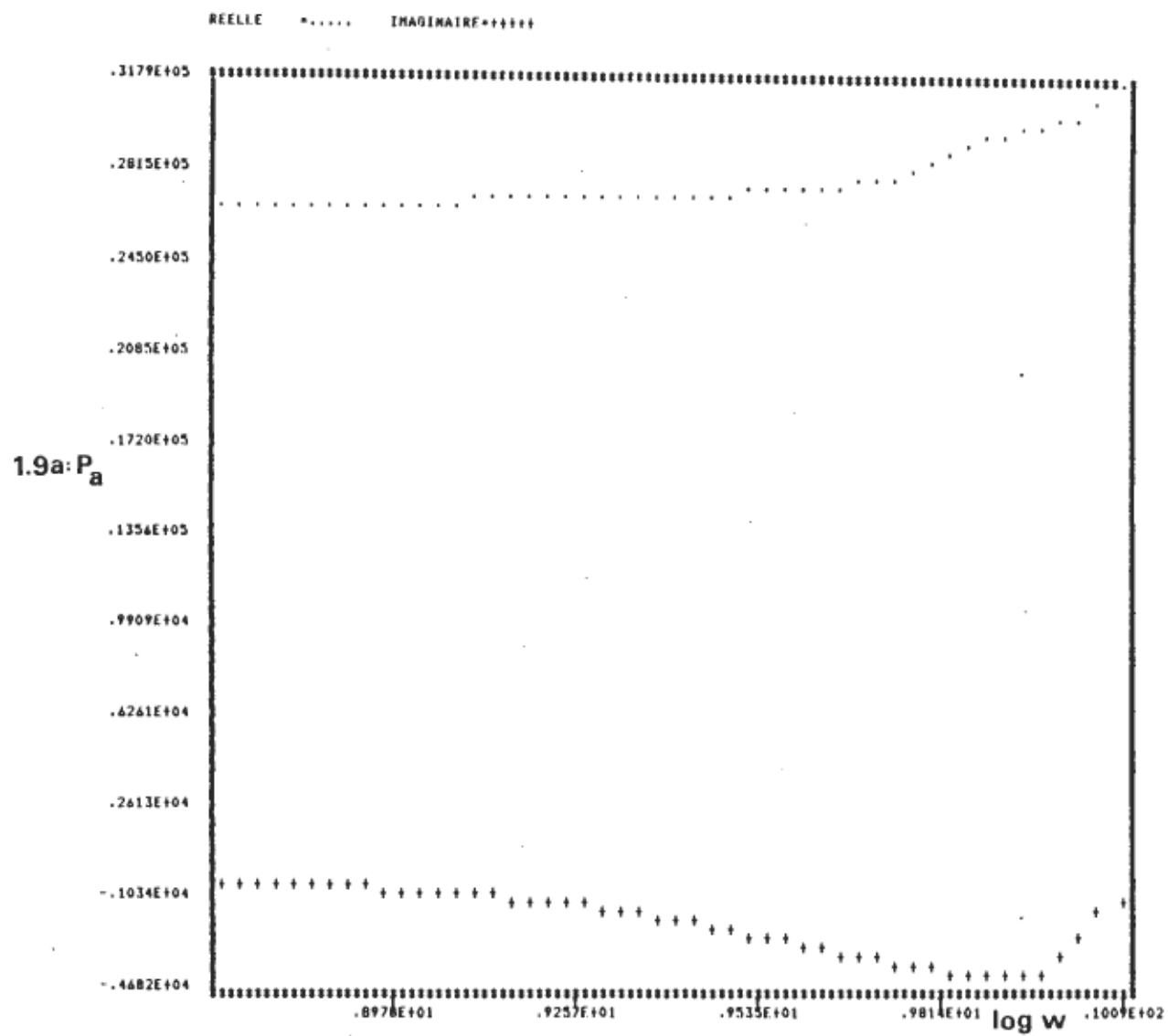
Ces fonctions sont des constantes de la cellule de mesure utilisée et des lignes la précédant.

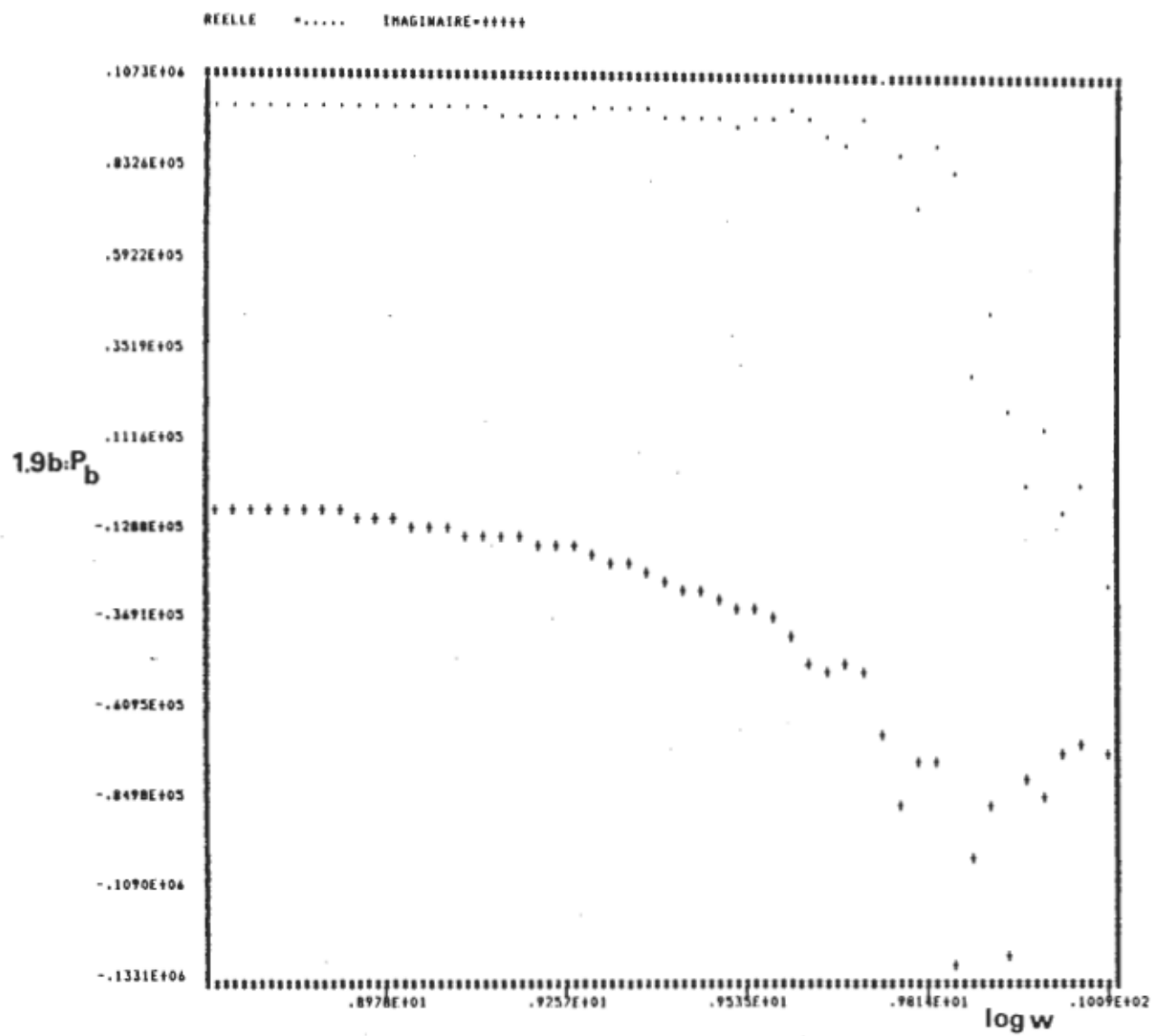
En pratique ces fonctions doivent être redéfinies pour chaque modification du système. Leurs corrections sont très puissantes et compensent pour les variations de "l" au dessus de 7GHz. A ces fréquences la cellule adopte des propriétés d'antenne et "l" devient fonction de la fréquence. Elles corrigent également les oscillations de la fonction $xcoth(x)$ de même que le facteur de rayonnement dans la cellule (fig. 1.9a-1.9d). Ce facteur est

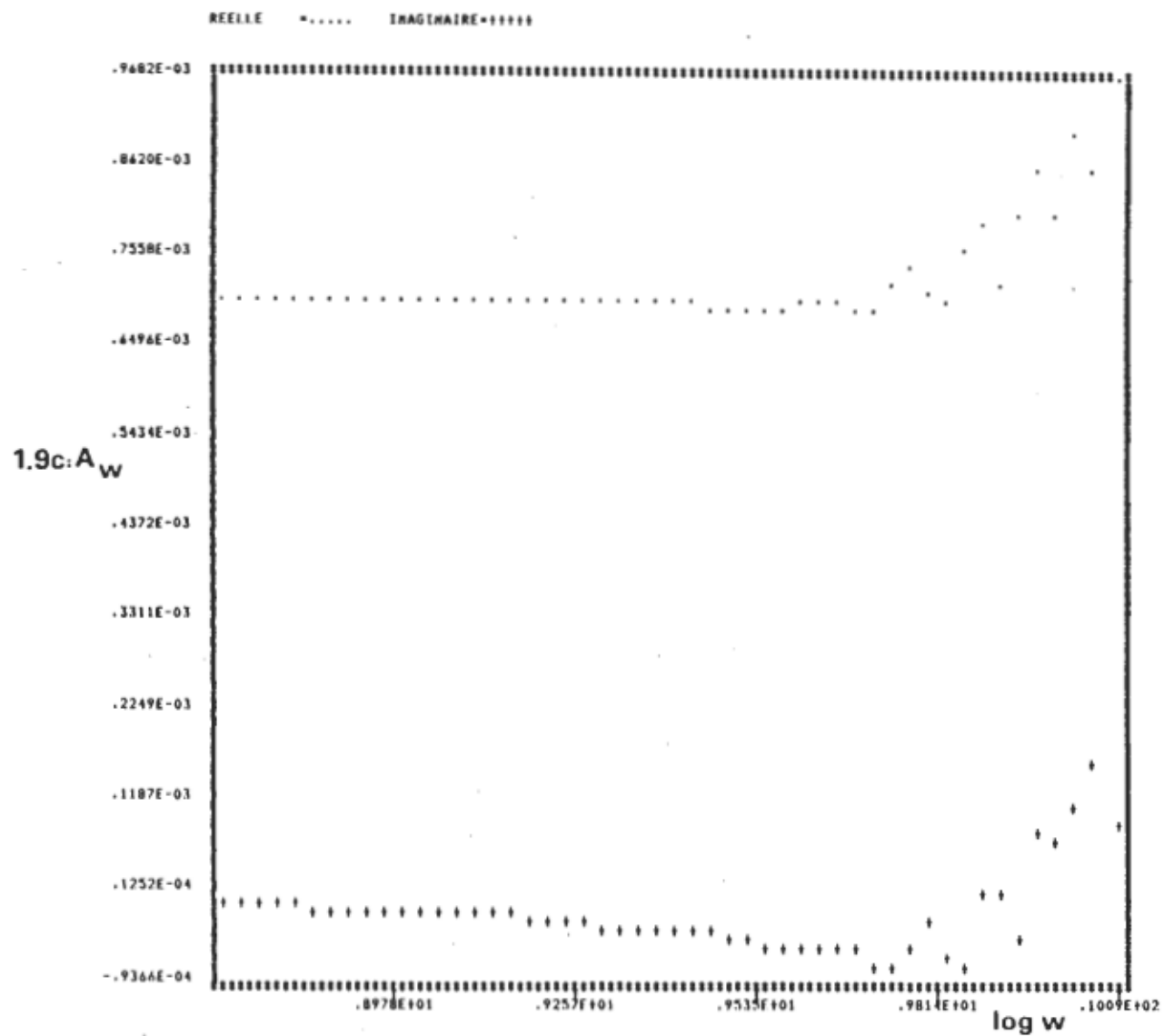
implicitement considéré constant lorsque l'on fixe $a=1/3$ dans le développement de $x\coth(x)$. Lorsque ce facteur est constant, il équivaut à considérer un champ radial parfait dans la cellule, ce qui n'est pas toujours le cas puisque l'on doit parfois élaborer des dispositifs où la cellule ne possède plus cette symétrie (ajout de téflon pour arrêter une infiltration de liquide par exemple).

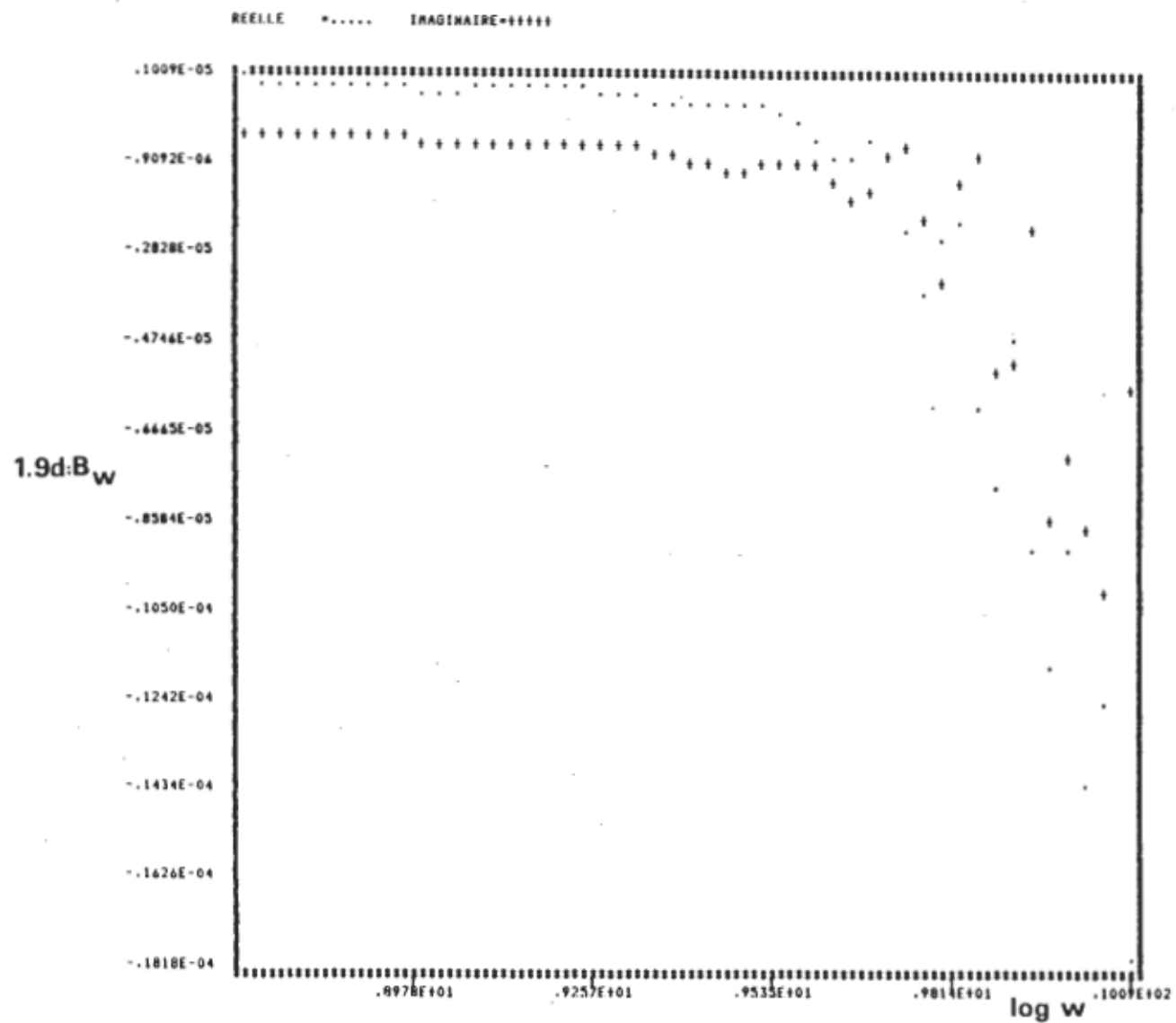
Dans la plupart des cas ces fonctions ne sont pas nécessaires ni pratiques. On les utilisera plutôt pour obtenir un aperçu du comportement d'un diélectrique dans une bande de fréquences hors des limites de la configuration expérimentale. Cela évite de refaire une mesure avec une cellule différente, ce qui demanderait une recalibration du montage. Une fois calculées pour une configuration quelconque, ces fonctions peuvent être utilisées à tout moment si le besoin d'une confirmation à haute-fréquences se manifeste. Toutefois, on doit respecter certaines conditions dans leurs applications. Il faut que les diélectriques utilisés pour la calibration possèdent des propriétés similaires à celles de l'inconnu pour ne pas induire des corrections inutiles qui pourraient biaiser les résultats. De plus, la puissance de la correction étant proportionnelle, selon (1.33) et (1.34), à $\epsilon^*a(j\omega)$ et $\epsilon^*b(j\omega)$; on doit utiliser des calibreurs de permittivités complexes égales ou supérieures au diélectrique étudié, sinon la correction n'est pas assez puissante.

La fig. 1.10 montre les résultats pour l'eau comme inconnu









avec l'acétone et le méthanol comme calibres. On voit nettement que la correction est insuffisante. Par contre la fig. 1.11 illustre les résultats pour le méthanol avec une calibration effectuée sur l'eau et l'acétone. Dans ce dernier cas, la correction donne de bons résultats.

1.7 FORMES ET SUPERPOSITIONS DE SPECTRES DE RELAXATIONS.

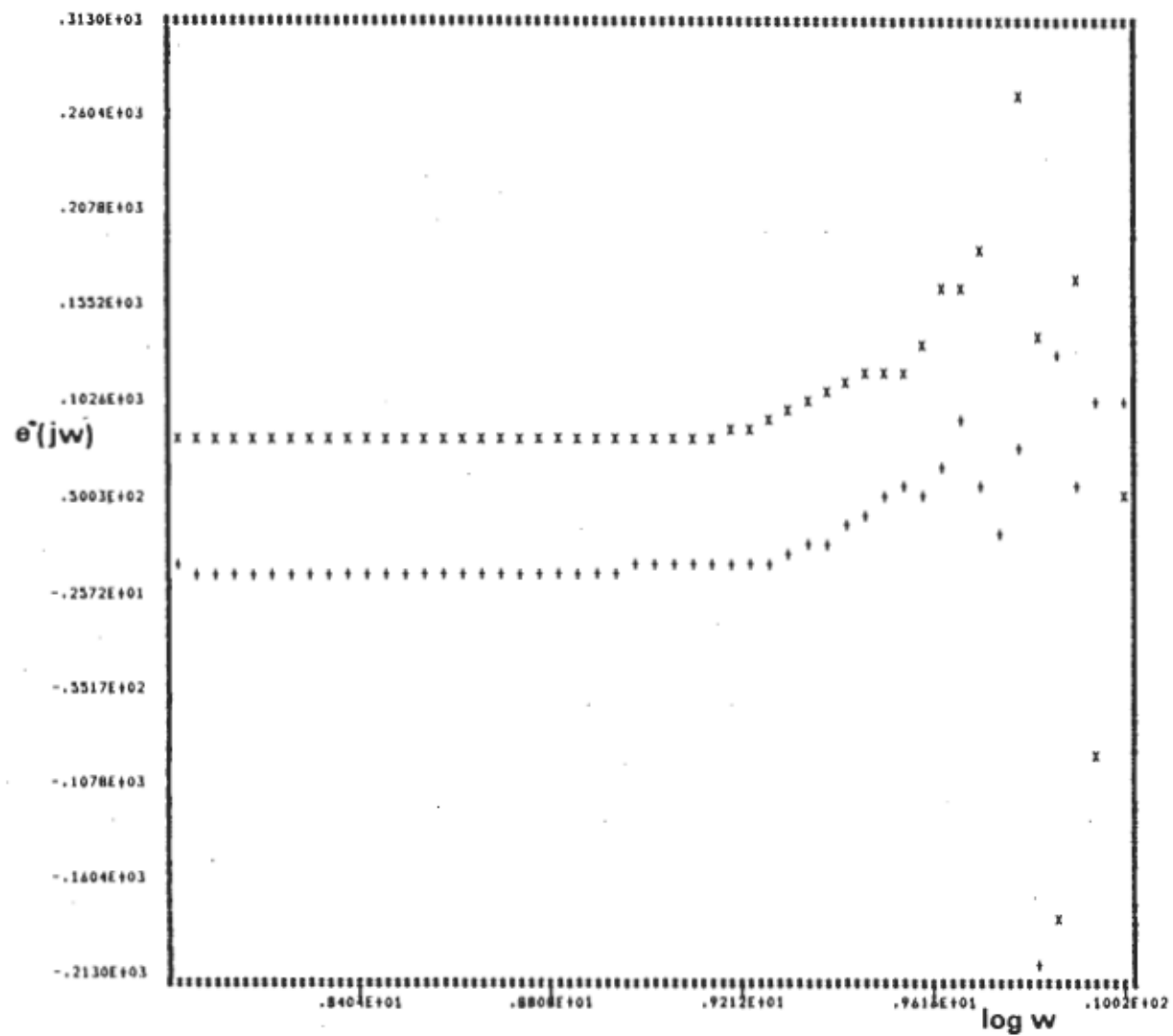
Les mesures de ϵ^* en fonction de la fréquence montrent quelquefois plus d'une relaxation à différentes fréquences. Pour isoler ces fréquences de relaxations, on doit décomposer les spectres d'absorption et de dispersion diélectrique. Deux méthodes ont déjà été appliquées à ce problème, il s'agit des méthodes de Mashimo[11] et Bordjewick[12]. La première méthode est appliquée aux spectres de relaxations des phospholipides en solution, la seconde est appliquée aux spectres de relaxations du cristal liquide 8CB par Bose et Thoen[13].

La méthode de Mashimo consiste en un ajustement statistique par comparaison entre les résultats expérimentaux et des résultats théoriques de la permittivité obtenus en supposant une somme de relaxations de type Debye. Cette méthode nécessite donc l'hypothèse d'un type et d'un nombre particulier de relaxations.

La méthode de Bordjewick, par contre, ne nécessite pas d'hypothèses sur la nature ou le nombre des relaxations. Cette méthode aide à définir les différentes fréquences de relaxations

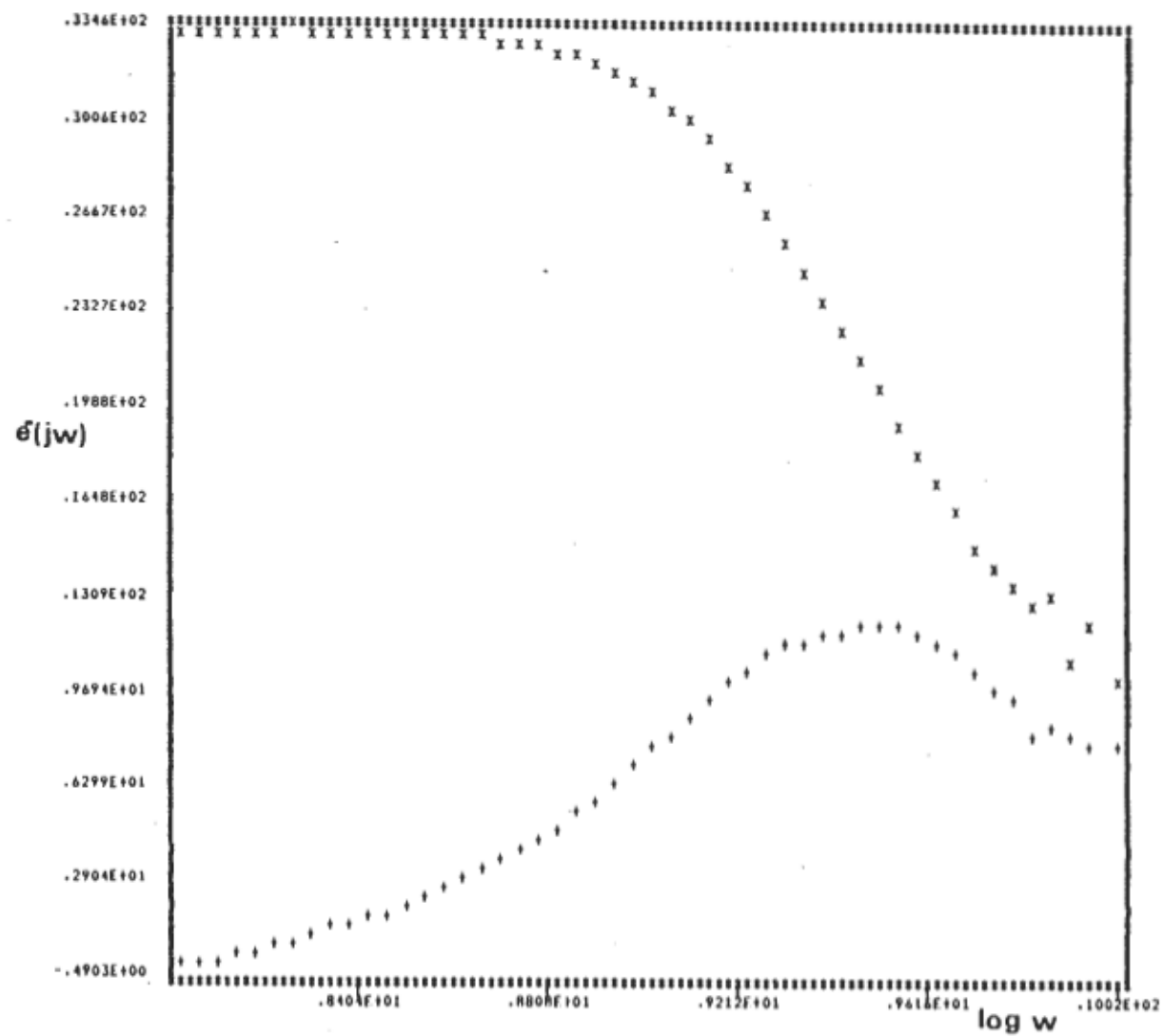
1.10: E2u 23C

REEL: E -X IMAGINAIRE: +



1.11: Méthanol 23C°

REELLE *X IMAGINAIRE=+



en situant les inflexions de la courbe de la permittivité. Plus le spectre des valeurs de la permittivité est dense sur la bande de fréquences étudiées, meilleures sont les estimations des fréquences de relaxations sur cette bande. Puisqu'en SDT, on peut générer le nombre de valeurs de la permittivité désirées, nous avons préféré cette méthode.

1.7.1 Forme du spectre de relaxations.

Rappelons l'équation (1.12) pour l'expression de la permittivité complexe en fonction de la réponse diélectrique:

$$\mathcal{E}^*(j\omega) - \mathcal{E}_\infty = \mathcal{E}[d\phi(t)/dt] \quad (1.12)$$

où $\phi(t)$ représente la fonction de réponse du diélectrique à l'application d'un échelon électrique $E(t)$. Par définition, la permittivité statique $\mathcal{E}_0$ et la permittivité hautes-fréquences, doivent satisfaire les contraintes suivantes:

$$\mathcal{E}^*(j\omega) = \mathcal{E}_\infty ; \omega \rightarrow \infty \text{ et } \mathcal{E}^*(j\omega) = \mathcal{E}_0 ; \omega=0 \quad (1.35)$$

Ces contraintes sont satisfaites par une fonction de réponse $f'(t)$, représentant la variation de la valeur de la polarisation orientationnelle normalisée sous l'application d'un champ électrique de forme échelon.

$$\mathcal{E}^*(j\omega) = \mathcal{E}_\infty + (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_\infty)\mathcal{E}[f'(t)] \quad (1.36)$$

Pour exprimer la forme de la réponse d'un diélectrique soumis à une onde échelon on peut prétendre que s'il y a polarisation en absence de champ électrique, dûe à l'application d'un champ dans le passé, la variation de la polarisation orientationnelle est seulement fonction de la valeur de la polarisation orientationnelle à cet instant par un facteur $1/\tau$ [14]; où τ est appelé le temps de relaxation.

$$f'(t) = (-1/\tau) f(t) \quad (1.37)$$

avec comme solution:

$$f(t) = \exp(-t/\tau) \quad (1.38)$$

Utilisant ces deux dernières relations pour réexprimer la relation (1.36) nous obtenons comme expression de la permittivité complexe d'un diélectrique de relaxation exponentielle de temps de relaxation " τ ":

$$\epsilon^*(j\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / (1 + j\omega\tau) \quad (1.39)$$

En séparant les parties imaginaire et réelle:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (1.40)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (1.41)$$

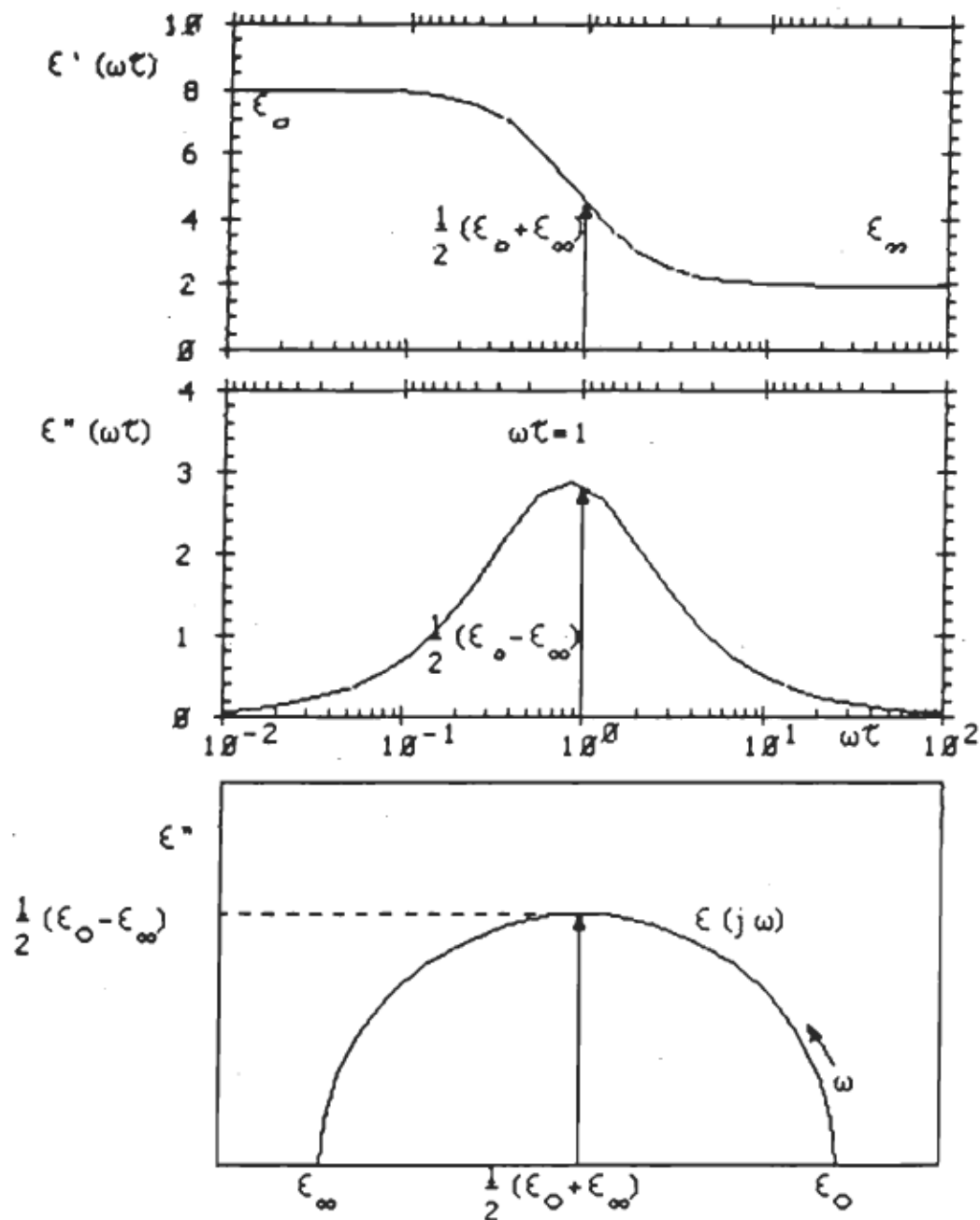
Ces deux relations sont valables pour le cas d'une simple relaxation. Si nous portons les résultats obtenus sur un graphique de la permittivité en fonction de la fréquence (fig.1.12), nous obtenons la représentation des propriétés diélectriques. La partie réelle représente la dispersion en fonction de la fréquence et la partie imaginaire, l'absorption. Le point d'inflexion de la dispersion et le maximum de l'absorption correspondent à la même fréquence caractéristique de relaxation ω_0 , donnée par:

$$\omega_0 = 1/\tau \quad (1.42)$$

Pour une simple relaxation, la courbe de l'absorption en fonction de la dispersion diélectrique définit un demi-cercle sur le graphe Cole-Cole [15] avec son centre et ses points d'intersection sur l'axe de la partie réelle tel qu'illustré à la figure 1.12. Un demi-cercle sur le graphe Cole-Cole est propre à un diélectrique possédant une relaxation de type Debye.

Les relations (1.37) à (1.41) donnent une description adéquate sur la nature de la polarisation orientationnelle de plusieurs substances, mais pour plusieurs autres, des déviations apparaissent lorsque plusieurs relaxations interviennent.

Pour tenir compte de ce phénomène, on assume que différentes composantes de la polarisation orientationnelle varient selon des temps de relaxations différents [16]. Si nous supposons une



1.12: Courbes représentatives de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ et $\epsilon^*(\epsilon')$ pour un diélectrique de type Debye.

distribution continue des temps de relaxations [17], nous redéfinissons (1.64):

$$f^*(t) = \int_0^{\infty} [g(\tau)/\tau] \exp(-t/\tau) d\tau \quad (1.43)$$

et nous obtenons comme expression de la permittivité complexe d'un système à distribution continue de temps de relaxation:

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} [g(\tau)/(1+j\omega\tau)] d\tau \quad (1.44)$$

Puisque la fonction $g(\tau)$ est une distribution elle doit satisfaire la condition:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (1.45)$$

1.7.2 Méthode de Böttcher et Bordewijk.[12]

Comme les calculs dans le domaine fréquentiel s'effectuent sur une échelle logarithmique, il est plus pratique d'utiliser une fonction de distribution définie sur cette échelle comme:

$$f^*(t) = \int_0^{\infty} [G(\ln \tau)] \exp(-t/\tau) / \tau d \ln \tau \quad (1.46)$$

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} [G(\ln \tau)/(1+j\omega\tau)] d \ln \tau \quad (1.47)$$

$$\int_0^{\infty} G(\ln(\tau)) d\ln(\tau) = 1 \quad (1.48)$$

De ces relations, pour une distribution de temps de relaxation, on obtient l'expression des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la distribution logarithmique $G(\ln(\tau))$.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} [G(\ln(\tau)) / (1 + \omega^2 \tau^2)] d\ln(\tau) \quad (1.49)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \tau [G(\ln(\tau)) / (1 + \omega^2 \tau^2)] d\ln(\tau) \quad (1.50)$$

Si on exprime la fonction de distribution $G(\ln(\tau))$ comme une fonction delta les relations (1.49,1.50) se réduisent aux relations (1.40,1.41) pour le cas d'une simple relaxation.

1.7.3 Calcul approximatif de la fonction de distribution des temps de relaxations à partir de $\epsilon^*(j\omega)$.

Lorsque la distribution des temps de relaxations pour un diélectrique est aplatie au point que la fonction de distribution $G(\ln(\tau))$ ne change pas appréciablement en dehors de l'intervalle où $\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ est différent de zéro, on peut, par approximation, remplacer $G(\ln(\tau))$ par une constante égale à $G(\ln(1/\omega))$

[12]. Après cette substitution, la relation (1.50) devient:

$$\begin{aligned}\varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty G(\ln(1/\omega)) [\omega \omega' / (1 + \omega^2 \omega'^2)] d\ln(\omega') \quad (1.51) \\ &= (1/2) \pi (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) G(\ln(1/\omega))\end{aligned}$$

De cette relation, on peut déduire une première approximation de la fonction de distribution appelée "absorption normalisée".

$$G_{apx}(\ln(1/\omega)) = 2 \varepsilon''(\omega) / [\pi (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)] \quad (1.52)$$

$G_{apx}(\ln(1/\omega))$ est une approximation, elle est, en fait, une moyenne de la vraie fonction de distribution par une fonction de poids $h(\omega \omega')$:

$$h(\omega \omega') = 2\omega \omega' / [\pi (1 + \omega^2 \omega'^2)] \quad (1.53)$$

Tel qu'on peut le constater en insérant la relation (1.50) dans l'équation (1.52):

$$\begin{aligned}G_{apx}(\ln(1/\omega)) &= (2/\pi) \int_0^\infty G(\ln(\omega')) [\omega \omega' / (1 + \omega^2 \omega'^2)] d\ln(\omega') \\ &= \int_0^\infty G(\ln(\omega')) h(\omega \omega') d\ln(\omega') \quad (1.54)\end{aligned}$$

On nomme $h(\omega \omega')$ fonction d'intensité [18]. Cette fonction

doit satisfaire certaines conditions [12]; signalons, entre autres, qu'elle doit être symétrique sur une échelle logarithmique pour assurer la symétrie de la fonction de distribution approximative $G_{\text{apx}}(\ln(1/\omega))$ dans le cas d'une distribution de temps de relaxations symétrique.

Pour obtenir une meilleure approximation de $G(\ln(\tau))$, à partir de la connaissance de $\mathcal{E}''(\omega)$ à $\omega=1/\tau$, qui corresponds à des fonctions d'intensité plus étroites que celle donnée en (1.53), on considère les dérivées de $\mathcal{E}''(\omega)$ et pour ce faire, on exprime $G(\ln(1/\omega))$ comme une combinaison linéaire de $\mathcal{E}''(\omega=1/\tau)$ et de ses dérivées.

$$\begin{aligned} G_{\text{apx}}(\ln(1/\omega)) &= a \mathcal{E}''(\omega) + b(d \mathcal{E}''(\omega)/d \ln(\omega)) + \dots \\ &\dots + c(d^2 \mathcal{E}''(\omega)/d \ln(\omega)^2) + d(d^3 \mathcal{E}''(\omega)/d \ln(\omega)^3) + \dots \end{aligned} \quad (1.55)$$

La relation (1.52) définit l'approximation au plus bas ordre de cette série avec $b=c=d=0$ et:

$$a = 2/\pi (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_\infty) \quad (1.56)$$

De la condition de symétrie de $h(\omega\tau)$, il s'en suit que généralement les coefficients des dérivées d'ordre impair sont nuls, et (1.55) se réduit à:

$$G_{\text{apx}}(\ln(1/\omega)) = a \mathcal{E}''(\omega) + c(d^2 \mathcal{E}''(\omega)/d \ln(\omega)^2) + \dots \quad (1.57)$$

En considérant seulement les deux premiers termes de cette série, et en y insérant (1.50) pour $\epsilon''(\omega)$ tout en comparant avec la relation (1.54), on obtient, après quelques manipulations, la fonction approximative $G(\ln(1/\omega))$, au second ordre:

$$G_{apx}(\ln(1/\omega)) = [2/\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)][\epsilon''(\omega) - (d^2 \epsilon''(\omega)/d\ln(\omega)^2)] \quad (1.58)$$

Avec la fonction d'intensité:

$$h(\omega\tau) = 16\omega^3 \tau^3 / \pi(1 + \omega^2 \tau^2)^3 \quad (1.59)$$

De façon similaire, à partir de la relation (1.49) pour la partie réelle de la permittivité complexe, on déduit une expression approximative de la fonction de distribution des temps de relaxations $G_{apx}(\ln(1/\omega))$. Dans ce cas cependant, le terme $\epsilon'(\omega)$ lui-même s'annule, de même que les dérivées d'ordre pair. Suivant cette approche, l'approximation au plus bas ordre donne:

$$G_{apx}(\ln(1/\omega)) = [-1/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)][d\epsilon'(\omega)/d\ln(\omega)] \quad (1.60)$$

Avec la fonction d'intensité:

$$h(\omega\tau) = 2\omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)^2 \quad (1.61)$$

En théorie, on peut obtenir de meilleures approximations en

considérant des dérivées d'ordres supérieures, mais le calcul de ces dérivées, à partir des résultats expérimentaux, présente des problèmes pratiques qui réduisent grandement la précision des résultats.

Les relations (1.52,1.58,1.60), correspondant respectivement aux fonctions G0, G1, G2 des annexes, seront les seules utilisées pour la décomposition des spectres de relaxations des cristaux liquides 7CB et 8CB. Les résultats ainsi obtenus sont généralement en accord avec la littérature.

CHAPITRE II

MONTAGE ET LOGICIEL D'EXPLOITATION.

La fig. 2.1 illustre le schéma du montage expérimental utilisé. Le système de base se compose des éléments suivants; un générateur d'impulsions, un système d'échantillonnage large bande, un système d'acquisition des données, un ensemble de lignes de transmission coaxiales terminé par une cellule thermostatée, un électro-aimant et un mini- ordinateur en communication avec un super ordinateur Control-Data CYBER 173.

2.1 SYSTEME GENERATEUR D'IMPULSIONS HP1105A/1106B.

La figure 2.2 illustre une représentation schématique du générateur d'impulsions à diode tunnel utilisé pour nos mesures. Ce dispositif est constitué d'une monture à diode tunnel HP1106B et d'un bloc de polarisation HP1105A. Ce dernier joue le rôle d'excitateur pour la diode tunnel. Il est composé d'une source de tension stabilisée, d'un circuit différentiateur et d'un circuit de contrôle de sensibilité afin d'optimiser le fonctionnement de la diode. La source de tension basse impédance fournit le courant de polarisation "ic" qui maintient la diode à un niveau stable préalable au déclenchement de l'impulsion. Le déclenchement répétitif de la diode se fait par l'intermédiaire d'un courant "id" appliqué à l'entrée du bloc de polarisation. Ce courant est

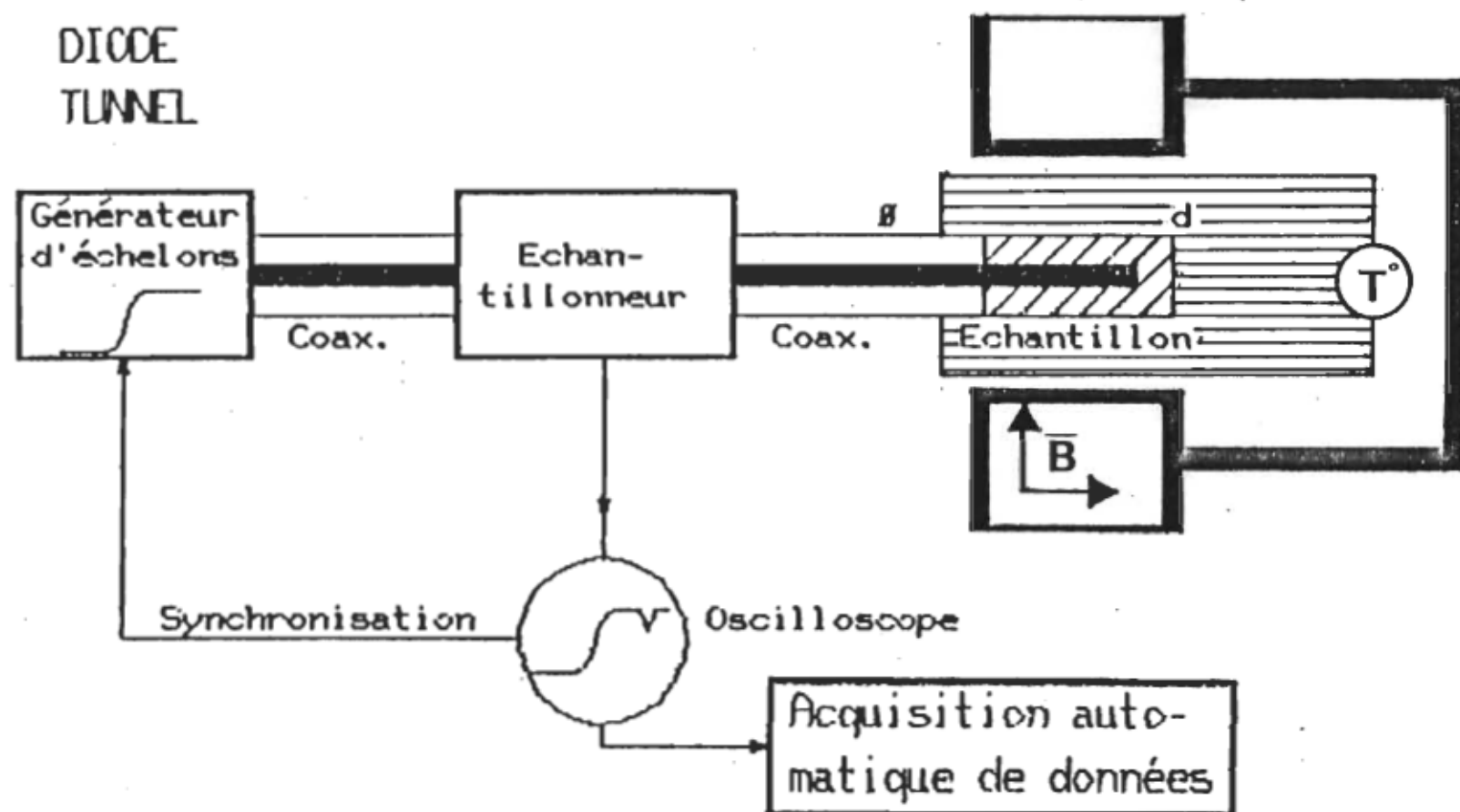


Fig. 2.1: Diagramme complet du système S.D.T. utilisé pour les mesures des cristaux liquides.

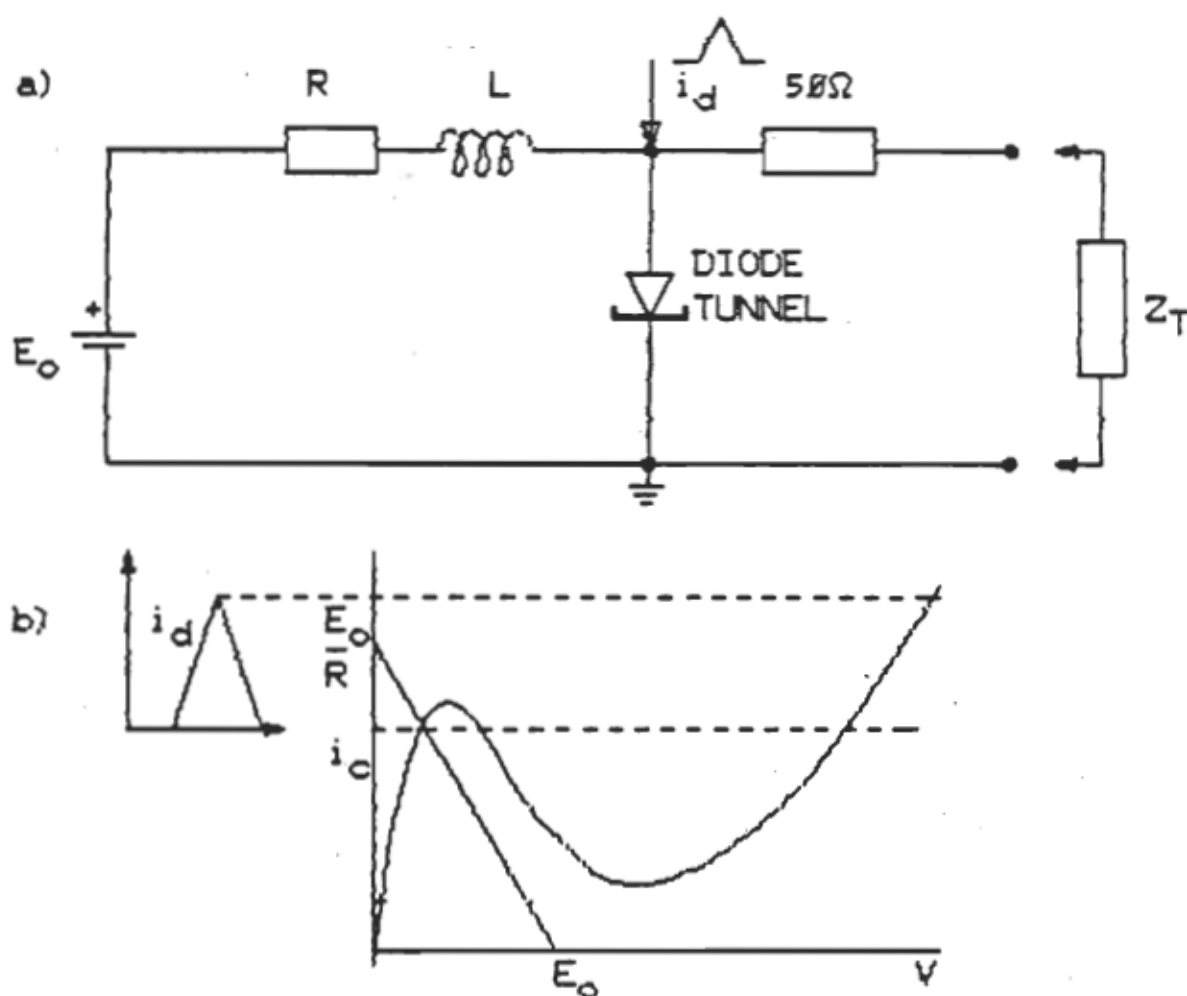


Fig. 2.2: a) Représentation schématisée d'une diode tunnel connectée à une ligne d'impédance 50Ω
 b) Caractéristique $I=f(V)$ d'une diode tunnel avec la droite de polarisation et l'impulsion de déclenchement.

transmis par le circuit différentiateur vers la sortie. La sortie est isolée pour empêcher le retour des signaux provenant de la diode.

Les caractéristiques du signal sont les suivantes (fig. 2.3):

- Temps de montée: Le temps de montée est approximativement de 20ps. Il est, dans tous les cas, inférieur à 40ps quand il est observé par un échantillonneur hp-1811A/1430C;
- Dépassement: Moins de 7.5% quand il est observé dans les mêmes conditions;
- Chute d'amplitude: Moins de 3% dans les premiers 100ns;
- Durée: Approximativement 3us;
- Amplitude: 250mv. pour une charge de 50 ohms;
- Taux de répétition: De 0 à 100 KHz, fonction du déclenchement externe.

2.2 SYSTEME D'ECHANTILLONNAGE.

Le système d'échantillonnage est composé d'un oscilloscope HP1181A et d'une tête d'échantillonnage HP1430C.

La tête d'échantillonnage possède un temps de montée légèrement supérieur à la diode. Ces caractéristiques permettent des mesures de la permittivité diélectrique jusqu'aux gigahertz

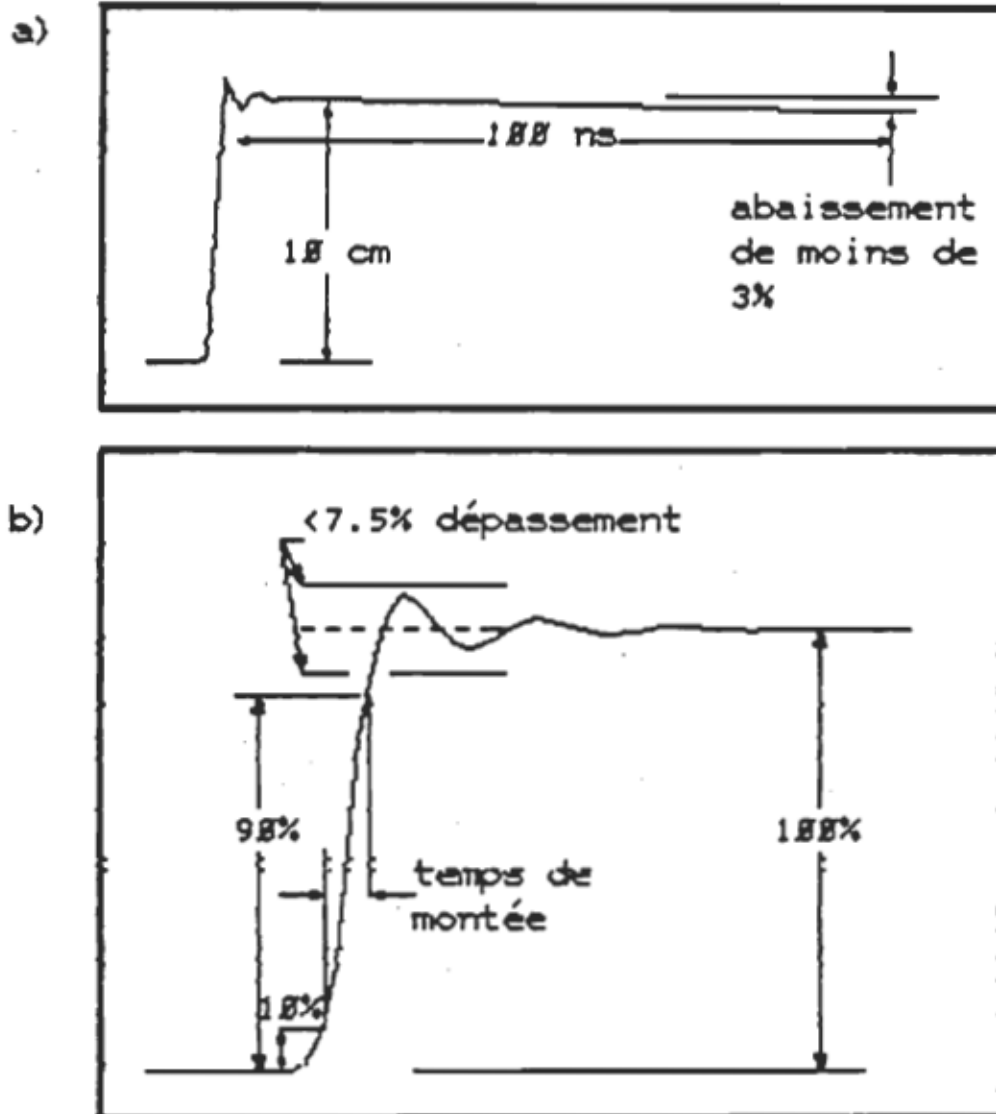


Fig. 2.3: Caractéristiques de l'impulsion de la diode tunnel;
 a) à long terme
 b) à court terme.

avec une précision relative de 2%. Pour certains diélectriques, plus propices à l'étude par SDT, la bande de fréquences des mesures peut s'étendre jusqu'à 10 GHz.

L'oscilloscope HP1181A asservi la tête HP1430C. Il prélève des points d'un signal périodique à des intervalles constants " $T+t$ ", où " T " représente la période du signal mesuré. Par ce processus, le premier point échantillonné se situe à un temps " t ", le second à " $T+2t$ ", le troisième à " $2T+3t$ ", et ainsi de suite jusqu'à reproduction complète du signal (fig. 2.4). Le processus est déclenché à partir d'un point fixe sur le signal périodique. Par la suite, le délai précis " $T+t$ " assure un échantillonnage de qualité avec un minimum de distorsion temporelle. La dérive du point de déclenchement de la diode dans le temps n'influence pas l'échantillonnage puisque c'est un point précis du signal qui déclenche l'échantillonnage. Ce point dérive de la même façon dans le temps que le déclenchement de la diode.

2.3 SYSTEME D'ACQUISITION DES DONNEES. (fig. 2.5)

Le système d'acquisition comporte quatre parties principales:

- un comparateur;
- un convertisseur analogique numérique;
- une unité de contrôle dotée d'un accès mémoire direct (DAM);
- un écran.

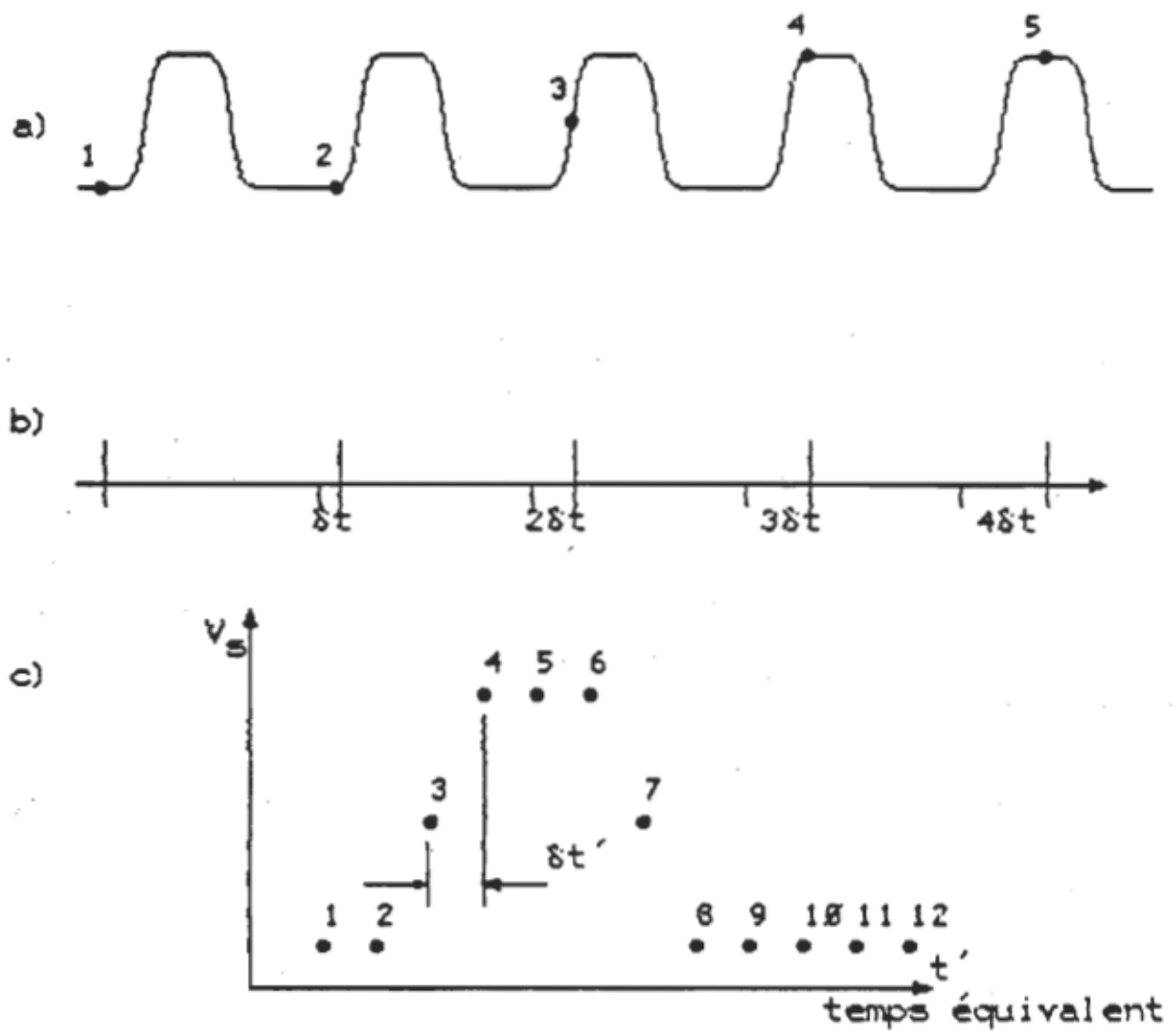


Fig. 2.4: Echantillonnage séquentiel

- a) signal d'entrée
- b) impulsions d'échantillonnage
- c) résultat sur l'écran cathodique.

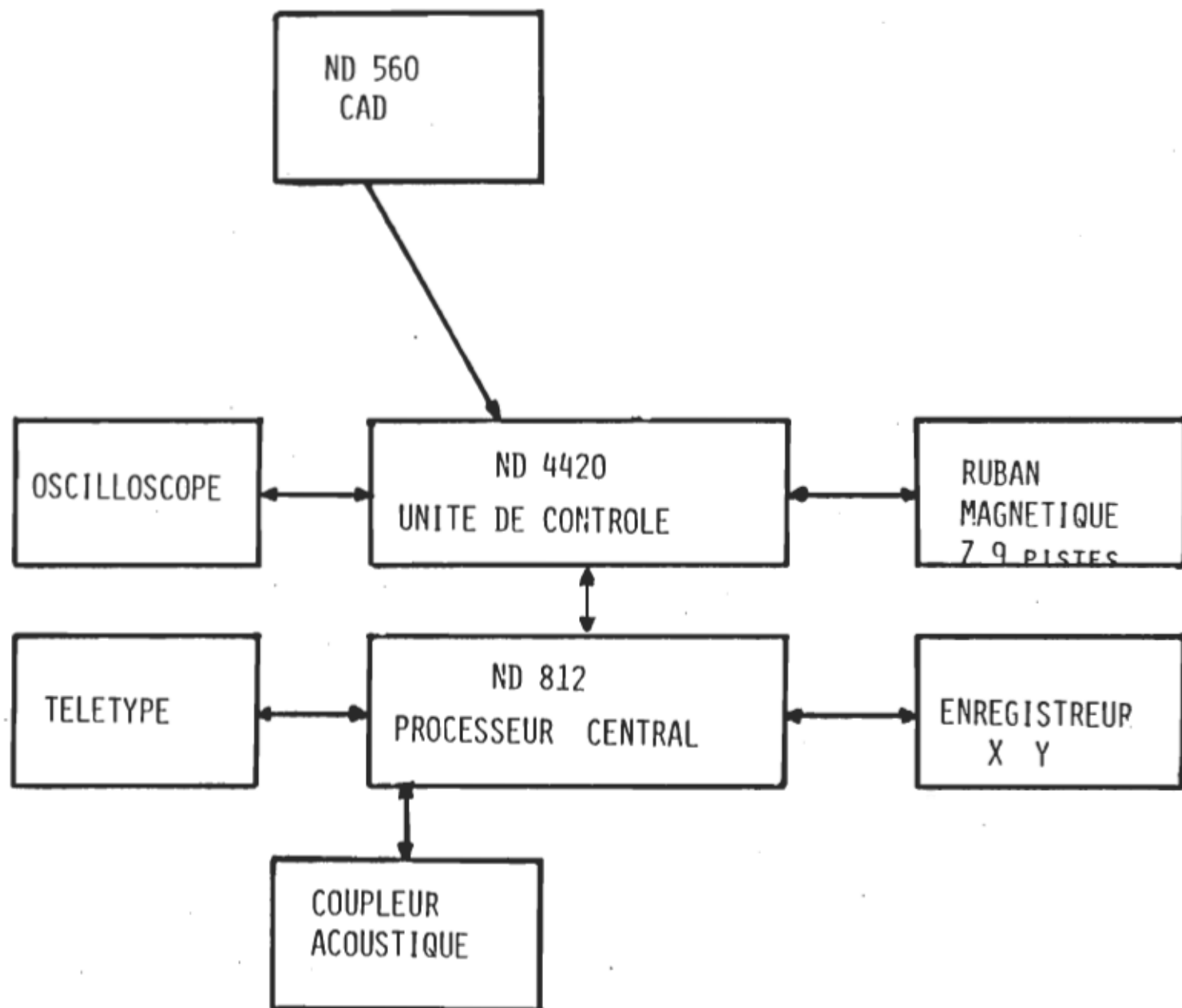


Fig. 2.5: Diagramme du système d'acquisition et de transmission des données.

2.3.1 Le comparateur.

Le comparateur synchronise les nombreuses acquisitions à partir d'un point fixé sur le signal échantillonné. Nous avons mentionné dans la section précédente que l'échantillonnage dérive dans le temps de la même façon que la diode. On peut d'ailleurs observer cette dérive sur la fenêtre de l'oscilloscope à échantillonnage. Pour palier ce problème de dérive, le comparateur définit un point fixe sur le signal analogique à la sortie de l'oscilloscope. Ce point assure la même origine de temps à tous les signaux acquisitionnés.

Pour ce faire, on échantillonne par le biais de l'oscilloscope, deux canaux: le premier canal contient la réflexion du diélectrique à mesurer et le second contient un prélèvement de la montée du signal incident (-100db.). Ce prélèvement, obtenu d'un coupleur placé sur la ligne (fig. 2.6), a la forme d'un pic. La position de ce pic dépend de la longueur des câbles coaxiaux avant la tête d'échantillonnage et correspond au temps "zéro", il sert de référence pour le déclenchement de l'acquisition des différents signaux de réflexion par le diélectrique. Puisque ce pic fait partie intégrante du signal échelon, sa position dérive dans le temps de la même façon et l'on peut ainsi effectuer, à partir de cette position, une superposition des signaux acquisitionnés sans induire de distorsion temporelle. Cette procédure nous permet d'obtenir un signal moyen presque sans bruits de fond.

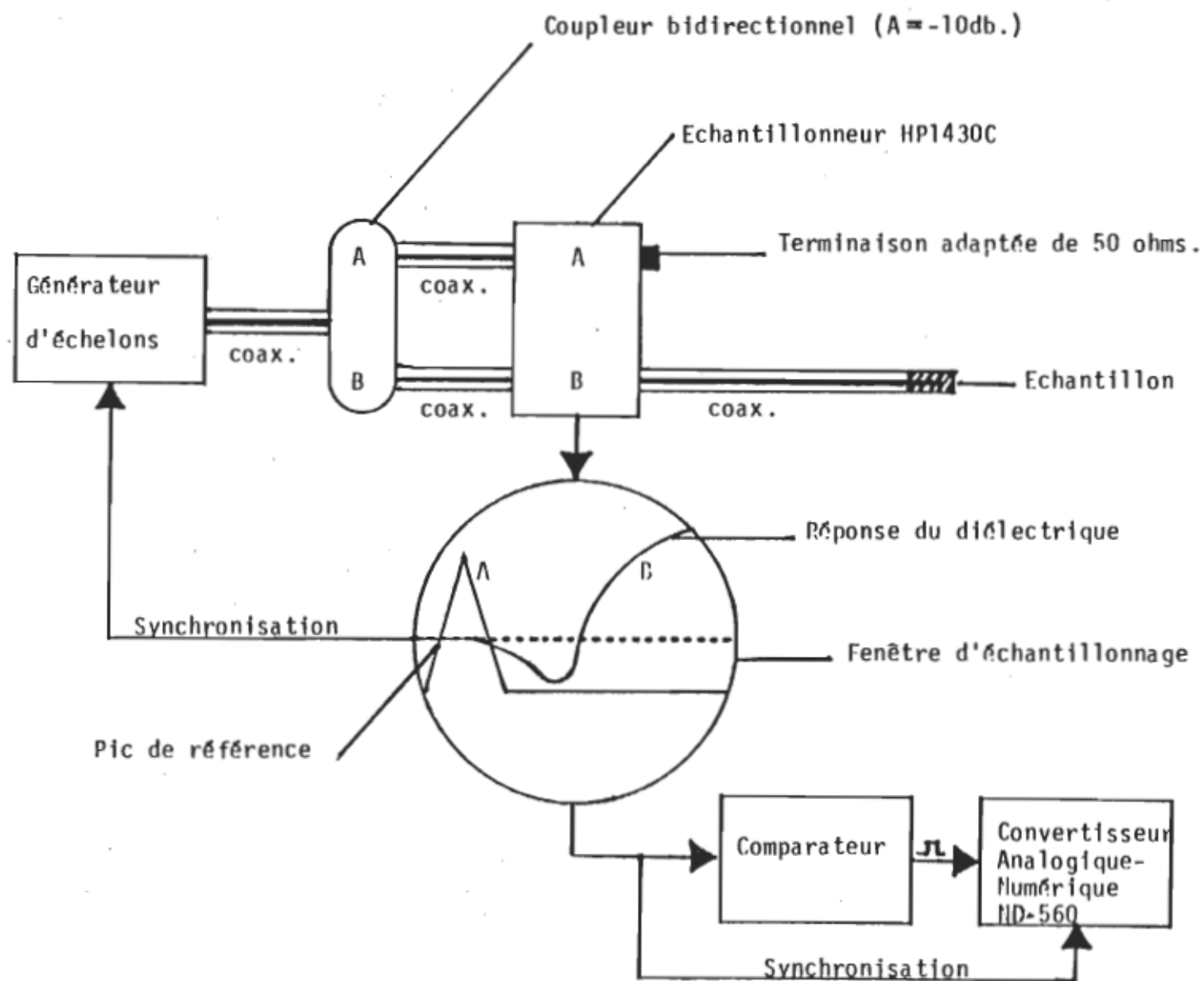


Fig. 2.6: Diagramme de synchronisation de l'acquisition et de l'échantillonnage.

Le comparateur transmet à l'unité de contrôle le déclenchement de l'acquisition par une impulsion électrique au registre d'interruption de cette unité. Pour une meilleure observation du déclenchement, un oscilloscope conventionnel affiche le pic résultant des manipulations du comparateur de même que le point considéré comme le temps "zéro".

2.3.2 Le convertisseur analogique-numérique ND-560.

Le convertisseur analogique numérique prélève, à la demande de l'unité de contrôle, une série de valeurs numériques qui correspondent aux valeurs analogiques des voltages absolus des signaux échantillonnés par l'oscilloscope à échantillonnage. L'efficacité d'acquisition de ce convertisseur est assurée par un oscillateur au quartz de fréquence 50 MHz. Cet oscillateur contrôle la cadence des conversions analogiques-numériques. Le temps de conversion total d'un signal est de $(6.0 + 0.02N)$ micro-secondes, où N est le nombre de points échantillonnés par signal.

2.3.3 L'unité de contrôle ND-4420

L'unité de contrôle assume un double rôle. En un premier temps, en réponse au signal du comparateur, elle initialise tout le processus d'acquisition d'un signal par une manipulation de registres et de pointeurs mémoires. Cette initialisation assure

que tous les points acquisitionnés jusqu'au 1024 ième, où jusqu'à la nouvelle intervention du comparateur, font partie d'un même signal dit "instantané". Dans un second temps, elle déclenche le convertisseur analogique numérique, prélève les 1024 valeurs numériques, les place en mémoire permanente par un processus d'accès direct, calcule la moyenne des dernières acquisitions pour chacun des points correspondant à un temps "t" et la place en mémoire. Les 1024 points de la moyenne des 1024 signaux acquisitionnés sont utilisés dans les calculs.

L'intervalle de temps fixé par l'unité de contrôle est relatif. L'intervalle de temps réel entre deux points du signal moyennisé est fixé manuellement dans les calculs et dépend d'une calibration préalable. Cette calibration définit l'intervalle de temps réel pour une échelle de temps quelconque de l'oscilloscope et on utilise un multiple de cet intervalle pour évaluer l'intervalle correspondant aux autres échelles.

L'important dans tout le processus d'acquisition réside dans la synchronisation signal-oscilloscope à échantillonnage-unité de contrôle. Le synchronisme des deux dernières composantes étant assuré par le biais du comparateur.

2.3.4 L'écran

L'écran, branché à l'unité de contrôle, permet un affichage continu des signaux instantanés et de la moyenne. Il permet de

vérifier tout au long de l'acquisition des signaux, un multiple de 128, la qualité de la mesure.

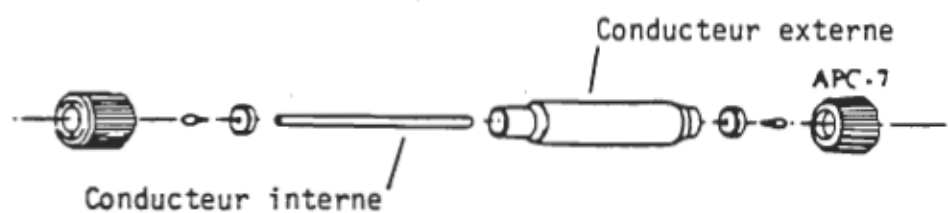
2.4 LIGNES DE TRANSMISSION DES SIGNAUX.

Nous utilisons des lignes à air coaxiales pour réaliser l'inter-connection entre le générateur d'impulsions, la tête d'échantillonnage et la cellule de mesure. Le conducteur externe de ces lignes a un diamètre interne de 7mm., alors que le diamètre du conducteur interne est de 3.04mm. Ce dernier est rigoureusement centré à l'aide de fenêtres en matière plastique d'impédance 50 ohms. Ces fenêtres sont fixées aux extrémités du conducteur central par des goujons de même diamètre. L'ensemble est maintenu en place par des connecteurs APC-7 (fig. 2.7). Ces lignes de précision ont une impédance caractéristique de 50 ohms à 2% près. Les deux modèles utilisés ont une longueur respective de 10cm. (HP11566A) et de 20cm. (HP11567A).

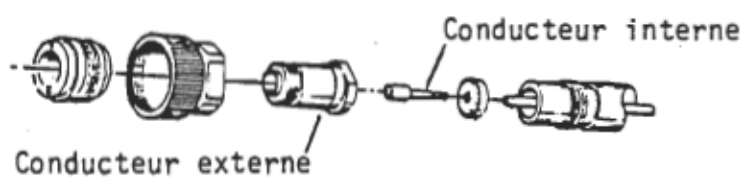
Dans les mesures sur les cristaux liquides, le besoin d'insérer la cellule de mesure dans un champ magnétique nous oblige à utiliser également une ligne flexible de 3.5mm. de diamètre et d'impédance 50 ohms à 5% près.

2.5 CELLULE THERMOSTATEE.

La cellule utilisée est illustrée à la fig. 2.8. Elle possède une longueur calibrée d'environ 7mm et un diamètre externe de



a) Ligne à air coaxiale type HP.



b) Connecteur AMPHENOL APC-7

Fig. 2.7: Lignes et connecteurs du système S.D.T.

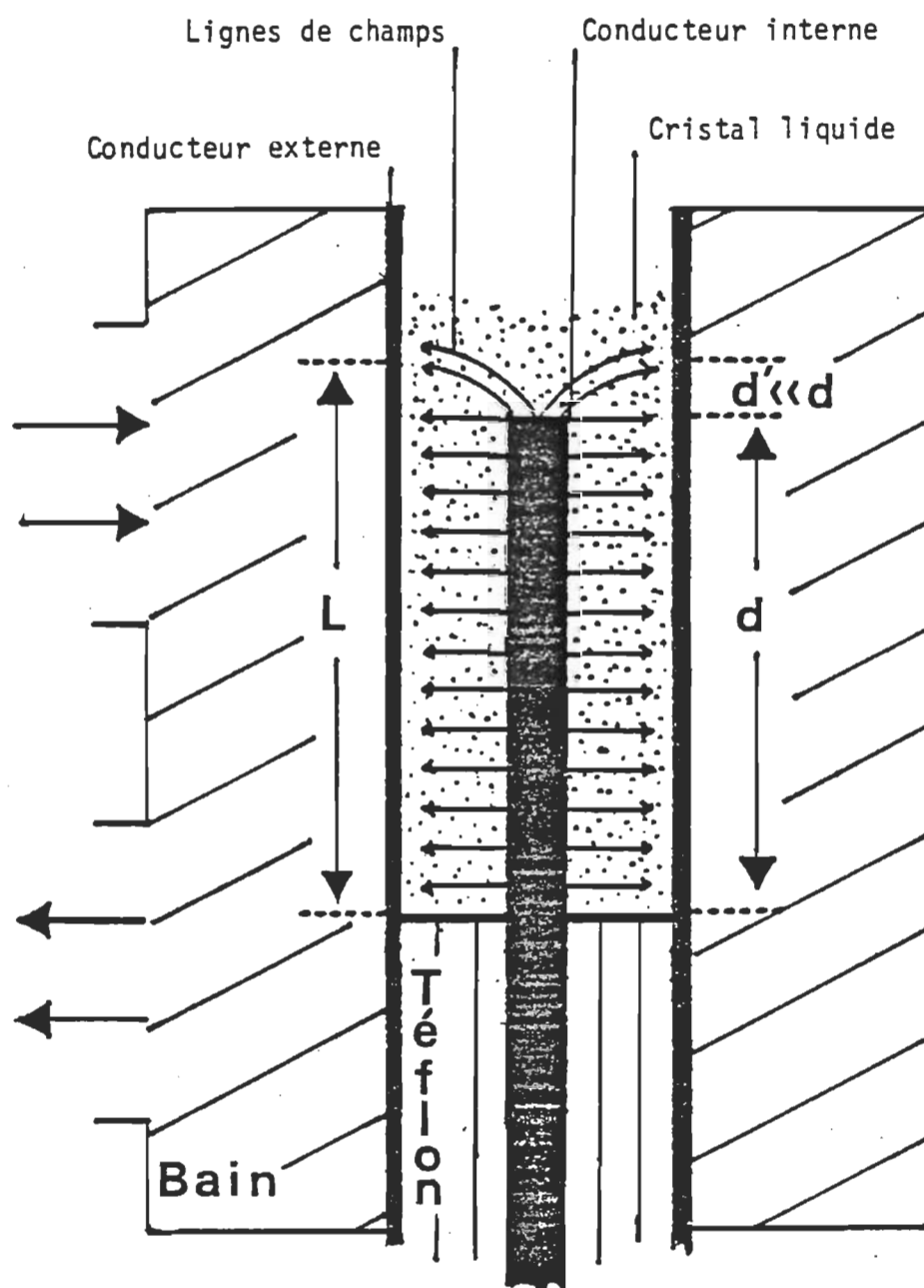


Fig. 2.8: Diagramme de la cellule thermostatée utilisée pour les mesures des cristaux liquides.

3.5mm. Un volume d'eau d'environ 100ml, à température contrôlée et à circulation constante, assure une bonne stabilité thermique à $\pm 0.02^\circ$. Le contrôle de la température et de la circulation d'eau est effectué par un bain de type LAUDA RC-20. Une petite sonde COLE-PALMER collée à l'intérieur de la cellule mesure la température à $\pm 0.005^\circ$. Comme les lignes de transmissions, cette cellule, à vide, possède une impédance de 50 ohms.

2.6 CHAMP MAGNETIQUE.

Le champ magnétique appliqué aux cristaux liquides provient d'un électro-aimant ERLING d'une capacité maximale de 4.5 kilo-gauss. Puisque l'intensité du champ magnétique est inversement proportionnelle à la distance entre les pôles de l'aimant, et que les dimensions de la cellule de mesure sont différentes dépendant de l'axe selon lequel on l'insère entre les pôles de l'aimant, l'intensité du champ magnétique est différente selon l'axe choisi pour les mesures. Pour nos mesures, nous obtenons un champ de 4 KG pour la configuration semi - parallèle - semi-perpendiculaire, et 2.5 KG pour la configuration perpendiculaire. Ces configurations sont décrites au chapitre III de ce travail.

La circulation du liquide à température contrôlée enrobe la cellule de mesure et la sépare des pôles de l'aimant. Cette configuration nous permet d'isoler la cellule du dégagement de chaleur de l'électro-aimant.

La stabilité du champ est de l'ordre de 10% sur une période de 12 heures d'utilisation. Au delà de cette période, il faut couper le champ magnétique et laisser refroidir l'aimant pour éviter une détérioration du bobinage.

2.7 LE MINI-ORDINATEUR, L'ORDINATEUR CYBER 173 ET LES LOGICIELS.

2.7.1 Le mini-ordinateur ND-812.

Le mini-ordinateur ND-812 sert à la manipulation des signaux. On peut l'utiliser pour effectuer des comparaisons, des additions ou soustractions de signaux, mais on l'utilise surtout pour la transmission par modem vers le CYBER 173.

2.7.2 L'ordinateur CYBER 173.

L'ordinateur central CYBER 173 effectue toutes les analyses. Tous les signaux numérisés sont placés sur les unités de disques de cette machine. Ces disques permettent un accès rapide à un volume considérable de données expérimentales. Le CYBER 173 est également doté d'une imprimante ultra-rapide et d'un traceur haute-précision type CALCOMP. Toutes ces caractéristiques rendent cette machine très utile pour une étude d'envergure en spectroscopie temporelle.

2.7.3 Les logiciels.

L'analyse comporte trois étapes principales: la transformée de Laplace discrète des signaux par la méthode de Samulon[8], l'évaluation de la permittivité complexe par la relation (1.25) et la décomposition des spectres de relaxations de la réponse diélectrique par la méthode de Bordjewick.

2.7.3.1 Méthode de Samulon.

Pour évaluer l'expression (1.25), il faut résoudre des intégrales de la forme:

$$U(j\omega) = t \sum_{-\infty}^{\infty} U(nt) \exp(-j\omega t) \quad (2.1)$$

En pratique, on ne peut numériser un signal sur une fenêtre de temps infinie. Il faut tronquer le signal à une période "T" couvrant un nombre N de points. Si on tronque le signal de façon directe par la limite de la fenêtre d'observation (fig. 2.9), la transformée de Laplace de ce signal inclut une fonction "delta" $(\sin(\omega)/\omega)$ et le résultat dans le domaine fréquentiel présente des lobes latéraux amples et nombreux. Le problème qui se pose alors est de minimiser cet effet, ou mieux, de s'en affranchir.

Nous utilisons la modification de Samulon [8] au théorème d'échantillonnage de Shannon [38] pour l'évaluation de la

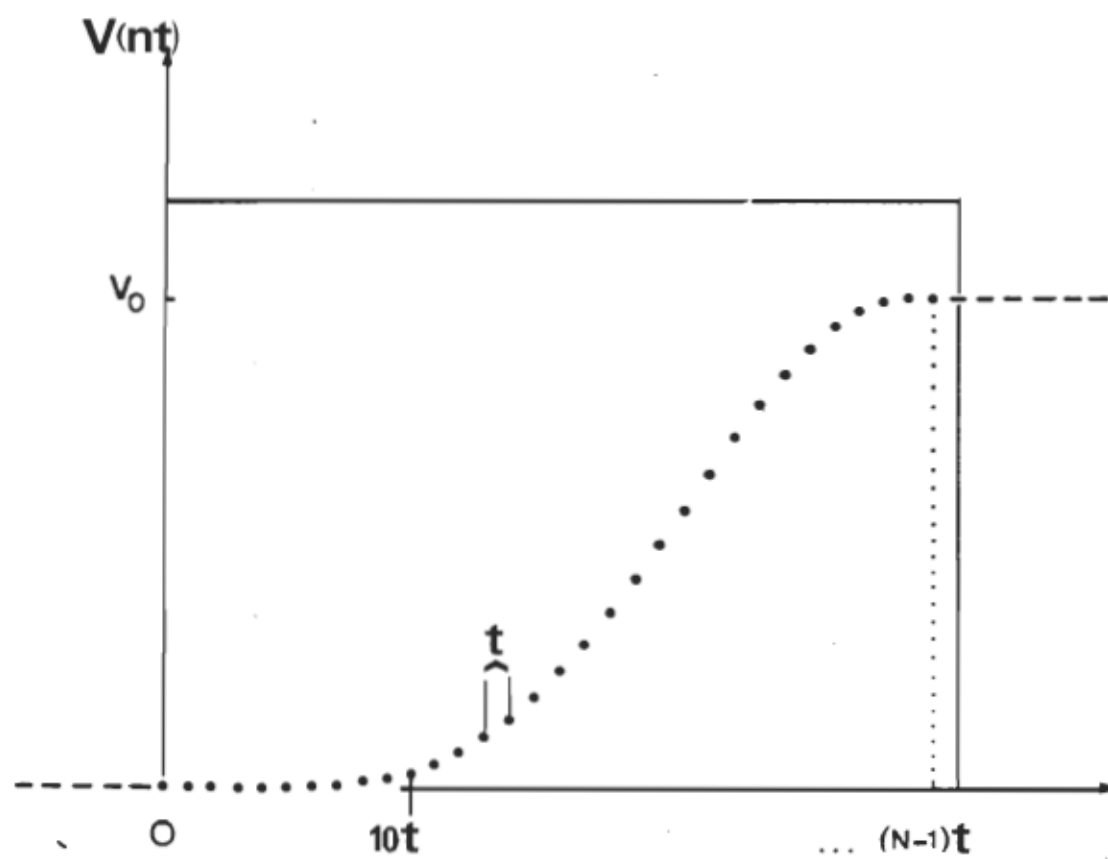


Fig. 2.9: Troncation du signal par la fenêtre d'observation.

transformée de Laplace discrète dans nos analyses. Les signaux sont échantillonnés à des intervalles de temps égaux et l'intervalle de temps est fonction de l'échelle de temps de l'oscilloscope.

Pour un signal $U(t)$ non-périodique, numérisé selon N points à intervalle réel fixe " t ", la transformée de Laplace discrète d'après la formule de Samulon [8] est donnée par:

$$R(j\omega) = t / (1 - \exp(-j\omega t)) \sum_{n=1}^N [U(nt+t) - U(nt)] \exp(-j\omega(nt+t)) \quad (2.2)$$

On remarque que la transformée de Laplace selon cette formule est fonction de la différence entre deux points consécutifs. Puisque les signaux numériques correspondants au signal incident et à la réflexion par le diélectrique atteignent un point de saturation aux limites de la fenêtre d'observation cette façon d'évaluer l'intégrale évite les problèmes de troncature (fig. 2.10).

2.7.3.2 Décomposition des spectres de relaxations

La méthode de décomposition des spectres de relaxations par la méthode de Böttcher et Bordewijk [12] telle que décrite à la section 1.5 nécessite l'évaluation des trois relations suivantes:

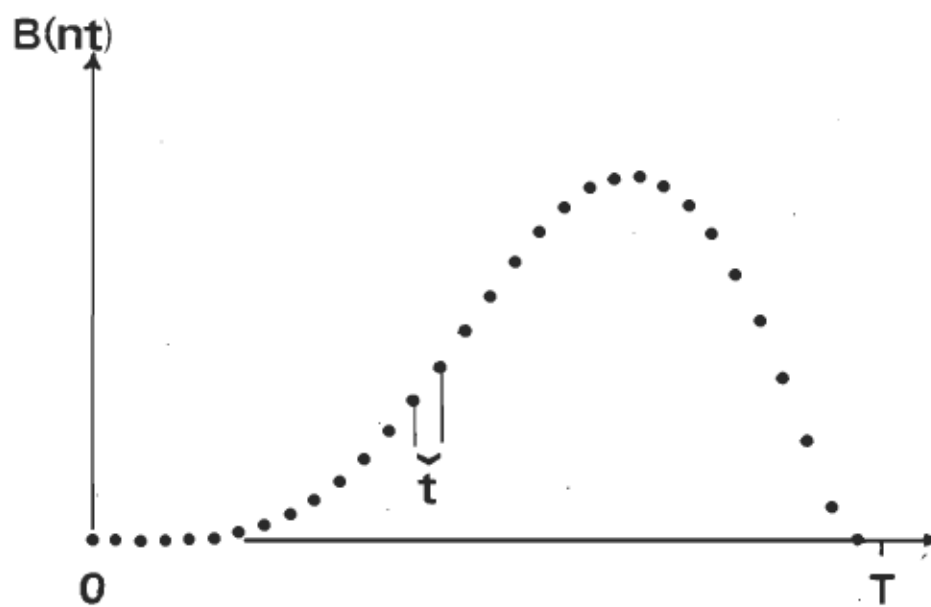


Fig. 2.1.Q: Signal résultant de l'application de la méthode de Samulon.

$$G_0(\ln(1/\omega)) = 2 \epsilon''(\omega) / \pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \quad (2.3)$$

$$G_1(\ln(1/\omega)) = [-1/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)] [d \epsilon'(\omega) / d \ln(\omega)] \quad (2.4)$$

$$G_2(\ln(1/\omega)) = [2/\pi (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)] [\epsilon''(\omega) - d^2 \epsilon''(\omega) / d \ln(\omega)^2] \quad (2.5)$$

Les relations (2.4) et (2.5) contiennent des termes de dérivées première et seconde de la permittivité diélectrique mémorisée sous forme numérique. Or, la dérivée de signaux numériques est une opération délicate. En effet, la troncation des valeurs analogiques par le processus de numérisation ne donne jamais une courbe lisse même pour une fonction analogique sans fluctuation. A ce facteur, s'ajoute le bruit de fond du système. Une oscillation supplémentaire, causée par la fonction $x \coth x$, survient au-dessus de la région des Mhz pour la cellule de 7mm utilisée dans les mesures des cristaux liquides. Sur cette bande de fréquences et même un peu avant, les oscillations dûes aux relaxations diélectriques sont masquées par tout ces effets parasites. Pour retirer les fréquences correspondantes aux relaxations on doit considérer les tendances de la courbe de la permittivité diélectrique sur une fenêtre de points et non en un point précis.

Pour ce faire, on doit d'abord effectuer une moyenne sur le signal numérique de la permittivité diélectrique dans le but de diminuer l'effet de troncation et le bruit. Ici, nous avons

moyennisé sur 5 points par la simple relation:

$$F\langle n \rangle = \sum_{i=n-2}^{i=n+2} \langle f_i/5 \rangle \quad (2.6)$$

où les "fi" représentent les différents points numériques des signaux acquisitionnés. Cette opération adoucit les courbes de la dispersion et de l'absorption diélectrique sans en altérer les tendances en autant que les fi soient rapprochés. Dans l'analyse de nos mesures nous avons générer 150 points sur la bande de fréquences 100 KHz. à 2.0 GHz. Les résultats présentés dans les différentes annexes montrent des courbes presque continues, qui satisfont amplement la condition des fi rapprochés. On peut également observer sur ces graphiques, une faible oscillation au-dessus de 100 Mhz. Une fois la moyenne effectuée, cette oscillation n'est plus assez importante pour affecter la dérivée de premier ordre et nous considérons la courbe de la dispersion diélectrique suffisamment lisse pour le calcul de la fonction G1 à partir de la dérivée première de la forme:

$$d \epsilon'(\omega)/d \ln(\omega) = [F\langle n+1 \rangle - F\langle n-1 \rangle]/2dx \quad (2.7)$$

où $dx = \ln(\omega\langle n \rangle) - \ln(\omega\langle n-1 \rangle) = \text{constante}$; les points de la courbe de la permittivité complexe étant générés selon une échelle logarithmique.

La moyenne n'est pas suffisante pour l'analyse de la courbe d'absorption diélectrique car la faible oscillation persistante après cette opération induit tout de même des fluctuations importantes dans les résultats d'une dérivée seconde évaluée en un point par l'expression:

$$d^2 \epsilon''(\omega)/d\ln(\omega) = [F(n+1) - 2F(n) + F(n-1)]/dx^2 \quad (2.8)$$

Nous effectuons alors l'opération de dérivée numérique sur une fenêtre de 5 points dans le but de mieux mesurer la tendance de la courbe d'absorption et ainsi minimiser les effets de l'oscillation. La dérivée seconde numérique d'une fenêtre de 5 points se définit de la façon suivante:

$$\begin{aligned} [F(n+1) - 2F(n) + F(n-1)]/dx^2 &= [F(x+dx) - 2F(x) + F(x-dx)]/dx^2 \\ &= [1/dx^2] [F(x) + dx F' + (dx^2/2) F'' + (dx^3/6) F''' + \dots \\ &\quad \dots - 2F(x) + F(x) - dx F' + (dx^2/2) F'' - (dx^3/6) F''' \dots] \\ &= F''(x) + [dx^2/12] F''''(x) + O(dx^6) \end{aligned} \quad (2.9)$$

De la même façon:

$$[F(n+2) - 2F(n) + F(n-2)]/(2dx)^2 = F''(x) + [dx^2/3] F''''(x) + O(dx^6) \quad (2.10)$$

En combinant ces deux expressions nous obtenons une

expression précise à l'ordre de " dx^6 ".

$$F''(x) + O(dx^6) = 4[F(n+1) - 2F(n) + F(n-1)]/3dx^2 \dots$$

$$\dots - [F(n+2) - 2F(n) + F(n-2)]/12dx^2 \quad (2.11)$$

Cette expression, appliquée au signal numérique, engendre une dérivée seconde de valeur absolue considérable sur certaines parties de la courbe d'absorption diélectrique (scattering). La faible oscillation persistante après le lissage effectué selon la relation (2.6) en est la cause; car, même si l'expression (2.11) utilise 5 points pour calculer la dérivée, elle considère un poids supérieur pour les points centraux. En effet, si nous développons cette expression, nous obtenons:

$$F''(x) + O(dx^6) = [-F(n+2) + 16F(n+1) - 30F(n) + 16F(n-1) - F(n-2)]/12dx^2$$

$$(2.12)$$

Le point central a beaucoup trop d'importance dans cette expression et cela anihile complètement l'effet du lissage. Nous devons sacrifier un peu de précision pour respecter un peu plus la tendance du signal. Considérant les différentes expressions de la dérivée seconde de la forme:

$$F''(n) = [F(n+1) - 2F(n) + F(n-1)]/dx^2 \quad (2.13)$$

$$F''(n) = [F(n+2) - 2F(n) + F(n-2)]/(2dx)^2 \quad (2.14)$$

x	x**4	Dérivée	12x**2	Ecart %
6	1296	554	432	28.2407407407
8	4096	890	768	15.8854166667
10	10000	1322	1200	10.1666666667
12	20736	1850	1728	7.06018518519
14	38416	2474	2352	5.18707482993
16	65536	3194	3072	3.97135416667
18	104976	4010	3888	3.1378600823
20	160000	4922	4800	2.54166666667
22	234256	5930	5808	2.10055096419
24	331776	7034	6912	1.7650462963
26	456976	8234	8112	1.50394477318
28	614656	9530	9408	1.29676870748
30	810000	10922	10800	1.12962962963

Fig. 2.11: Application de la dérivée numérique à la fonction x^4 et calcul de l'écart avec la dérivée analytique

$$F''(n) = [F(n+3) - 2F(n) + F(n-3)] / (3dx)^2 \quad (2.15)$$

En effectuant une combinaison linéaire de ces différentes expressions nous obtenons, pour une fenêtre de 7 points telle que celle utilisée dans nos analyses, l'expression suivante pour la dérivée seconde.

$$F''(n) = [F(n+3) - F(n+2) + F(n+1) - 2F(n) + F(n-1) - F(n-2) + F(n-3)] / 6dx^2 \quad (2.16)$$

Cette expression procure de très bons résultats, et pour vérification, nous l'avons appliquée à une fonction de type x^4 (fig. 2.11).

CHAPITRE III

ETUDE DES CRISTAUX LIQUIDES 8CB ET 7CB

3.1 L'ETAT CRISTAL LIQUIDE.

L'état cristal liquide est considéré comme un état intermédiaire entre l'état cristallin anisotrope et l'état liquide isotrope. On caractérise, en général, l'état cristallin par un arrangement positionnel des molécules, d'une part, et un arrangement orientationnel, d'autre part. L'état isotrope, pour sa part, ne possède aucune de ces caractéristiques; la position et l'orientation des molécules sont aléatoires.

Pour l'état cristal liquide on observe, entre la phase cristalline et la phase isotrope, une série de phases intermédiaires que l'on nomme mésophases. Les mésophases sont divisées en deux catégories principales: nématique et smectique. La phase smectique possède des arrangements orientationnels et des arrangements positionnels en strates (fig.3.1) tandis que la phase

nématique ne possède que des arrangements orientationnels. La phase smectique est beaucoup plus visqueuse que la phase nématique; ses caractéristiques sont plus près de l'état cristallin.

On utilise une notation linéaire pour spécifier les températures de transition des différentes phases d'un cristal liquide. On note la phase smectique par "K", la phase nématique par "N" et la phase isotrope par "I". Les températures sont exprimées en degrés Celsius. La fig. 3.2 illustre schématiquement les cristaux 7CB (heptylcyanobiphényle) et 8CB (octylcyano-biphényle) à l'aide de cette notation. Le cristal 8CB possède, contrairement au 7CB, une mésophase supplémentaire de type smectique "a", notée "Sa".

3.1.1 Caractéristiques diélectriques de la phase nématique.

Les cristaux 8CB et 7CB possèdent une phase nématique que l'on définit par les conditions suivantes [19]:

- Les molécules sont, en moyenne, alignées avec leurs axes parallèles les uns aux autres. Du point de vue macroscopique cette configuration induit un axe directeur moyen. Autour de cet axe, on retrouve une symétrie rotationnelle. Cette phase est uniaxiale;
- Il n'y a pas de corrélation à long rayon d'action entre les

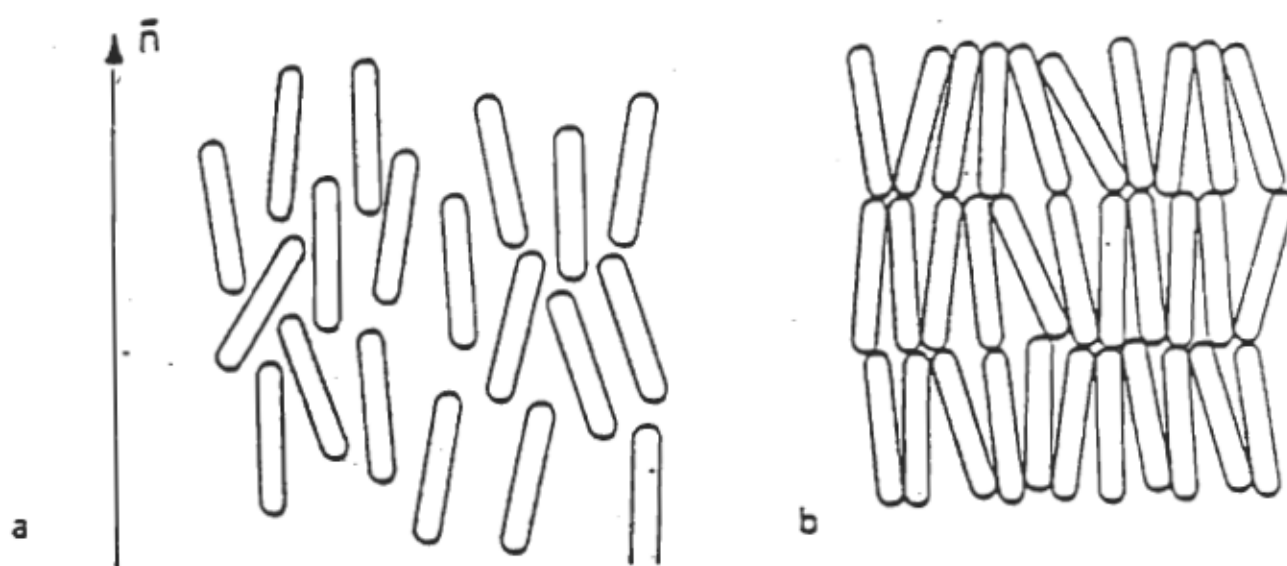


Fig. 3.1: Arrangement moléculaire pour la phase nématique (a) et la mésophase smectique A (b).

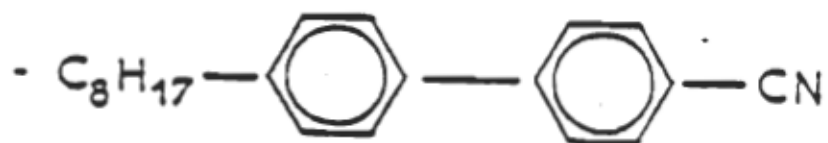


Fig. 3.2a: 8CB, K-21.5-Sa-33.5-N-40.5-I

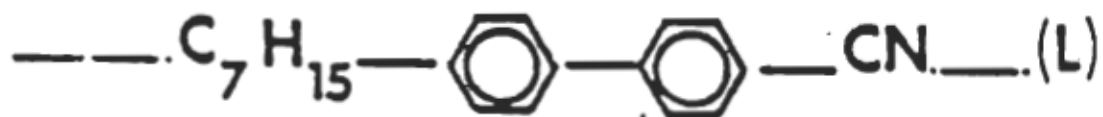


Fig. 3.2b: 7CB, K-30.0-N-42.8-I

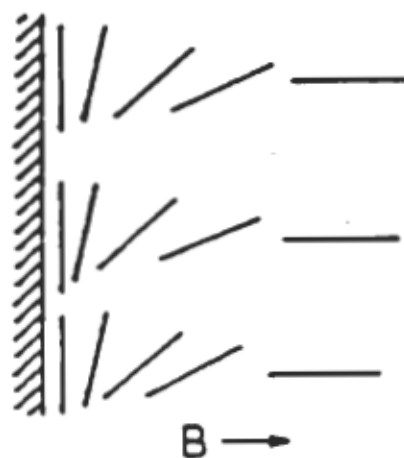


Fig. 3.3: Influence des effets de surface sur l'alignement des molécules par champ magnétique.

centres de masses qui peuvent translater librement;

- L'axe qui définit la symétrie axiale n'a pas de polarité même si les molécules peuvent être polaires; cette absence de polarité de l'axe directeur n'entraîne pas d'effets macroscopiques.

On peut décrire l'orientation de l'alignement moyen des molécules par un vecteur unitaire " $\vec{n}$ ", le directeur, qui donne à chaque point de l'échantillon la direction de l'axe principal. L'orientation de $\vec{n}$ est fonction des conditions à la surface et des champs externes.

En phase nématique, la phase uniaxiale autour de l'axe directeur induit une anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides. La permittivité diélectrique, entre autres, est différente si la propagation du champ électrique est perpendiculaire ou parallèle à l'axe directeur. Cette propriété conduit à deux composantes de la permittivité diélectrique; l'une parallèle au directeur, l'autre perpendiculaire.

Pour les solides, la permittivité est anisotrope, mais vu l'orientation fixe des dipôles, la polarisation orientationnelle est moindre et contribue peu à la permittivité. Dans les cristaux liquides par contre, il y a différentes orientations moléculaires possibles et étant donné la polarité des molécules, il y a contribution à la permittivité par la polarisation

orientationnelle.

Pour un milieu anisotrope, l'expression de la polarisation orientationnelle induite par un champ électrique E est:

$$P = \epsilon_0(\epsilon - I)E \quad (3.1)$$

où " I " est le tenseur identité, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ le tenseur permittivité diélectrique. Dans les matériaux isotropes, le tenseur $\epsilon - I$ est remplacé par le scalaire $\epsilon - 1$.

Pour les cristaux liquides 8CB et 7CB, la phase nématique est uniaxiale et en considérant un système de référence avec son axe " Z " parallèle au directeur nous avons:

$$\epsilon_{\parallel}^* = \epsilon_{zz} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{\perp}^* = (1/2)(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (3.3)$$

où $\epsilon_{\perp}^*$ et $\epsilon_{\parallel}^*$ décrivent, respectivement, la permittivité diélectrique pour un champ électrique qui se propage parallèlement et perpendiculairement au directeur " $\vec{n}$ ".

3.1.2 Orientation des molécules par champ magnétique.

L'anisotropie nématique implique donc deux quantités principales: les composantes parallèle et perpendiculaire de la

permittivité diélectrique. Pour mesurer ces deux quantités, on définit une direction précise et uniforme à l'axe directeur sur tout l'échantillon. Nous obtenons cette configuration par l'emploi d'un champ magnétique ou par effets de surface, quoique dans ce dernier cas seul des échantillons très minces (quelques microns) de cristaux liquides peuvent être orientés avec précision et ce, uniquement dans une direction parallèle à la surface. Pour nos mesures nous avons préféré l'emploi du champ magnétique ce qui nous a permis d'obtenir des orientations moléculaires non-parallèles aux surfaces de la cellule de mesure.

L'orientation des molécules de cristaux liquides en phase nématique par le champ magnétique est une conséquence des propriétés anisotropes de la susceptibilité magnétique. Dans le système d'unité SI, la magnétisation "M" est définie par l'induction magnétique "B", le champ magnétique "H" et la perméabilité " μ_0 " comme:

$$M = (B/\mu_0) - H \quad (3.4)$$

De cette relation, on obtient la susceptibilité magnétique χ_m :

$$M = \chi_m B / \mu_0 \quad (3.5a)$$

$$\chi_m = \mu_0 M / B \quad (3.5b)$$

La définition de la magnétisation en phase anisotrope nécessite l'emploi d'un tenseur d'ordre deux pour exprimer la susceptibilité magnétique:

$$M[i] = \chi_m[i,j]B[j]/\mu_0 \quad (3.6)$$

En supposant le directeur parallèle à l'axe "z" et une phase uniaxiale comme la phase nématique, le tenseur est diagonal:

$$\chi_m = \begin{vmatrix} \chi_{m\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{m\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{m\parallel} \end{vmatrix} \quad (3.7)$$

On définit alors l'anisotropie magnétique par:

$$\Delta\chi_m = \chi_{m\parallel} - \chi_{m\perp} \quad (3.8)$$

L'anisotropie magnétique, dans la plupart des cas, est positive. On peut alors utiliser le champ magnétique pour obtenir une orientation moléculaire particulière. En effet, lorsqu'on place l'échantillon de cristal liquide sous l'influence d'un champ magnétique assez puissant en phase isotrope et que l'on diminue la température graduellement, jusqu'au point de transition de phase isotrope-nématique, il s'effectue une orientation des molécules selon un axe directeur parallèle au champ appliqué car $\chi_{m\parallel}$ est plus grand que $\chi_{m\perp}$. Il faut noter que si le champ est appliqué après la transition de phase, la viscosité de la phase nématique

altère cette tendance. De même, si la transition de phase est trop rapide, l'alignement, qui est une condition d'équilibre sous l'influence du champ, n'aura pas le temps de s'établir puisque ce n'est qu'au point de transition que les propriétés anisotropes nématiques de la susceptibilité magnétique peuvent intervenir favorablement [27].

En pratique, l'orientation moléculaire engendrée par l'application d'un champ magnétique est altérée par les effets de surface lorsque la surface n'est pas parallèle à la direction du champ. Si l'énergie d'adhésion à la surface (anchoring energy) est forte, comparé à l'énergie magnétique, il y a une bande à la surface où l'alignement n'est pas uniforme (fig. 3.3). Les propriétés d'adhésion diffèrent selon le cristal et la surface et, dans les cas extrêmes, cette bande à la surface peut atteindre quelques microns [27]. Dans notre étude, l'accord entre nos résultats et ceux d'autres sources nous suffit pour affirmer que les effets de surface sont négligeables comparé à l'intensité du champ magnétique. Par contre, en absence de champ magnétique, ces effets sont suffisants pour provoquer un alignement majoritairement perpendiculaire pour le 8CB et le 7CB insérés dans notre cellule de géométrie coaxiale.

3.1.3 Configurations semi -parallèle - semi - perpendiculaire

et perpendiculaire.

La forme coaxiale de la cellule de mesure ne nous permet pas d'obtenir un alignement parallèle pour la mesure de la permittivité complexe. Pour un tel alignement, une géométrie coaxiale nécessiterait un champ magnétique radial. Or, par la définition même du champ magnétique, ce champ ne peut être radial puisque sa divergence est toujours nulle.

Nous avons donc procédé aux mesures dans deux alignements moléculaires particuliers. Dans le premier, l'alignement perpendiculaire est obtenu en plaçant la cellule coaxiale de mesure de façon à ce que le conducteur interne soit parallèle au champ magnétique (fig. 3.4a). Le second est obtenu en plaçant la cellule coaxiale de façon à ce que le conducteur interne soit perpendiculaire aux lignes de champ magnétique (fig. 3.4b). Cette configuration correspond à un arrangement semi - parallèle - semi - perpendiculaire puisque la symétrie cylindrique de la cellule fait, qu'en moyenne, le champ électrique se propage de façon équivalente perpendiculairement et parallèlement au directeur. Nous verrons, au cours des analyses dynamiques, que cela n'est vrai qu'au point de vue statique. En fait, cette configuration expérimentale oriente une certaine partie des molécules dans un état intermédiaire entre les alignements perpendiculaire et parallèle et cette situation amène certains phénomènes de relaxations au-dessus de quelques centaines de méga-Hertz pour les cristaux liquides 7CB et 8CB.

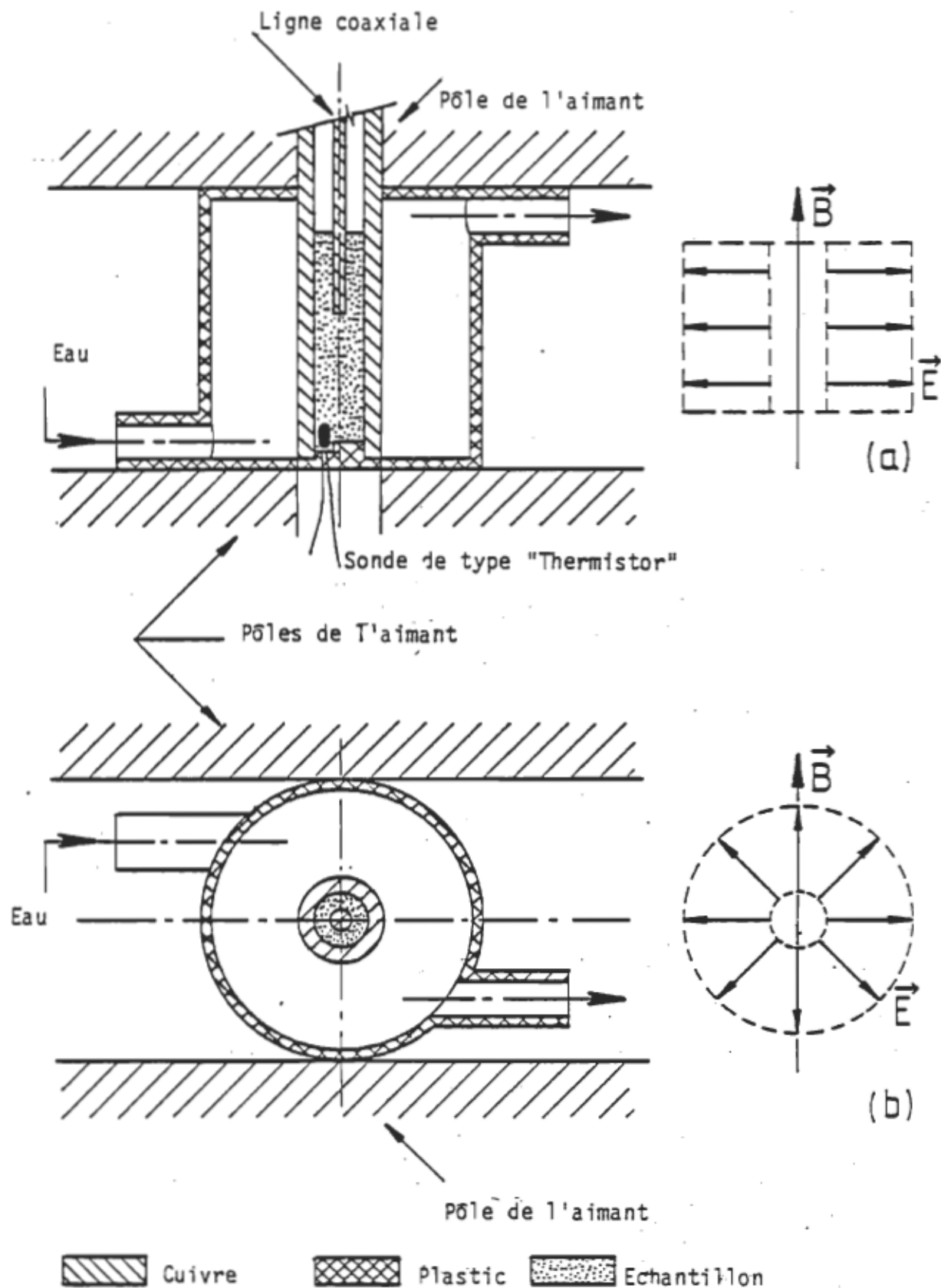


Fig. 3.4: a) Configuration perpendiculaire

b) Configuration **Semi-parallèle-Semi-perpendiculaire**

3.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES 7CB ET 8CB, CONSIDERATIONS TECHNIQUES.

Les propriétés diélectriques des deux cristaux liquides 7CB et 8CB posent certains problèmes techniques pour les mesures par la spectroscopie dans le domaine du temps. Ces composés, à base de cyanure, possèdent des fréquences de relaxations relativement basses et leurs comportements, du point de vue diélectrique, s'apparentent à celui d'un liquide de polarité relativement faible.

Ces cristaux liquides présentent donc, en particulier dans la phase nématique en configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, la double contrainte des basses fréquences et de la faible permittivité diélectrique. Pour palier ces deux problèmes, nous utilisons une cellule de compromis d'une longueur de 7.5mm. Cette cellule nous procure une réflexion d'amplitude suffisante et permet une bonne précision aux basses fréquences de l'ordre du MHz. Par contre, sa longueur limite la résolution aux hautes fréquences à 1 GHz.

Puisque nous désirons mesurer des propriétés anisotropes, la cellule doit produire un champ électrique presque parfaitement radial dans l'échantillon de cristal liquide. Ainsi, il faut noter, que pour cette cellule, la longueur du champ de bout est faible par rapport à la longueur du conducteur interne. Cette

particularité de la cellule produit un champ radial dans une grande partie de l'échantillon et minimise ainsi les contributions parasites des lignes courbées du champ de bout (fig. 3.5). Ces considérations sont importantes pour l'étude de matériaux anisotropes comme les cristaux liquides 7CB et 8CB en phase nématique.

Une fenêtre d'observation de 7ns est suffisante pour observer la majeure partie du comportement des cristaux liquides. Toutefois, pour tenir compte des contributions après $t > 7\text{ns}$, nous avons extrapolé le signal correspondant à la différence $\langle V_o(t) - R(t) \rangle$ par une exponentielle de la forme $\exp(-t/t_c)$ où " t_c " est la constante de temps de chargement de l'échantillon de permittivité statique ϵ_0 et de longueur " d ". Cette procédure, employée par Bose[19], suppose une forme exponentielle de la réponse diélectrique des cristaux liquides vers la fin de la relaxation. Les paramètres de cette forme exponentielle sont déterminés par une méthode des moindres carrés à partir du signal $\langle R_s(t) - R_x(t) \rangle$ observé (fig. 3.6).

Une fois l'extrapolation complétée, on procède au calcul de la permittivité diélectrique à partir des signaux de références et de mesures par le biais de la relation (1.25) démontrée en section 1.2.

Dans toutes les mesures, nous utilisons l'air comme standard de référence. La faible réponse de ce matériau est un handicap

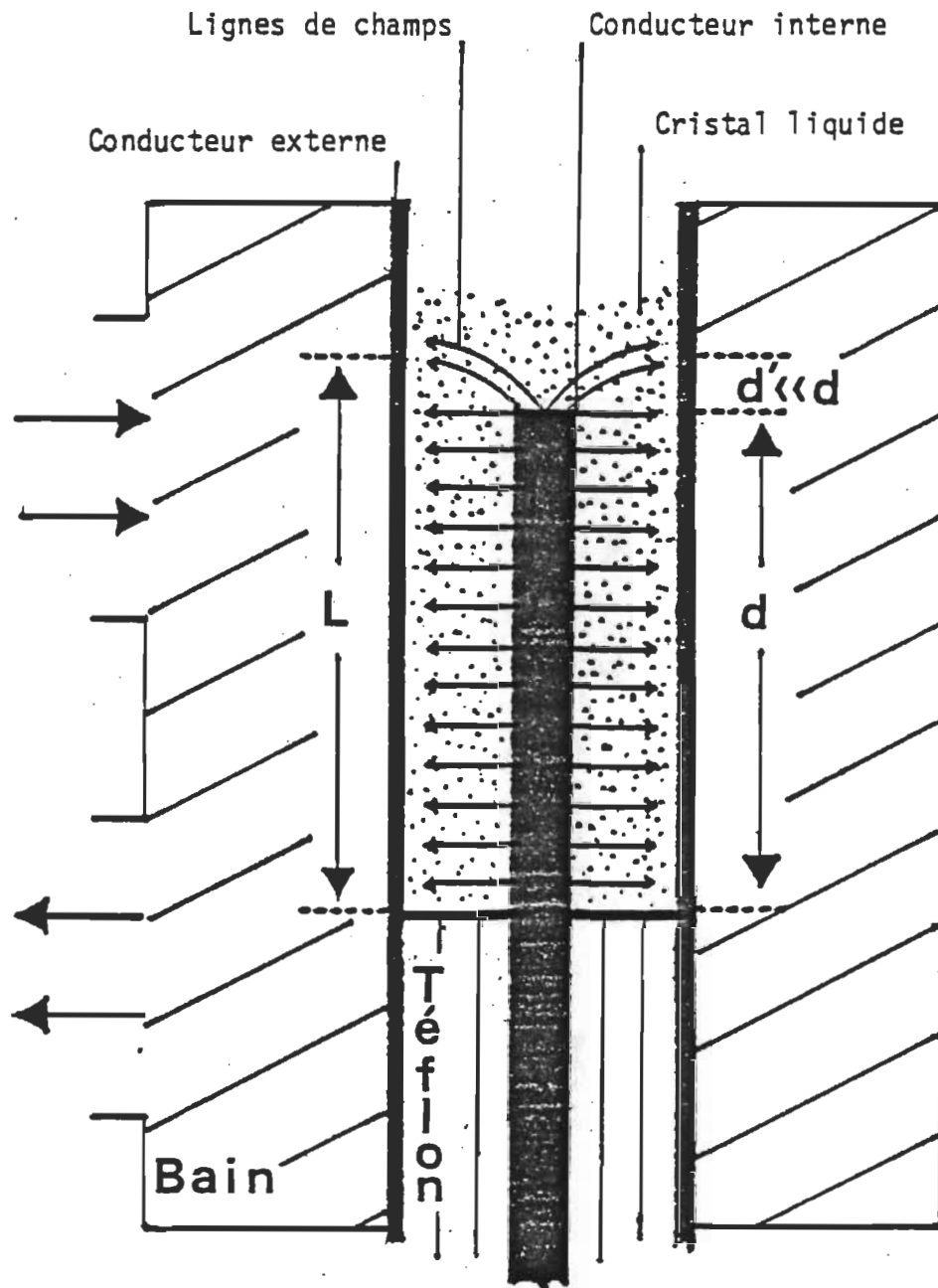


Fig. 3.5: Diagramme de la cellule thermostatée utilisée pour les mesures des cristaux liquides.

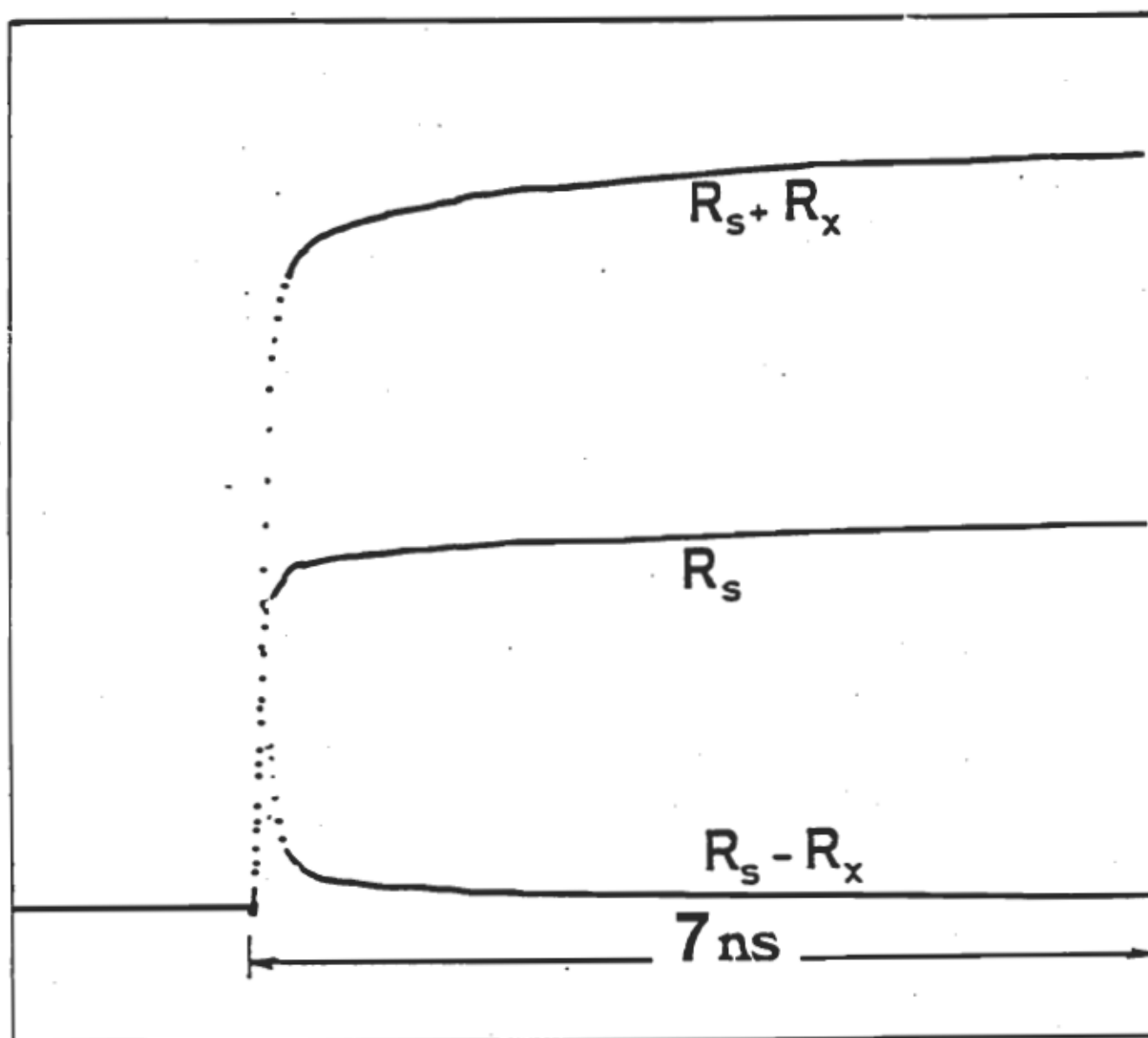


Fig. 3.6: Fenêtre de temps utilisée pour les mesures des cristaux liquides
"Rs": réflexion du standard de référence.
"Rx": réflexion de l'inconnu.

mais, comme il est non-polaire, la stabilité de son comportement sur la plage des températures étudiées nous facilite grandement la tâche. Cette propriété nous permet d'utiliser une seule mesure de référence pour toute une série de mesures de la phase isotrope à la phase nématique. De plus, ce matériau est propre et nous évite de nettoyer la cellule entre la mesure de référence et les mesures des cristaux liquides.

3.3 MESURES DIELECTRIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES 7CB ET 8CB.

Nous présentons dans cette section les résultats des mesures sur les cristaux liquides 8CB et 7CB. Ces cristaux, obtenus de la compagnie BDH sous les références respectives K24 et K21, ont été mesurés tel quel et sans purification. Pour chaque cristal nous procédons à une description du comportement statique et dynamique en fonction de la température. Un calcul de la composante parallèle statique et dynamique de la permittivité diélectrique à partir des composantes perpendiculaire et semi - parallèle - semi - perpendiculaire complète l'étude de ces deux cristaux.

Nos résultats, tant statiques que dynamiques, se comparent avantageusement avec ceux des autres équipes citées. Les valeurs de la permittivité statique et des fréquences de relaxations mises en graphiques sont présentées aux tableaux 1 à 6, en section 3.3.2, pour le 8CB et aux tableaux 7 à 12, en section 3.3.3, pour le 7CB.

3.3.1 Composante statique de la permittivité.

Cristaux liquides 8CB et 7CB.

La figure 3.7 et les tableaux 1 et 2 illustrent le comportement statique du cristal liquide 8CB sous l'influence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique et sans champ magnétique. Dans ce dernier cas, seuls les effets de surface induisent une orientation de l'axe directeur. Ces résultats (tableaux 1 et 2 en section 3.3.2) confirment que ces deux configurations expérimentales sont similaires, du point de vue statique, et appuient l'hypothèse de Bose[13] pour le 8CB.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la composante parallèle de la permittivité ne peut s'évaluer directement. Nous déduisons cette composante en soustrayant la contribution perpendiculaire de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Cette opération s'effectue simplement par la relation:

$$\epsilon_{||}^* = 2\overline{\epsilon}^* - \epsilon_{\perp}^* \quad (3.9)$$

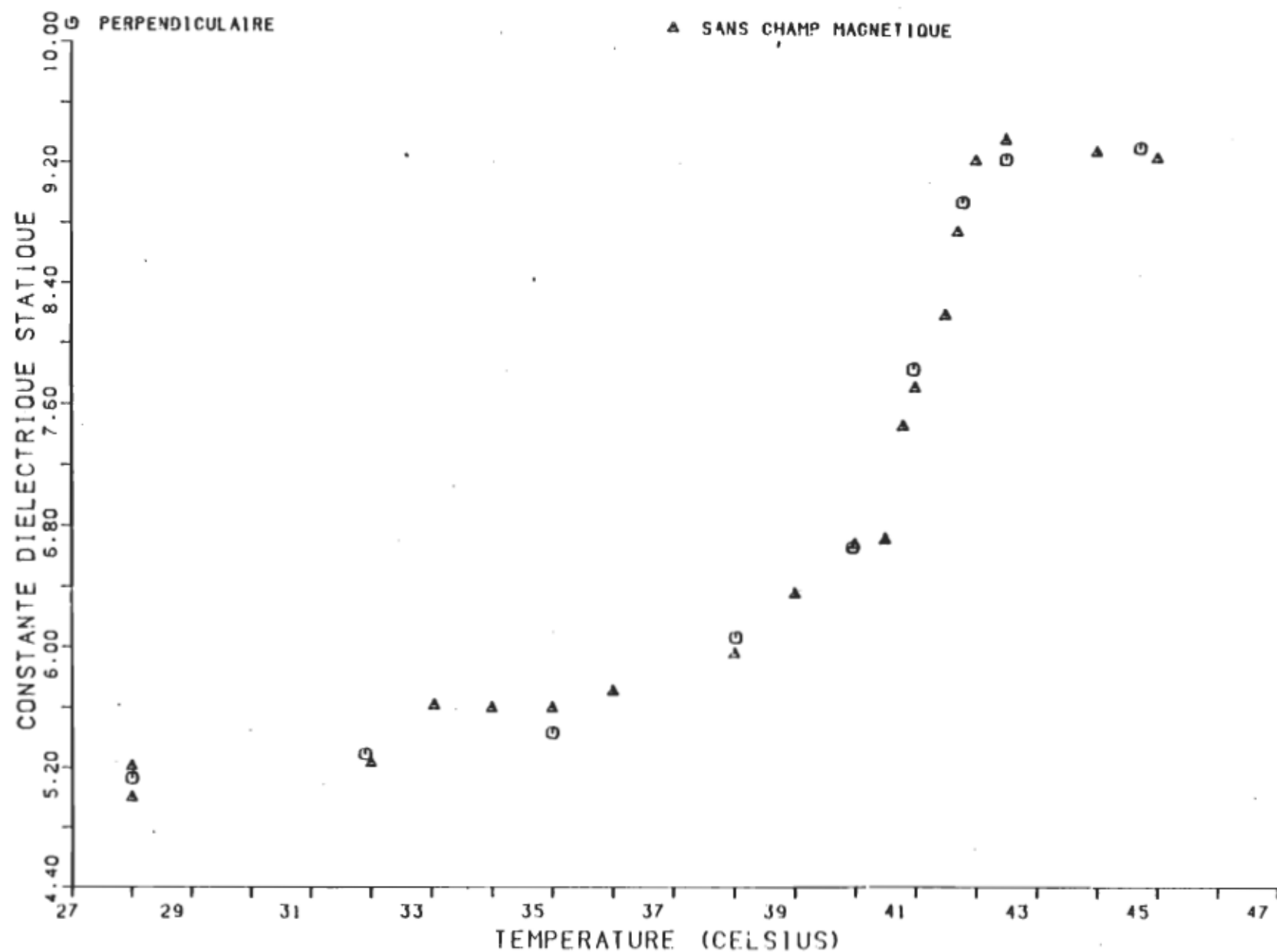
où $\overline{\epsilon}^*$ est la permittivité de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire:

$$\overline{\epsilon}^* = (1/2)(\epsilon_{||}^* + \epsilon_{\perp}^*) \quad (3.10)$$

Les valeurs de la permittivité statique utilisées pour le calcul de la composante parallèle de la permittivité statique

Fig. 3.7: CRISTAL LIQUIDE 8CB

SIMILITUDE DES CONFIGURATIONS PERPENDICULAIRE ET SANS CHAMP MAGNETIQUE.



doivent provenir de mesures effectuées à des températures identiques pour les deux configurations perpendiculaire et semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Puisque la stabilisation du système s'effectue difficilement à une température choisie, l'inventaire des valeurs satisfaisantes pour ces deux configurations est assez restreint. Nous avons donc utilisé certaines valeurs de permittivité statique obtenues sans l'application de champ magnétique pour compléter l'évaluation de la composante parallèle de la permittivité statique en phase nématique. Du point de vue statique, ces valeurs sont équivalentes à celles qu'on aurait mesurées à la même température avec un champ magnétique perpendiculaire. Les valeurs des configurations semi - parallèle - semi - perpendiculaire, perpendiculaire et sans champ magnétique utilisées pour le calcul de la composante statique parallèle de la permittivité diélectrique du cristal 8CB sont présentées à la fig. 3.8 et aux tableaux 3,4,6.

La figure 3.9a montre la concordance entre les mesures des quatre configurations et la figure 3.9b illustre la comparaison avec celles effectuées par Bose [13], Ihoen [31] et Druon [30]. Les résultats détaillés pour le cristal 8CB en configuration perpendiculaire, sans champ magnétique, semi - parallèle - semi - perpendiculaire, et parallèle sont présentés aux annexes A,B,C,D.

Le cristal liquide 7CB présente des caractéristiques d'alignement de surface similaires au 8CB puisque les valeurs de la composante de la permittivité statique en configuration

Fig. 3.8: CRISTAL LIQUIDE 8CB. ANALYSE DE LA COMPOSANTE PARALLELE.

DEDUCTION DE LA COMPOSANTE PARALLELE DE LA REPONSE DIELECTRIQUE STATIQUE

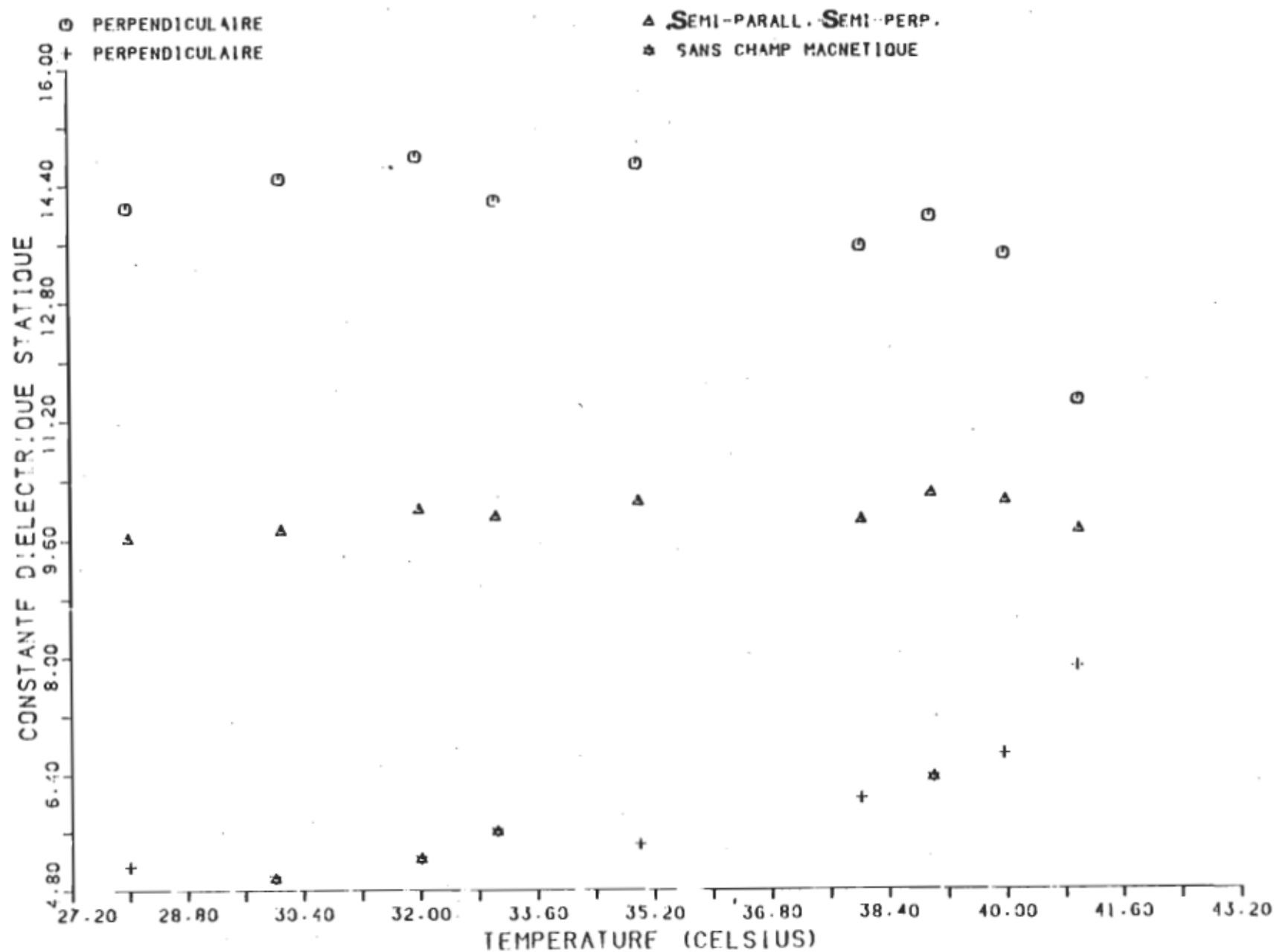
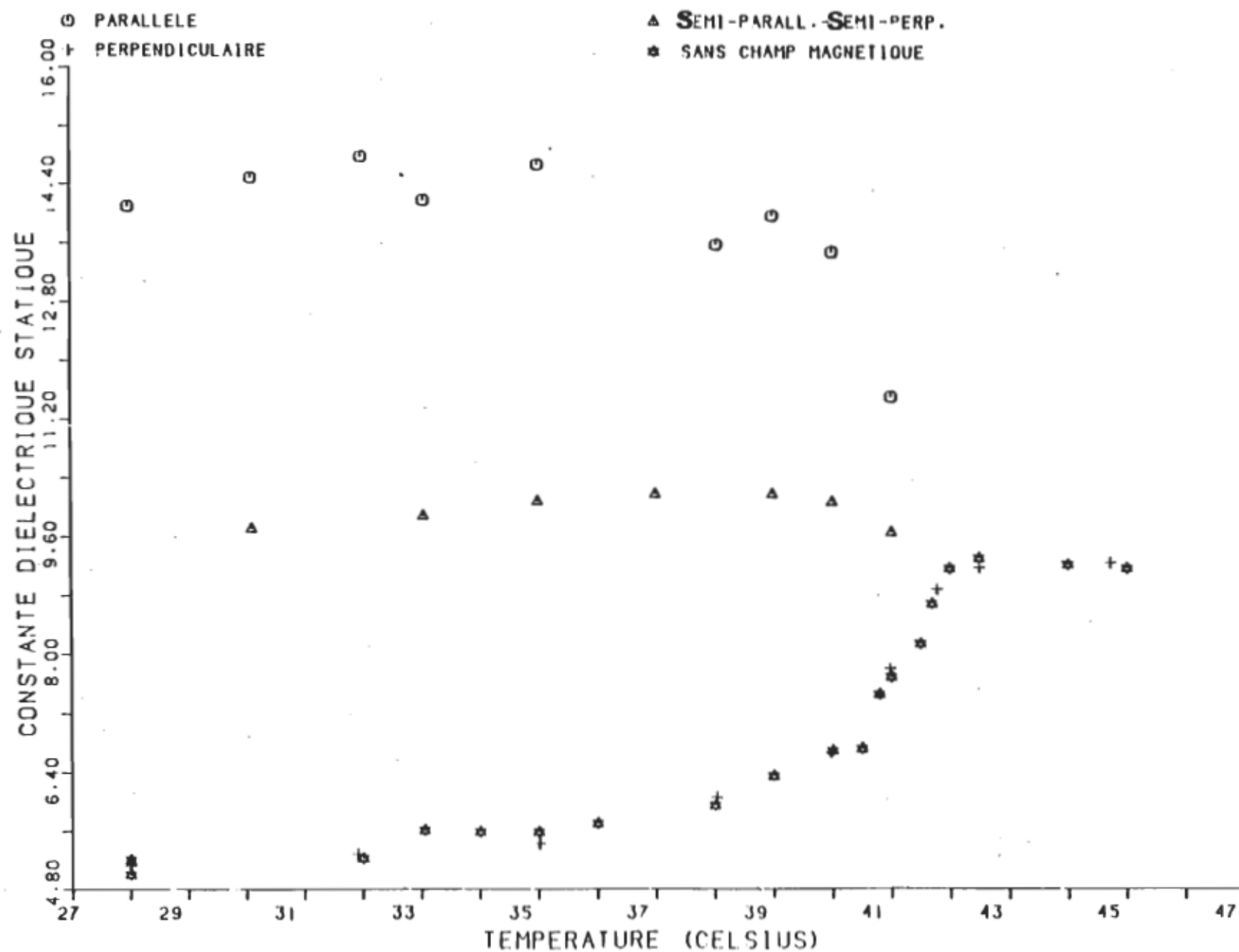


Fig. 3.9a: CRISTALL LIQUIDE 8CB

CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE FONCTION DE LA PHASE ET DE LA CONFIGURATION.



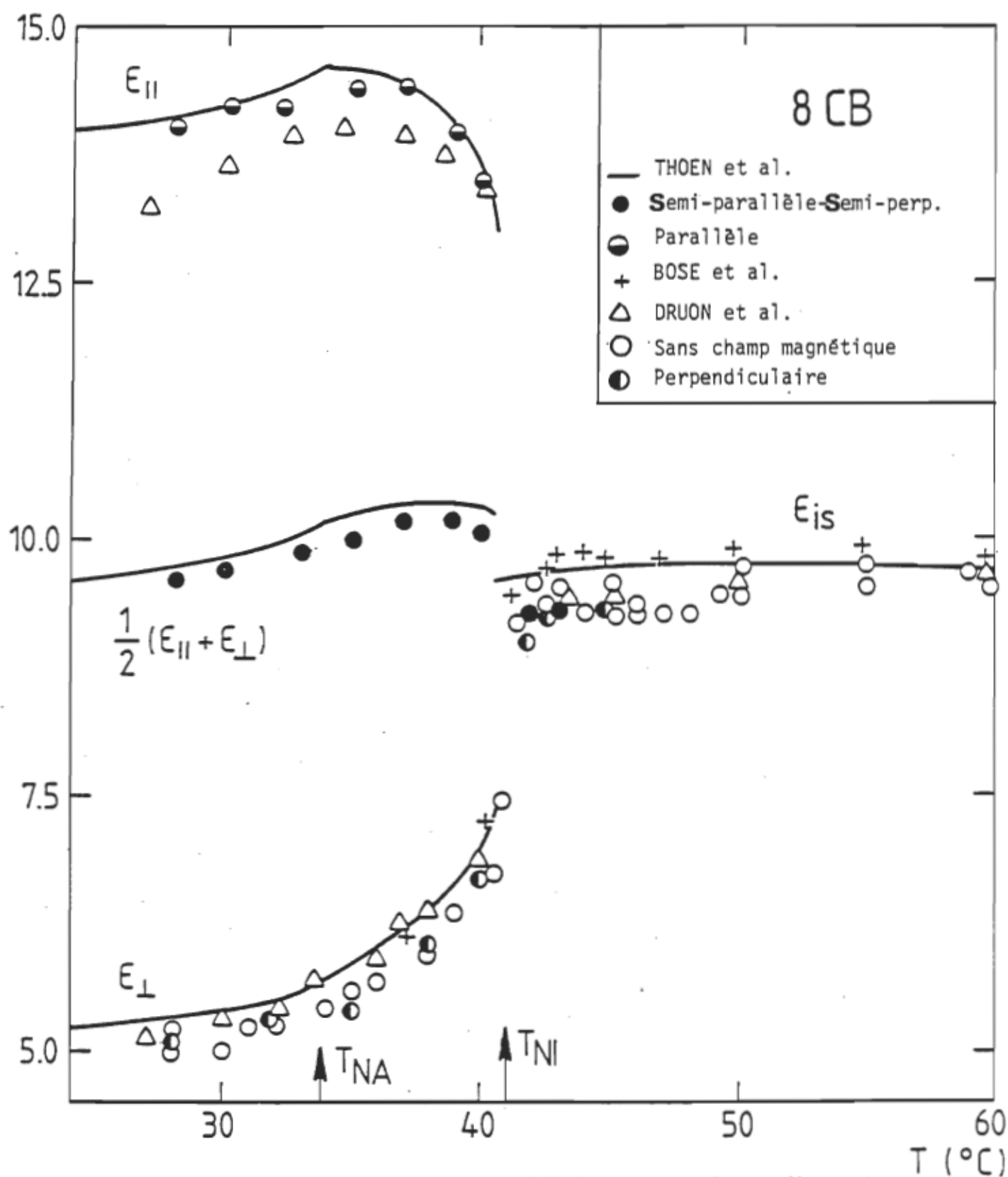


Fig. 3.9b: Permittivité statique du 8CB fonction de la configuration et de la température.

perpendiculaire concordent avec celles obtenues sans l'influence d'un champ magnétique (fig. 3.10 et tableaux 7 et 8). On peut donc conclure, que pour le 7CB également, l'adhésion de surface est suffisante pour engendrer un alignement du directeur perpendiculaire au champ électrique.

La composante parallèle de la permittivité diélectrique statique du 7CB est obtenue de façon similaire à celle du 8CB. Les valeurs de permittivité statique des configurations perpendiculaire et semi - parallèle - semi - perpendiculaire utilisées pour le calcul et les résultats de la configuration parallèle que nous avons obtenus sont présentés à la fig. 3.11, 3.12a et aux tableaux 9,10,11 et 12.

La figure 3.12b montre la concordance entre les mesures du 7CB dans les trois configurations et celles des équipes de Davis [29] et Lippens[32]. Les détails des résultats sont présentés aux annexes E,F,G,H pour les configurations perpendiculaire, sans champ magnétique, semi - parallèle - semi - perpendiculaire et parallèle.

3.3.2 Comportement diélectrique dynamique du 8CB.

Le comportement dynamique est décrit par les graphiques des fonctions de distributions de temps de relaxations présents dans toutes les annexes. Chacun des points maximums des fonctions G0,G1 et G2 correspond en théorie à une fréquence de relaxation

Fig. 3.10: CRISTAL LIQUIDE 7CB.

SIMILITUDE DES CONFIGURATION PERPENDICULAIRE ET SANS CHAMP MAGNETIQUE

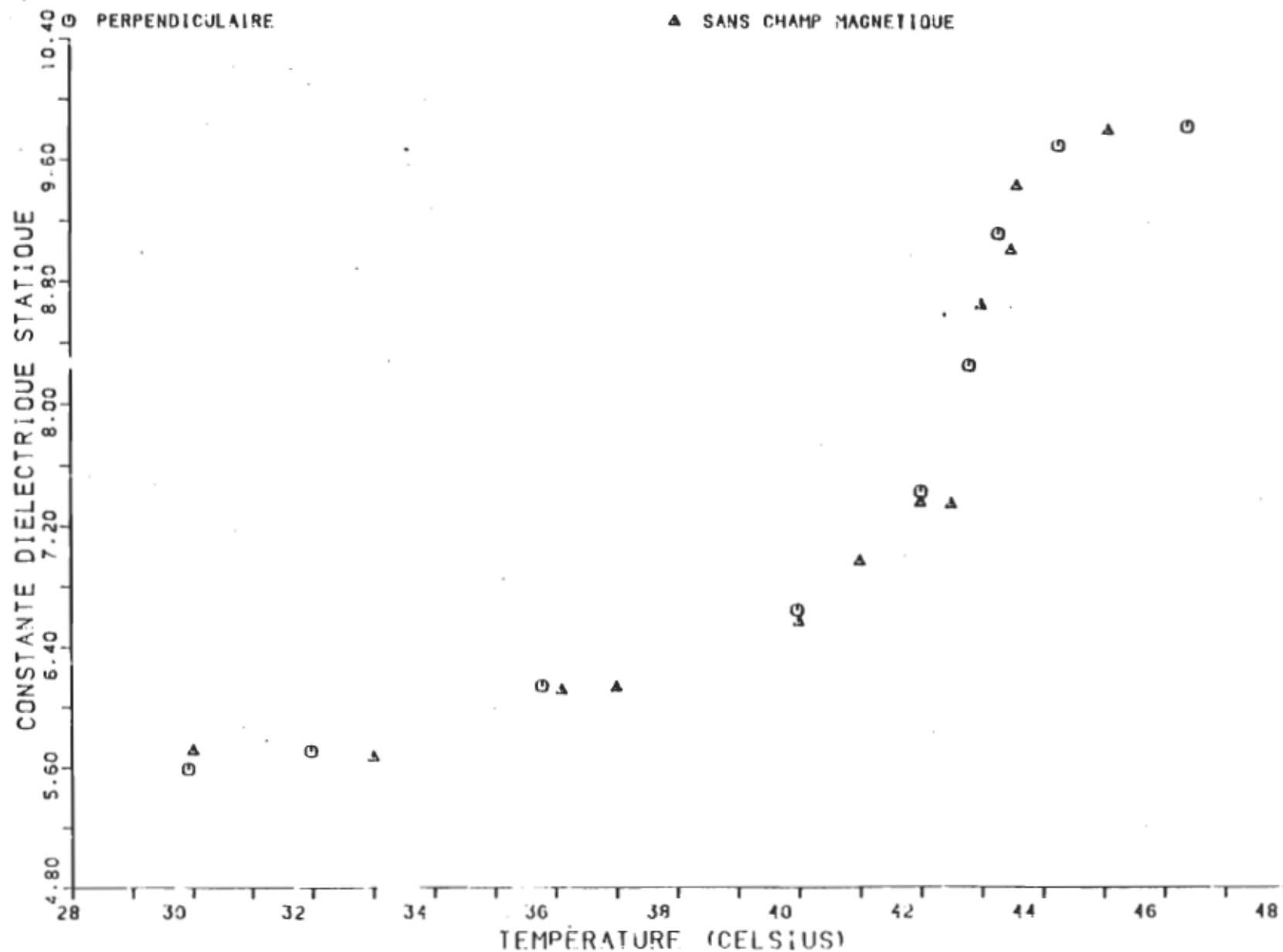


Fig. 3.11: CRISTAL LIQUIDE 7CB. ANALYSE DE LA COMPOSANTE PARALLELE.
DEDUCTION DE LA COMPOSANTE PARALLELE DE LA REPONSE STATIQUE.

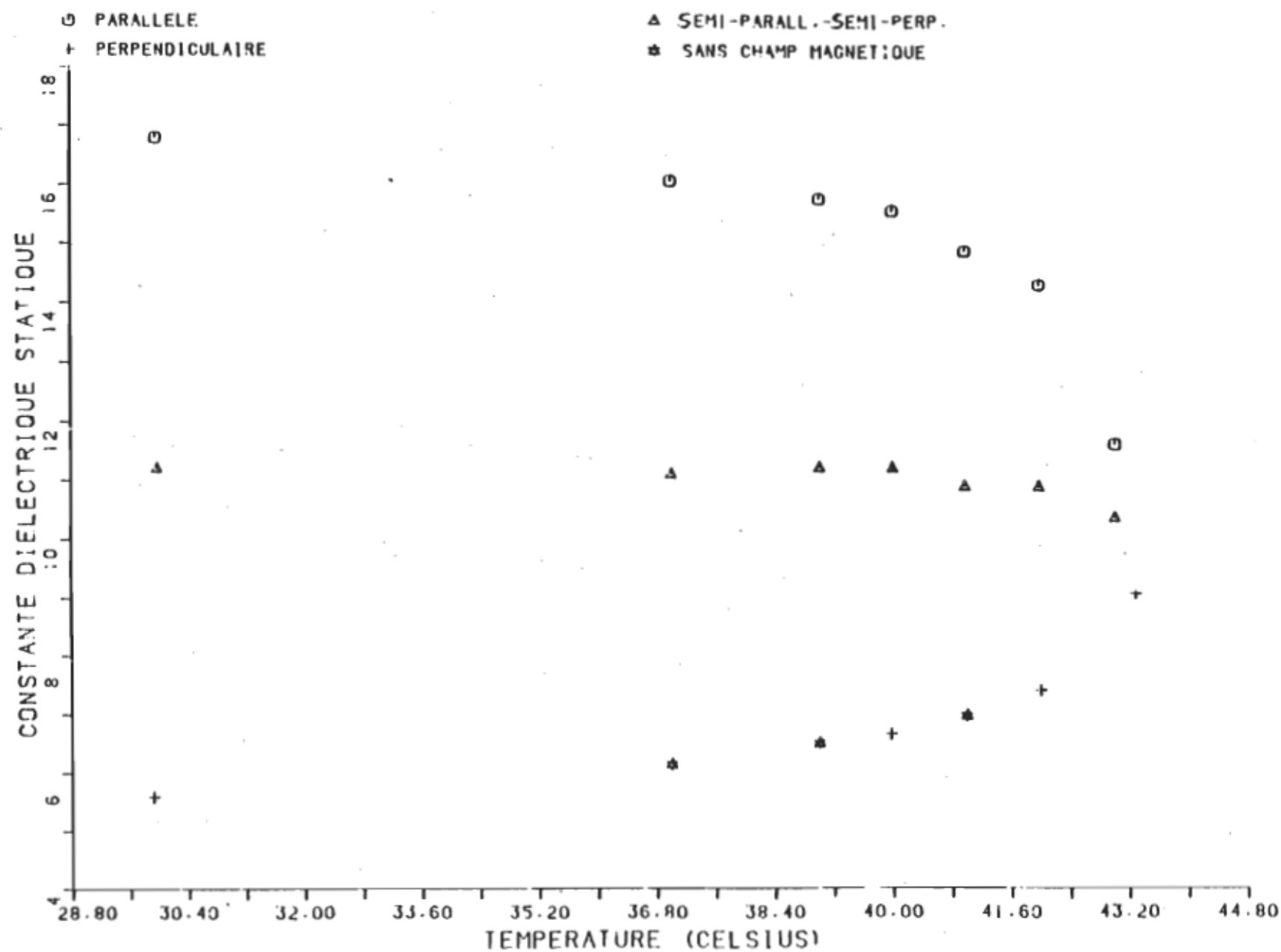
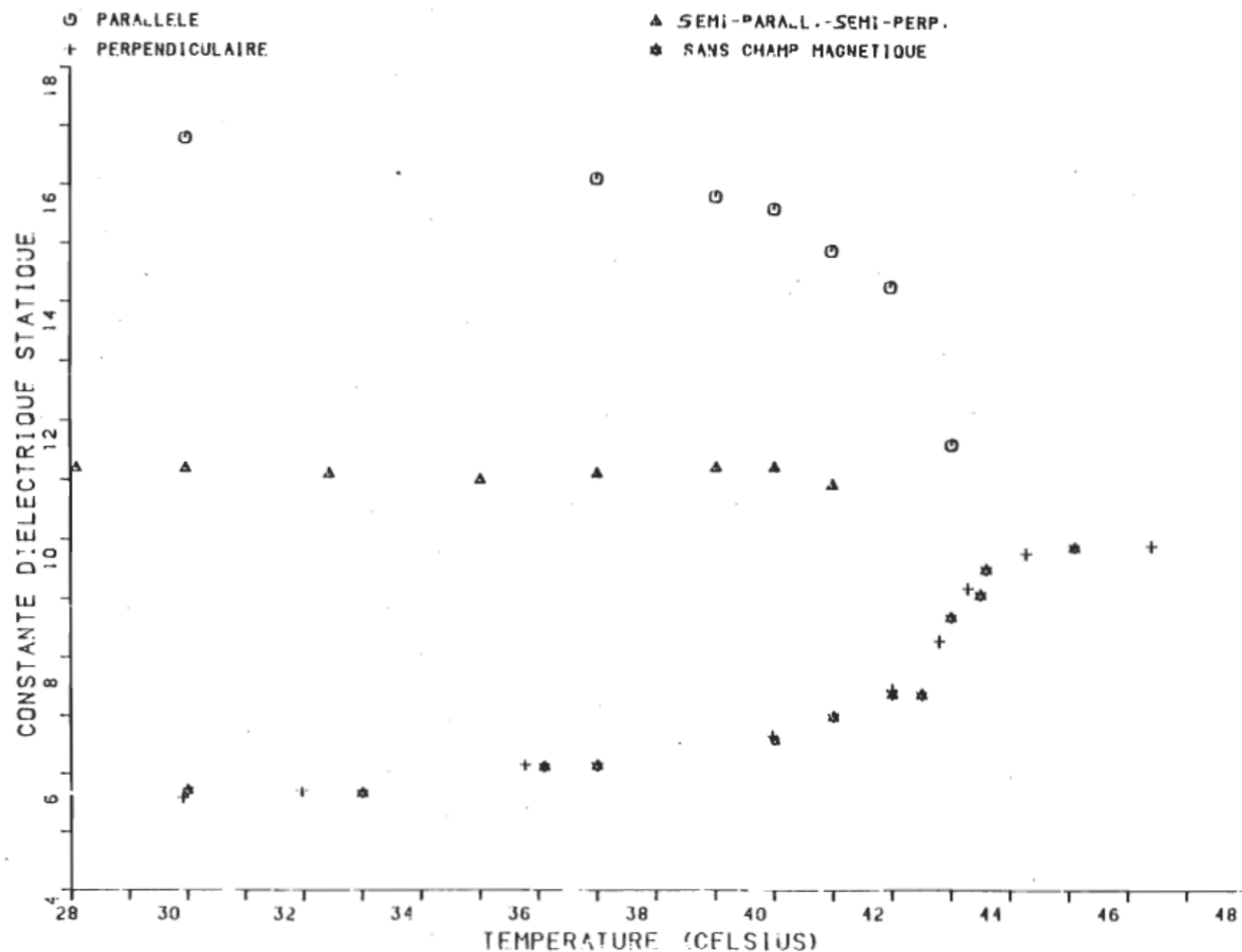


Fig. 3.12a: CRISTAL LIQUIDE 7CB

CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE FONCTION DE LA PHASE ET DE LA CONFIGURATION.



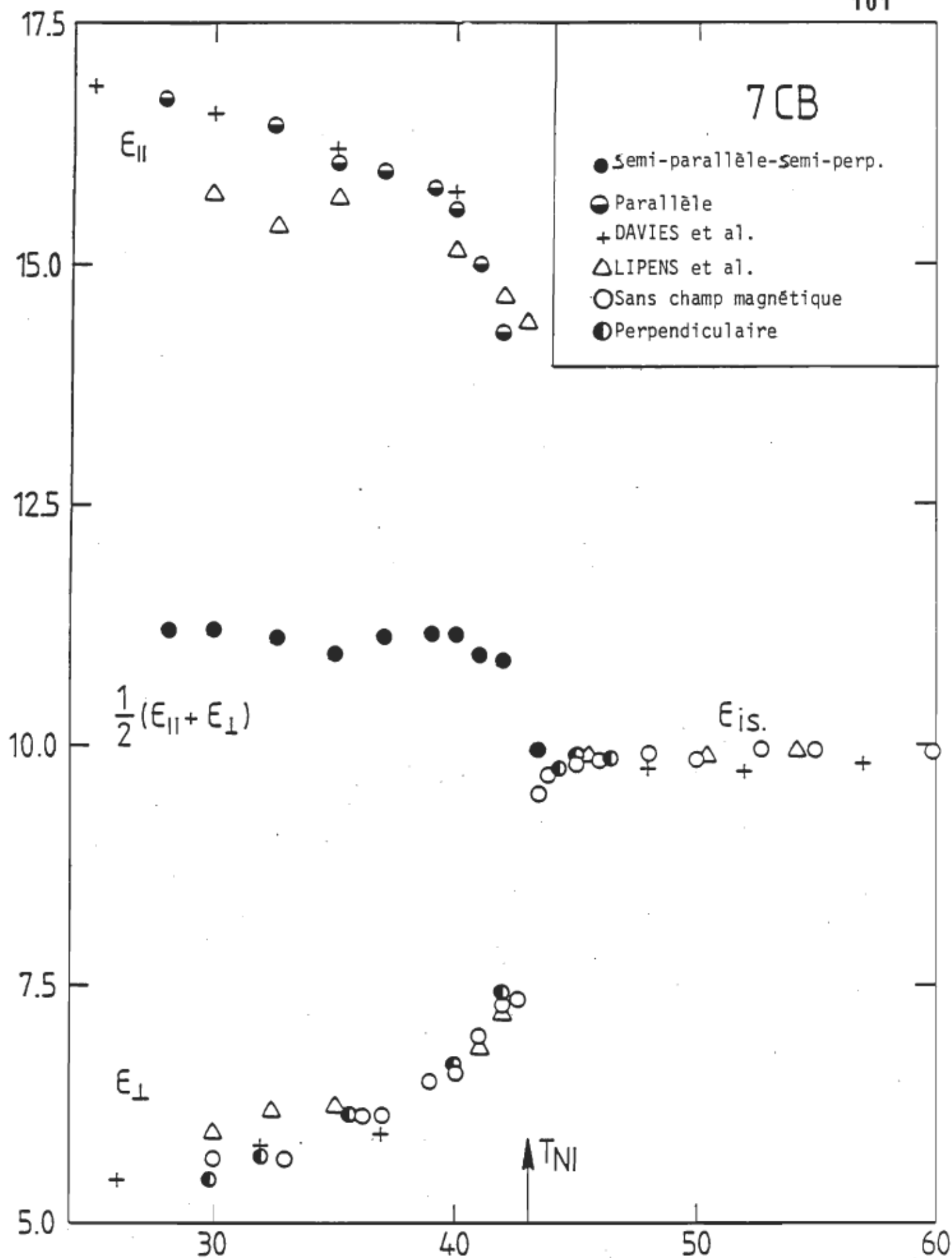


Fig. 3.12b: Permittivité statique du 7CB fonction de la configuration T (°C) et de la température.

distincte (voir section 1.7.3). Comme nous l'avons vu en section 2.7.3, la technique de dérivée numérique ne fait pas qu'amplifier les fluctuations des courbes de dispersion et d'absorption, elle amplifie de la même façon le bruit. Cette technique est donc limitée par le niveau du rapport signal bruit du système SDT. Or, comme l'absorption et la dispersion diminuent en amplitude à hautes fréquences et qu'à ces fréquences les composantes électroniques produisent un bruit supplémentaire, nos résultats ne peuvent confirmer qu'approximativement les fréquences de relaxations au-dessus de 600 MHz. Les résultats de la configuration parallèle étant déduits plutôt que mesurés, leur analyse présente un problème particulier que nous abordons à la fin de cette section.

3.3.2.1 8CB perpendiculaire et sans champ magnétique.

Le 8CB en configuration perpendiculaire montre trois relaxations dont deux secondaires aux fréquences de 215 MHz et 570 MHz environ (fig.3.13 et tableau 1). Les relaxations secondaires apparaissent à fréquences fixes, indépendamment de la phase. Puisque la fréquence de ces relaxations ne varie pas avec la température ou la phase, on peut conclure qu'elles sont de type intra - moléculaire. La relaxation à 225 MHz concorde avec celle obtenue par Bose et Ihoen [13]. Par contre, celle de 570 MHz présente un écart par rapport aux 800 MHz observés par la même équipe. Dans ce cas précis on peut voir au tableau 1 que la fréquence de cette relaxation secondaire varie d'environ 40 MHz

Fig. 3.13: CRISTAL LIQUIDE 8CB

SIMILITUDE DES CONFIGURATIONS PERPENDICULAIRE ET SANS CHAMP MAGNETIQUE

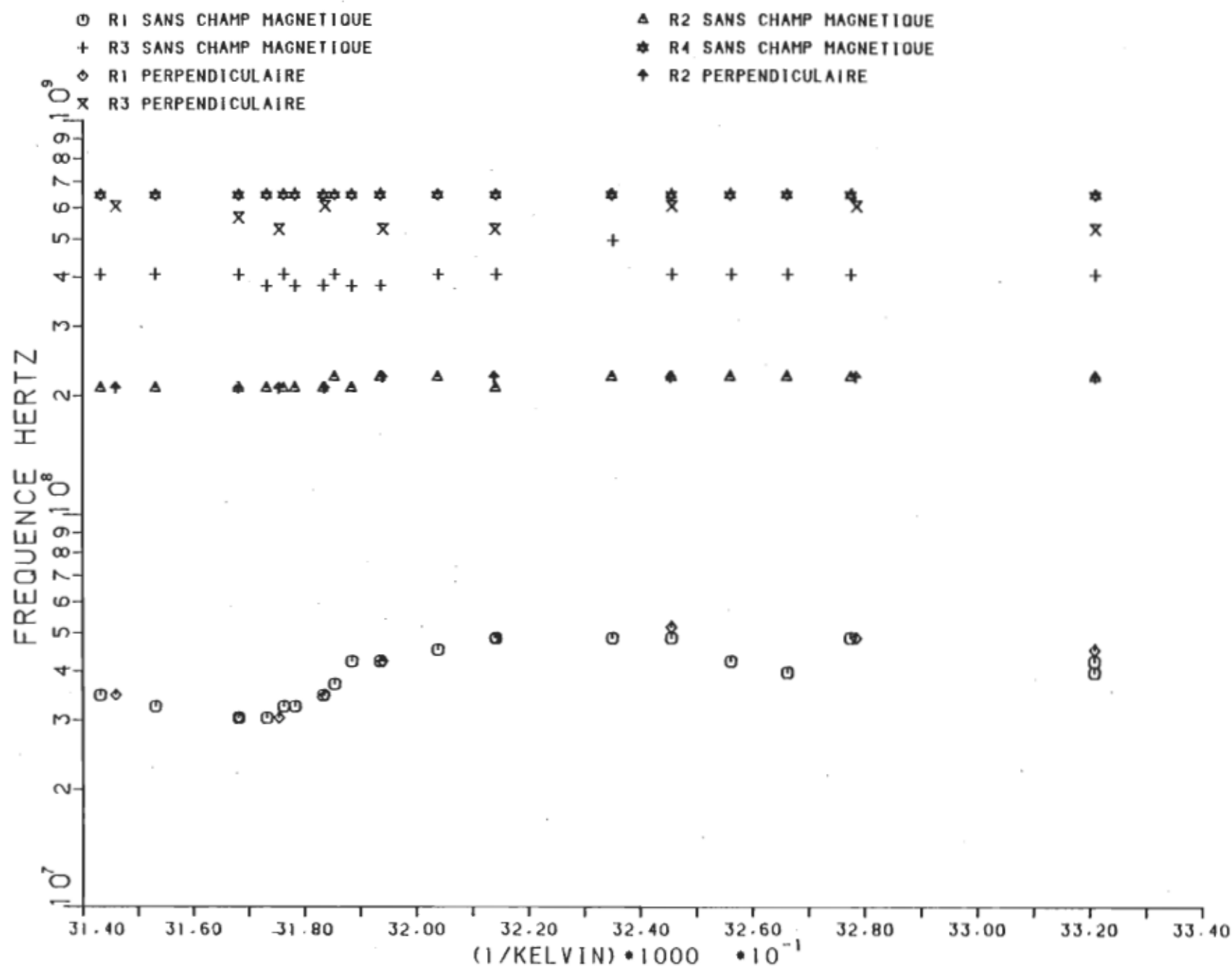


TABLEAU 1: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
8CB - CONFIGURATION PERPENDICULAIRE

I	TEMP. C	I	ϵ_0	I	FREQ. 1	I	FREQ. 2	I	FREQ. 3	I
I	44.72	I	9.31	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.61E+09	I
I	42.50	I	9.23	I	.30E+08	I	.21E+09	I	.57E+09	I
I	41.78	I	8.94	I	.30E+08	I	.21E+09	I	.53E+09	I
I	40.97	I	7.85	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.61E+09	I
I	39.96	I	6.67	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.53E+09	I
I	38.02	I	6.06	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.53E+09	I
I	35.00	I	5.43	I	.52E+08	I	.22E+09	I	.61E+09	I
I	31.90	I	5.29	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.61E+09	I
I	28.00	I	5.13	I	.45E+08	I	.22E+09	I	.53E+09	I

TABLEAU 2: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
8CB - CONFIGURATION SANS CHAMP MAGNETIQUE

I	TEMP. C	I	ϵ_0	I	FREQ. 1	I	FREQ. 2	I	FREQ. 3	I	FREQ. 4	I
I	44.00	I	9.28	I	.33E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	42.00	I	9.22	I	.30E+08	I	.21E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	41.50	I	8.19	I	.33E+08	I	.21E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	41.00	I	7.73	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	40.50	I	6.72	I	.42E+08	I	.21E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	40.00	I	6.69	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	38.00	I	5.95	I	.48E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	35.00	I	5.59	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	32.00	I	5.23	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	45.00	I	9.24	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	42.50	I	9.36	I	.30E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	41.70	I	8.74	I	.33E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	40.80	I	7.48	I	.37E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	39.00	I	6.35	I	.45E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	36.00	I	5.70	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.50E+09	I	.65E+09	I
I	34.00	I	5.59	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	33.05	I	5.61	I	.40E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	28.00	I	5.21	I	.40E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	28.00	I	5.00	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I

autour de 570 MHz; ce qui laisse supposer, à ce stade de l'analyse, que cette relaxation n'est peut-être qu'un effet parasite amplifié par la technique de dérivée numérique.

La relaxation principale se situe environ à 32 MHz en phase isotrope et environ 48 MHz en phase nématique. Cette fréquence observée concorde avec les résultats de Bose et Ihoen [13] qui employaient la même technique de mesure mais sans champ magnétique. Puisque la fréquence de relaxation varie avec la température, de même que l'absorption à cette fréquence, on peut conclure à un processus inter - moléculaire fonction de l'énergie des molécules et de la viscosité du milieu.

On peut observer sur la fig. 3.13 et au tableau 2 les résultats de l'analyse du 8CB sans champ magnétique. Dans cette configuration le 8CB présente quatre relaxations dont trois secondaires à 215 MHz, 400 MHz, et 650 MHz respectivement. Ces fréquences sont fixes, indépendamment de la phase ou de la température. Les deux relaxations de 400 MHz et de 650 MHz ne concordent pas avec la relaxation de 570 MHz de la configuration perpendiculaire. En admettant le fait que ces relaxations sont dûes à des processus intra - moléculaire, on peut expliquer la discordance des résultats des deux configurations par un alignement irrégulier des molécules par rapport à la propagation du champ électrique. Puisque dans ce genre de mesure l'angle du directeur est un facteur important, un alignement perpendiculaire irrégulier lors de la mesure dynamique peut faire apparaître des

relaxations à des fréquences décalées dans les résultats. L'ensemble des fréquences de relaxation observées est alors un mélange de relaxations de type perpendiculaire et autres.

Nous observerons de tels résultats au cours de l'analyse des cristaux liquides. Il ne faut pas conclure pour autant à la présence de processus de relaxation réels reliés à ces fréquences. Les fréquences observées sont très sensibles à l'alignement du directeur par rapport à la propagation du champ électrique. Ainsi, un alignement majoritairement parallèle montre une relaxation principale de fréquence plus basse que l'alignement perpendiculaire. L'orientation des molécules peut donc, dépendant du cas, provoquer un décalage (shift) positif ou négatif d'une fréquence de relaxation réelle et donner l'illusion de la présence d'une relaxation à une fréquence inusitée. Si l'alignement de tout le volume d'échantillon n'est pas homogène, on doit observer plusieurs fréquences de relaxations, chacune reliées à un groupe de molécules, correspondant à une seule relaxation réelle de fréquence autre que celles observées.

Donc, même si les résultats statiques montrent une concordance parfaite entre la configuration perpendiculaire et la configuration sans champ magnétique, il est fort probable que dans ce dernier cas, l'alignement du directeur, fonction seulement des effets de surface, ne soit pas aussi parfait que lors de l'emploi d'un champ magnétique. D'ailleurs, en observant les résultats de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, on y

retrouve une relaxation située à 420 MHz, qui concorde avec la relaxation de 400 MHz de la configuration sans champ magnétique.

Comme nous verrons à la section 3.3.3, un phénomène identique se produit pour le cristal 7CB. Dans ce cas également, une quatrième relaxation apparaît pour des mesures sans champ magnétique. Il est donc peu probable que ces fréquences de relaxations secondaires, situées au-dessus de 400 MHz, ne soit que l'effet d'un bruit de parasite. Il serait pour le moins étrange qu'un bruit de fond soit indépendant de la nature du cristal mesuré mais fonction de la présence d'un champ magnétique. Nous avons fait des mesures à vide pour comparer la réponse du système en présence et en absence de champ et nos mesures n'indiquaient aucune variation due à la présence du champ magnétique. On en déduit que les variations dans les mesures avec un cristal liquide doivent dépendre de la présence de ce cristal, et par conséquent, de sa variation de structure due à la présence du champ magnétique. On peut mettre en doute la valeur précise des fréquences de relaxation supérieures à 400MHz obtenues par notre méthode d'analyse, mais la résolution semble suffisante pour détecter un changement de structure de l'échantillon causé par un alignement moléculaire hétérogène.

La relaxation à 650 MHz est équivalente à la relaxation de 570 MHz de la configuration perpendiculaire dans les limites de précision de l'analyse. Par contre, nous n'observons pas, en configuration sans champ magnétique, la relaxation à 800 MHz

proposée par Bose et Thoen [13]. Il semble que l'emploi d'une cellule plus longue, pour une meilleure précision aux basses fréquences, soit à l'origine de cet écart. Notre cellule procure une meilleure résolution dans la région des mégahertz et la décomposition par la méthode de Bordjewick utilise une échelle fréquentielle logarithmique. Or, une faible incertitude entraîne rapidement des écarts de l'ordre de $1/5$ de décade aux fréquences supérieures à 600 MHz. Dans ce contexte, la valeur approximative de 800 MHz proposée par Bose et Thoen [13] se compare à la valeur de 570 MHz de la configuration perpendiculaire et à la valeur de 650 MHz de la configuration sans champ magnétique.

La relaxation principale du cristal 8CB sans la présence de champ magnétique se situe à 33 MHz environ en phase isotrope et 45 MHz environ en phase nématique. Ces résultats concordent presque parfaitement avec ceux de la configuration perpendiculaire (fig. 3.13) et ceux de Bose et Thoen [13] (fig. 3.17).

3.3.2.2 8CB semi-parallèle-semi-perpendiculaire.

Tel que spécifié en section 3.1, nous avons adopté une configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire pour déduire, à l'aide des résultats de la configuration perpendiculaire, le comportement de la composante parallèle de la permittivité diélectrique des cristaux liquides. Nous avons démontré qu'à basses fréquences nos résultats concordaient avec la littérature et que cette configuration, comme son nom l'indique,

corresponds du point de vue statique à un alignement semi - parallèle et semi - perpendiculaire. Ces observations statiques mesurent principalement la dispersion du champ électrique quasi-statique et les résultats ne montrent que l'effet de moyennisation de la propagation selon les différents alignements parallèles, perpendiculaires et autres que nous appellerons "intermédiaires". Ces alignements intermédiaires ont un axe directeur d'angle autre que 0,90,180, ou 270 degrés par rapport à la propagation du champ électrique. Puisque la cellule est coaxiale, la moyenne statistique de la propagation du champ électrique statique équivaut à une propagation répartie également selon les axes perpendiculaires et parallèles.

Une étude dynamique du mouvement intra-moléculaire, c'est-à-dire une recherche des différentes relaxations causées par ce mouvement, présente non pas une moyenne mais plutôt une somme de toutes les relaxations propres aux différents alignements. La configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire doit, par conséquent, contenir les informations sur les processus de relaxations parallèle et perpendiculaire en même temps en plus de toutes les autres relaxations associées aux alignements intermédiaires.

Comme nous l'avons démontré à la section précédente, ces alignements intermédiaires, des différents groupes de molécules dans l'échantillon, produisent chacun une relaxation apparente causée par un décalage en fréquence d'une fréquence de relaxation

réelle. Nous avons mesuré cet effet en configuration sans champ magnétique lorsqu'une relaxation de faible amplitude causée par un alignement non-homogène est apparue aux alentours de 400 MHz. Si nos conclusions concernant la discordance entre les relaxations secondaires des configurations perpendiculaires et sans champ magnétique sont bonnes, on devrait observer un effet similaire et même supérieur pour la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. En d'autres mots, on devrait mesurer un effet analogue à celui causé par un alignement de très mauvaise qualité. Les mesures dans cette configuration devrait donc présenter de nombreuses relaxations incluant les relaxations parallèles et perpendiculaires, mais en plus, des relaxations apparentes, à des fréquences décalées, causées par des groupes de molécules placées dans un alignement intermédiaire.

La figure 3.15 et les tableaux 3,4 et 5 comparent les fréquences de relaxations de la configuration parallèle avec celles de la configuration semi- parallèle - semi - perpendiculaire. On peut y observer l'effet des alignements intermédiaires par la présence de relaxations multiples. Cette comparaison confirme l'influence de ces nombreuses relaxations sur les résultats de la configuration parallèle que nous avons déduits. Ainsi, on peut voir, sur le graphique, que les six relaxations de ces deux configurations concordent relativement bien puisque selon la méthode de décomposition utilisée, la précision est inversement proportionnelle à la fréquence. Comme nous l'avons déjà mentionné cette précision n'est pas très bonne

TABLEAU 3: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
BCB - CONFIGURATION PARALLELE

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3	FREQ. 4	FREQ. 5	FREQ. 6
33.05	14.20	.92E+07	.77E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
38.99	14.00	.11E+08	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.65E+09
32.00	14.80	.92E+07	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
30.12	14.50	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.57E+09
38.04	13.60	.92E+07	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
28.00	14.10	.92E+07	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
35.00	14.70	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.69E+09
40.00	13.50	.15E+08	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.69E+09
41.00	11.50	.19E+08	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.69E+09

TABLEAU 4: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
BCB - SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3	FREQ. 4	FREQ. 5	FREQ. 6
38.04	9.84	.92E+07	.82E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
32.00	10.00	.92E+07	.82E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
28.00	9.62	.92E+07	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.65E+09
35.00	10.10	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.69E+09
33.05	9.90	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
30.12	9.72	.92E+07	.67E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
41.00	9.70	.22E+08	.82E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
40.00	10.10	.16E+08	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.65E+09
38.99	10.20	.12E+08	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.46E+09	.65E+09

TABLEAU 5: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
8CB - RESULTATS DE LA CONFIGURATION PERPENDICULAIRE
UTILISES POUR LE CALCUL DE LA CONFIGURATION
PARALLELE.

I TEMP. C I	ϵ_0	I FREQ. 1	I FREQ. 2	I FREQ. 3
I 40.97 I	7.85 I	.35E+08 I	.21E+09 I	.61E+09 I
I 39.96 I	6.67 I	.42E+08 I	.22E+09 I	.53E+09 I
I 38.02 I	6.06 I	.48E+08 I	.22E+09 I	.53E+09 I
I 35.00 I	5.43 I	.52E+08 I	.22E+09 I	.61E+09 I
I 28.00 I	5.13 I	.45E+08 I	.22E+09 I	.53E+09 I

TABLEAU 6: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
8CB - RESULTATS DE LA CONFIGURATION SANS CHAMP MAGNETIQUE
UTILISES POUR LE CALCUL DE LA CONFIGURATION
PARALLELE.

I TEMP. C I	ϵ_0	I FREQ. 1	I FREQ. 2	I FREQ. 3	I FREQ. 4
I 33.05 I	5.61 I	.40E+08 I	.22E+09 I	.41E+09 I	.65E+09 I
I 39.00 I	6.35 I	.45E+08 I	.22E+09 I	.41E+09 I	.65E+09 I
I 32.00 I	5.23 I	.48E+08 I	.22E+09 I	.41E+09 I	.65E+09 I
I 30.00 I	4.96 I	.52E+08 I	.22E+09 I	.41E+09 I	.65E+09 I

fig. 3.14: CRISTAL LIQUIDE 8CB

CONTRIBUTION PERPENDICULAIRE DANS LA CONFIGURATION SEMI-PARALL.-SEMI-PERP.

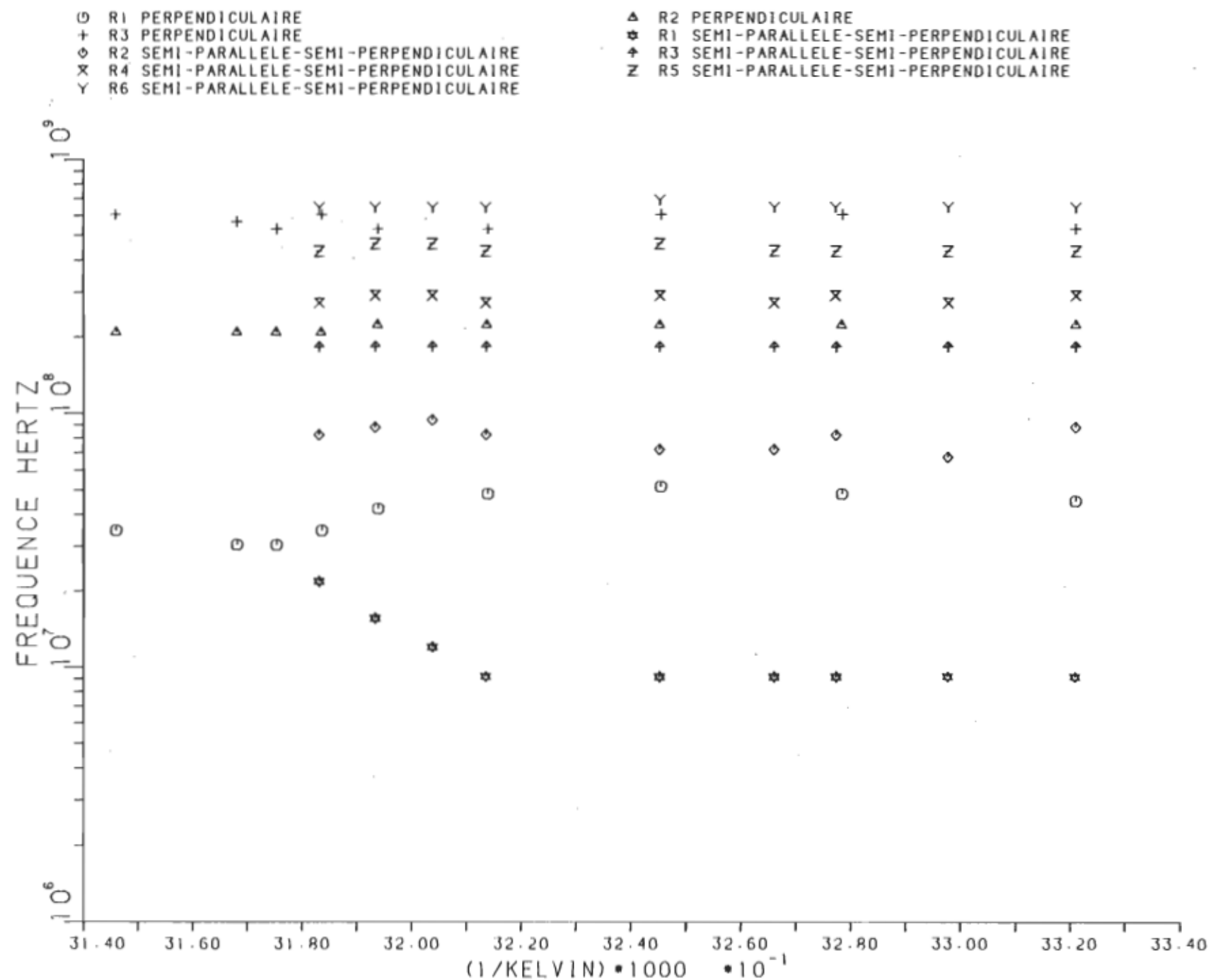
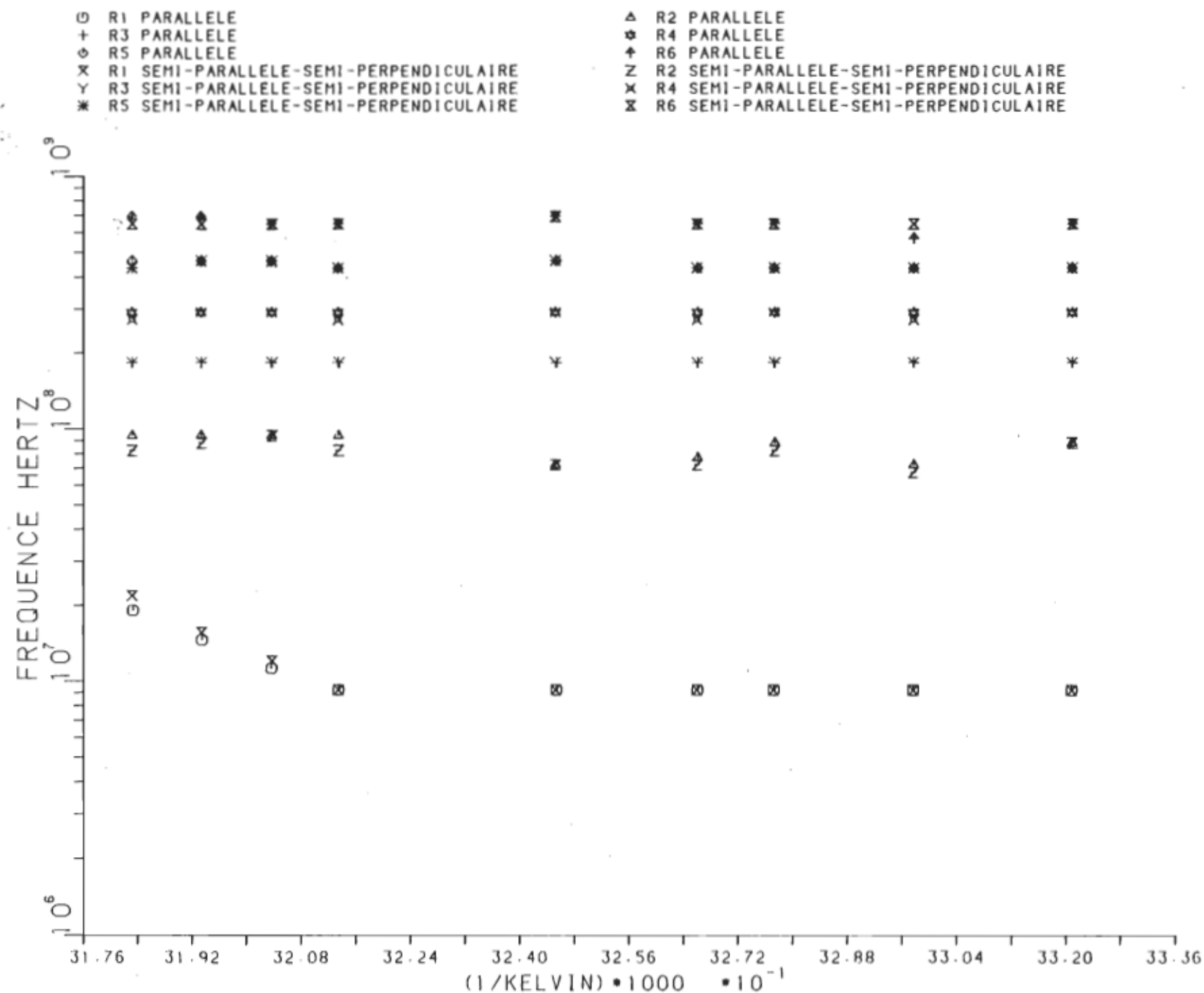


fig.3.15: CRISTAL LIQUIDE 8CB

INFLUENCE DE LA CONFIGURATION SEMI-PARALL.-SEMI-PERP. SUR LA PARALLELE



au-dessus de 600MHz et c'est pourquoi on conclut qu'il n'y a pas de discordance majeure apparente.

A la fig. 3.14 et aux tableaux 1 et 4 on constate qu'il n'y a pas de correspondance entre la première relaxation de la configuration perpendiculaire et les deux premières relaxations de la configuration semi - parallèle semi - perpendiculaire. Les processus de relaxation de basses fréquences étant propre à la configuration parallèle, ce résultat confirme la présence de comportement unique à la configuration parallèle dans la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Aux tableaux 1 et 4 on observe également que la deuxième relaxation de la configuration perpendiculaire correspond, à 30 Mhz près, à la troisième relaxation de 180 MHz de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire et le graphique montre que les cinquième et sixième relaxations de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire se confondent avec la troisième relaxation de la composante perpendiculaire. Dans ce dernier cas, les contributions des alignements intermédiaires provoquent un décalage de la fréquence de relaxation et on peut conclure que les cinquième et sixième relaxations ne sont en fait que deux composantes d'une seule et même relaxation; soit la troisième relaxation de la configuration perpendiculaire. La méthode d'analyse fait apparaître ces relaxations dans les résultats de la configuration parallèle mais elles n'ont aucun sens physique dans ce dernier cas.

On ne retrouve pas, dans les différentes fréquences de relaxations de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, l'équivalent de la fréquence de relaxation principale de la configuration perpendiculaire. Cet écart laisse supposer que la réponse du processus de relaxation de type perpendiculaire, à cette fréquence, est masqué par la réponse du processus de relaxation de type parallèle qui est plus forte. Puisque, dans une même mesure, les contributions des deux composantes sont présentes et que les fréquences retenues sont fonctions des points maximums de la courbe d'absorption diélectrique ou des points d'inflexions de la courbe de dispersion, la présence d'une forte réponse, causée par une relaxation de type parallèle, peut masquer la réponse de la relaxation de type perpendiculaire qui est plus faible.

3.3.2.3 BCB Parallèle.

L'incertitude sur les fréquences de relaxations de la configuration parallèle est plus élevée que pour les deux autres configurations. Comme nous l'avons vu, notre méthode d'évaluation des relaxations de la configuration parallèle fait que la présence de multiples relaxations dûes aux alignements perpendiculaires et intermédiaires de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire se répercute directement sur les résultats. La fig. 3.15 illustre les correspondances entre les différentes relaxations de la composante parallèle et de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Sur ce graphique on observe,

pour les deux ensembles de points, six relaxations qui concordent relativement bien entre elles. Or, selon la théorie de Martin et al.[34], il n'y a pas de relaxations secondaires importantes pour la composante parallèle de la permittivité des cristaux liquides 7CB et 8CB.

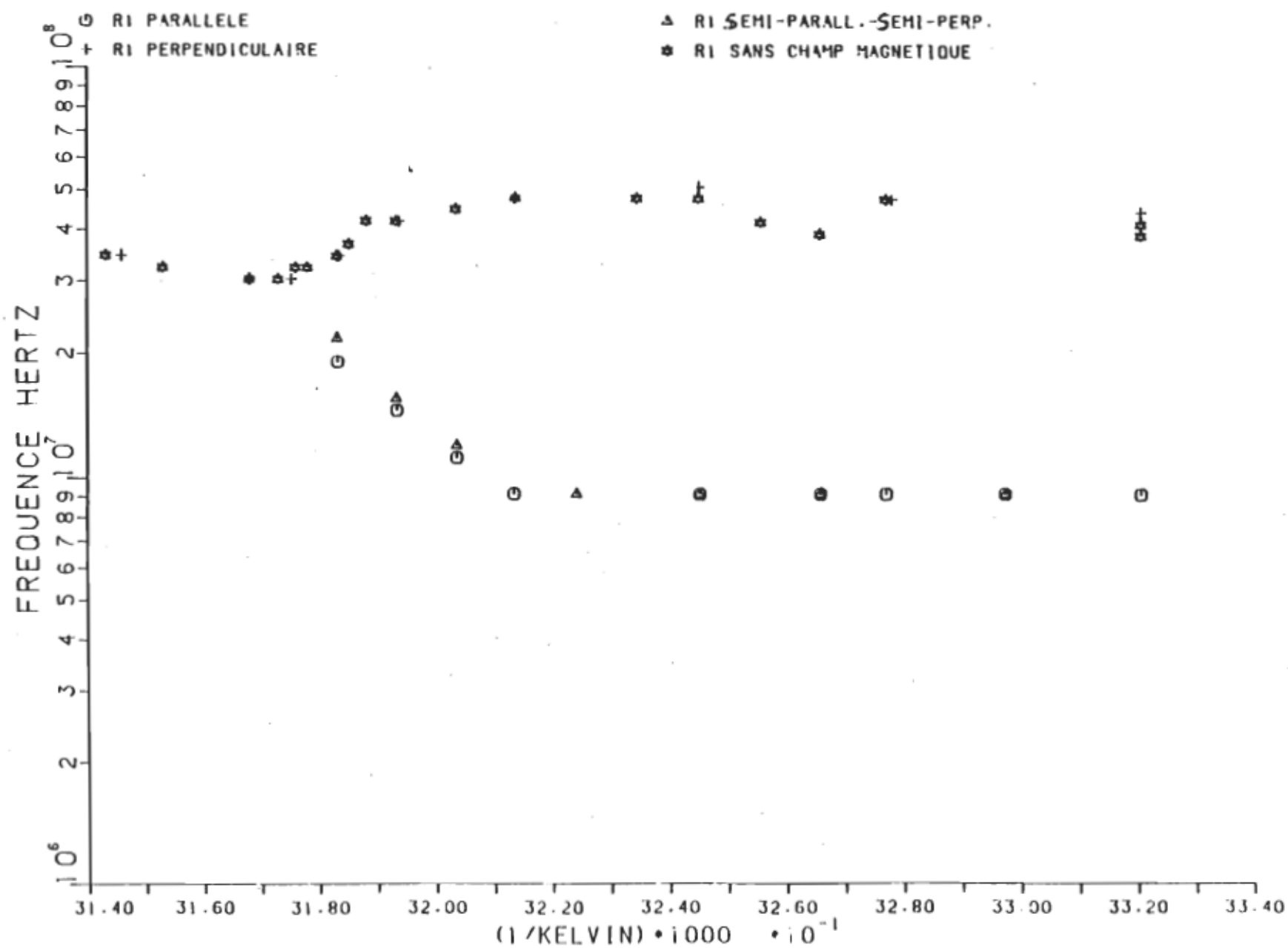
En référant à l'annexe D, on voit aisément que l'amplitude des oscillations secondaires pour la composante parallèle de l'absorption diélectrique, et même pour la fonction G2, est faible comparée à l'amplitude de la relaxation principale. Ces oscillations secondaires ne sont que des résidus de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire et ne peuvent confirmer aucune relaxation. Toujours en annexe D, les graphiques Cole-Cole montrent un semi-cercle presque parfait, et tel que démontré au chapitre I, ce semi-cercle symétrique suppose une seule relaxation principale. Les résultats des relaxations principales de la configuration parallèle et des autres configurations sont illustrés à la fig. 3.16. La relaxation de la configuration parallèle varie de 10 MHz environ en phase nématique à 19MHz environ en phase isotrope.

3.3.2.4 Comparaison avec la littérature sur le 8CB.

Nos résultats pour le comportement diélectrique dynamique du 8CB se comparent avantageusement avec ceux des autres équipes. La fig. 3.17 illustre la similarité de nos valeurs avec les résultats limités d'autres sources. En général l'accord est très

Fig. 3.16: CRISTAL LIQUIDE 8CB

PRINCIPALE RELAXATION FONCTION DE LA PHASE ET DE LA CONFIGURATION.



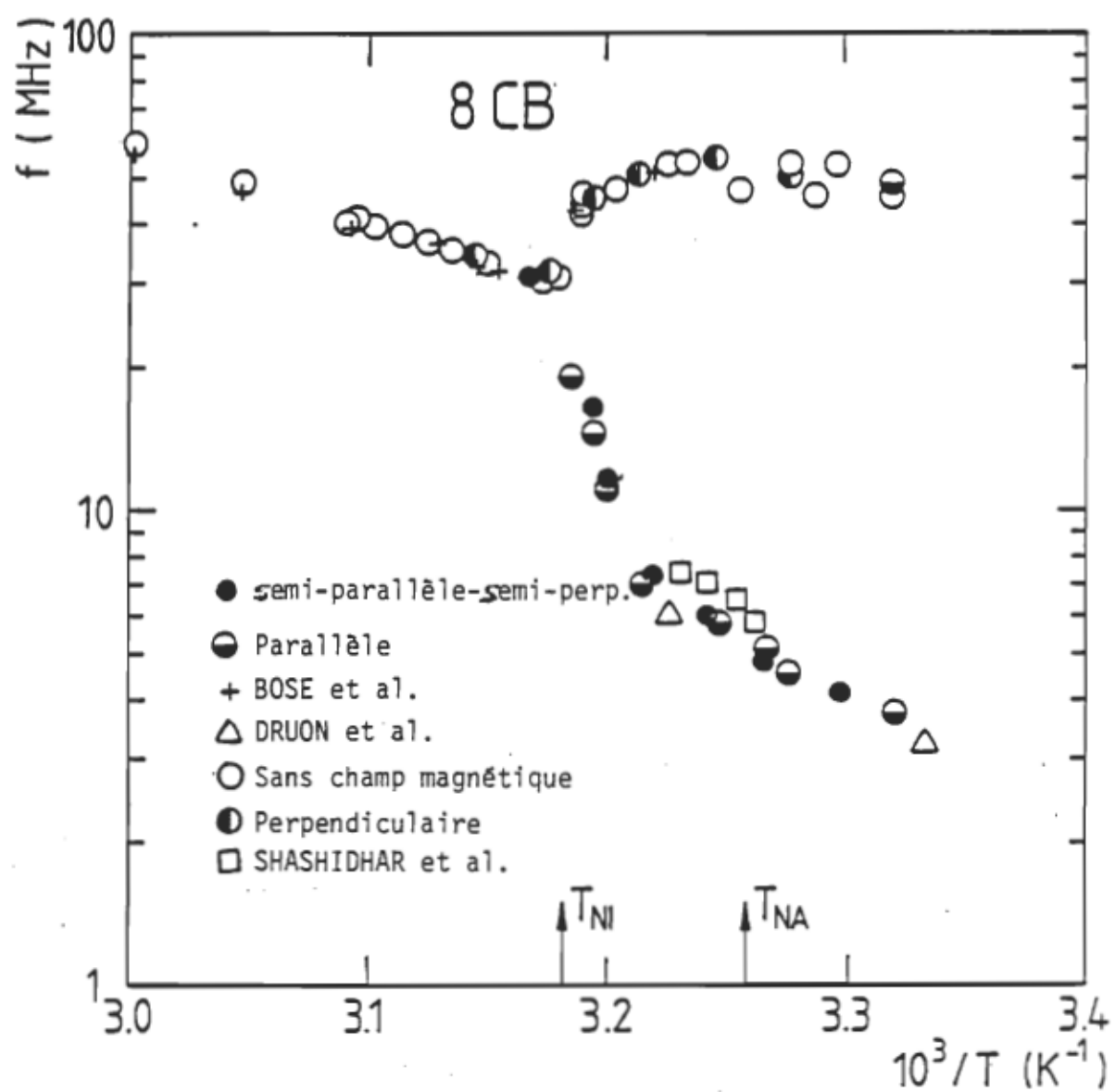


Fig. 3.17: Fréquence de la relaxation principale du 8CB en fonction de la température.

satisfaisant mais les résultats de la composante parallèle présentés par Shashidhar [28] sont légèrement plus élevés.

3.3.3 Comportement diélectrique dynamique du 7CB.

Les résultats des mesures dynamiques sur le 7CB sont présentés aux annexes E,F,G,H par les graphiques des fonctions de décomposition G_0, G_1, G_2 . Le comportement du 7CB est similaire à celui du 8CB mais le 7CB n'a pas de mésophase intermédiaire smectique A comme le 8CB.

3.3.3.1 7CB perpendiculaire et sans champ magnétique.

Comme on peut le voir à la figure 3.18 et au tableau 7, les mesures du cristal liquide 7CB en configuration perpendiculaire montrent trois relaxations. Les deux relaxations secondaires de 225 MHz et 550 MHz ne varient pas en fréquence avec la température et on les associe à des relaxations d'ordre intra - moléculaire. Il faut noter, au tableau 7, une valeur aberrante de la troisième fréquence de relaxation pour la mesure à la température de 29.92 degrés celcius. Cette mesure fut prise huit heures après la référence à vide. On conclut à une erreur due à une déviation du système SDT sur cette longue période de temps.

En configuration sans champ magnétique, le 7CB présente quatre relaxations dont trois secondaires à 650 MHz, 411 MHz environ et 215 MHz (fig. 3.18 et tableau 8). Ces trois fréquences

Fig. 3.18: CRISTAL LIQUIDE 7CB

SIMILITUDE DES CONFIGURATIONS PERPENDICULAIRE ET SANS CHAMP MAGNETIQUE

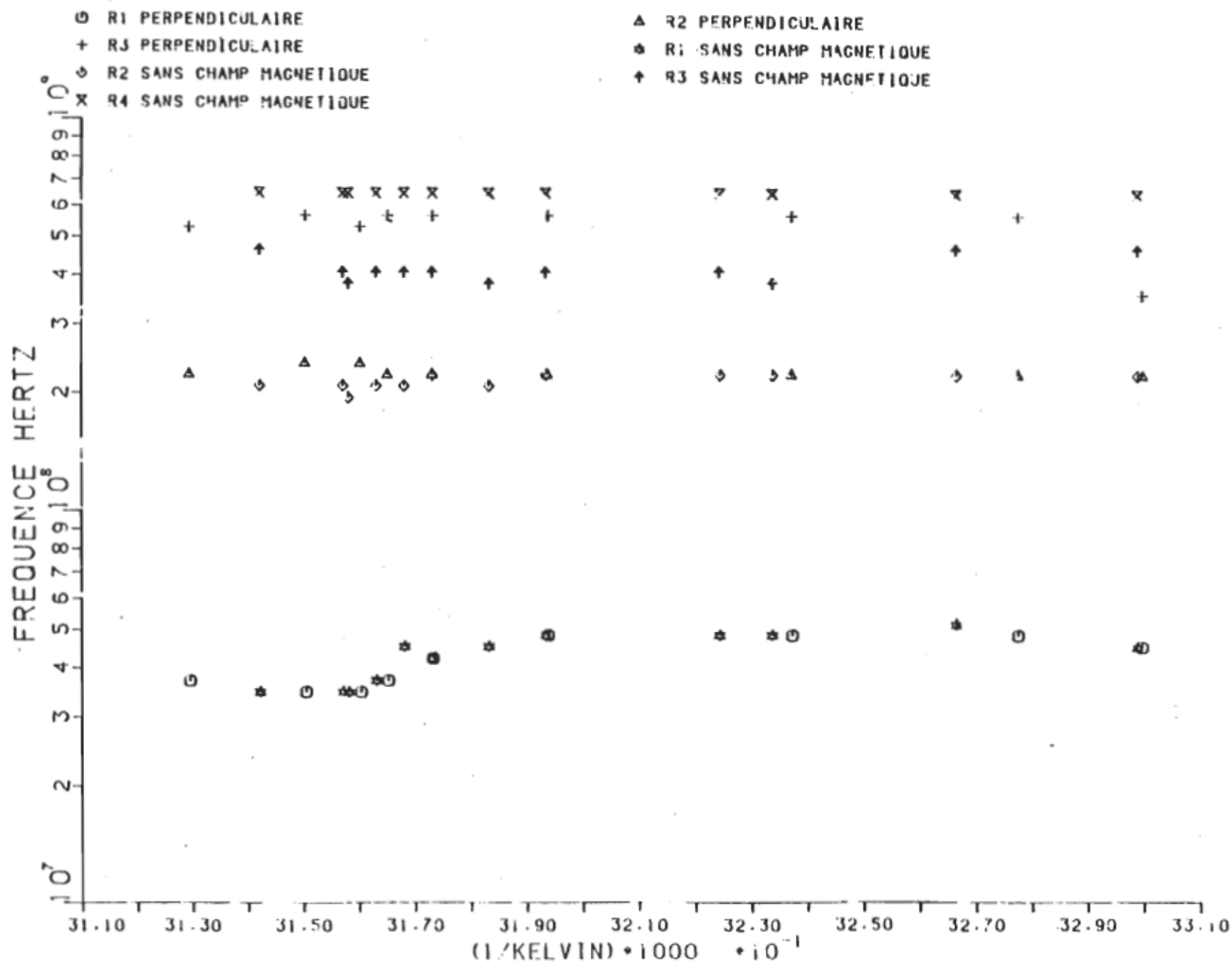


TABLEAU 7: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - CONFIGURATION PERPENDICULAIRE

I	TEMP. C	I	ϵ_0	I	FREQ. 1	I	FREQ. 2	I	FREQ. 3	I
I	46.40	I	9.86	I	.37E+08	I	.22E+09	I	.53E+09	I
I	44.28	I	9.73	I	.35E+08	I	.24E+09	I	.57E+09	I
I	43.29	I	9.14	I	.35E+08	I	.24E+09	I	.53E+09	I
I	42.80	I	8.25	I	.37E+08	I	.22E+09	I	.57E+09	I
I	42.00	I	7.43	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.57E+09	I
I	39.97	I	6.66	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.57E+09	I
I	35.77	I	6.15	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.57E+09	I
I	31.97	I	5.71	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.57E+09	I
I	29.92	I	5.59	I	.45E+08	I	.22E+09	I	.36E+09	I

TABLEAU 8: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - CONFIGURATION SANS CHAMP MAGNETIQUE

I	TEMP. C	I	ϵ_0	I	FREQ. 1	I	FREQ. 2	I	FREQ. 3	I	FREQ. 4	I
I	45.10	I	9.83	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.46E+09	I	.65E+09	I
I	43.60	I	9.46	I	.35E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	43.00	I	8.65	I	.37E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	42.00	I	7.36	I	.42E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	40.00	I	6.58	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	37.00	I	6.14	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	33.00	I	5.67	I	.52E+08	I	.22E+09	I	.46E+09	I	.65E+09	I
I	30.00	I	5.71	I	.45E+08	I	.22E+09	I	.46E+09	I	.65E+09	I
I	43.50	I	9.03	I	.35E+08	I	.20E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	42.50	I	7.35	I	.45E+08	I	.21E+09	I	.41E+09	I	.65E+09	I
I	41.00	I	6.98	I	.45E+08	I	.21E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I
I	36.10	I	6.12	I	.48E+08	I	.22E+09	I	.38E+09	I	.65E+09	I

de relaxations secondaires sont également invariantes indépendamment de la phase ou de la température. On associe directement la relaxation à 215 MHz de cette configuration avec la relaxation à 225 MHz de la configuration perpendiculaire et on peut assumer que la relaxation à 650 MHz concorde avec la relaxation à 550 MHz de la configuration perpendiculaire en considérant la faible précision de la méthode d'analyse à ces fréquences. Par contre, la relaxation à 411 MHz n'a pas de correspondance avec un processus réel de relaxation. Ce comportement du 7CB dans la configuration sans champ magnétique est très analogue à celui du 8CB dans la même configuration. Dans les deux cas on observe l'apparition d'une nouvelle fréquence intermédiaire de relaxation par rapport aux fréquences de relaxations observées en configuration perpendiculaire. Il semble que, pour les deux cristaux liquides, les effets de surfaces ne soient pas suffisants pour provoquer un alignement parfaitement perpendiculaire.

La relaxation principale pour les deux configurations est la même et varie avec la température. On l'associe au processus de relaxation inter-moléculaire. Cette relaxation survient à 36 MHz environ dans la phase isotrope et à 46 MHz en phase nématique pour les deux configurations.

3.3.3.2 7CB semi-parallèle-semi-perpendiculaire.

La configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire,

comme dans le cas du 8CB, doit contenir les informations sur les fréquences de relaxations de type parallèle et perpendiculaire en plus des fréquences de relaxations apparentes reliées aux alignements intermédiaires. Nous présentons la comparaison entre les fréquences de relaxations des configurations parallèle et perpendiculaire et celle de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire aux figures 3.19 et 3.20 et aux tableaux 7,9 et 10. On y observe, comme dans le cas du 8CB, l'effet des alignements intermédiaires par la présence de relaxations multiples.

Toujours de façon similaire au comportement du 8CB, il n'y a pas à la figure 3.19 et au tableaux 7 et 10 de correspondance entre la première relaxation de la configuration perpendiculaire et les deux premières relaxations de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Encore une fois, le comportement du 7CB est très analogue à celui du 8CB et le processus de relaxation de type perpendiculaire est masqué par la présence du processus de relaxation parallèle, plus fort. La deuxième relaxation de la composante perpendiculaire se situe entre la troisième et la quatrième relaxation de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Il faut y voir un phénomène de décalage (shift) des fréquences de relaxations de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire causé par les groupes de molécules placées en alignements intermédiaires. Pour la même raison, la troisième fréquence de relaxation de la composante perpendiculaire se situe entre les cinquième et sixième

Fig.3.10:CRISTAL LIQUIDE 7CB

CONTRIBUTION PERPENDICULAIRE DANS LA CONFIGURATION SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE

O R1 PERPENDICULAIRE
 + R3 PERPENDICULAIRE
 ◇ R2 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE
 X R4 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE
 Y R6 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE

△ R2 PERPENDICULAIRE
 * R1 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE
 † R3 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE
 Z R5 SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE

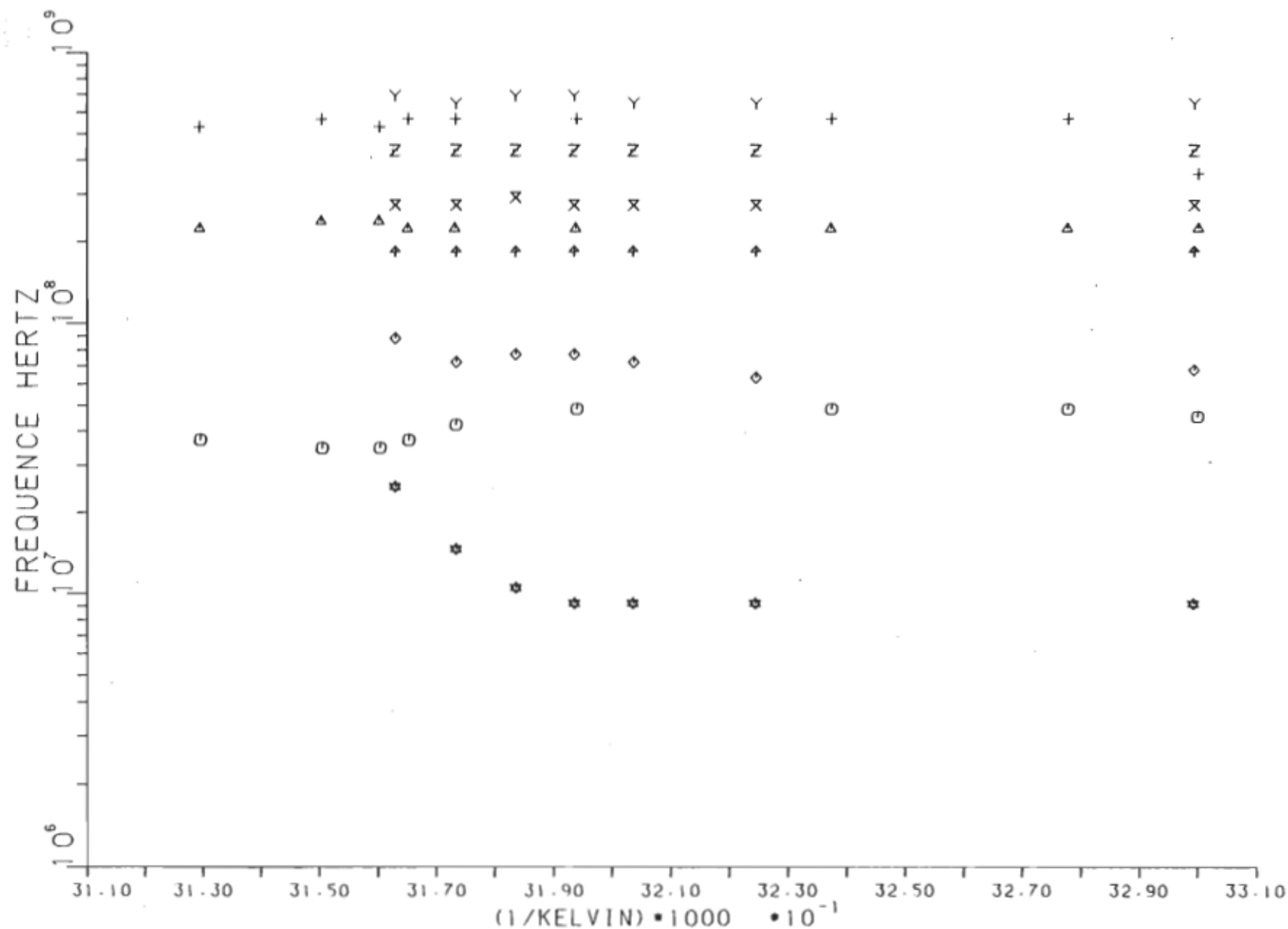


fig.3.20: CRISTAL LIQUIDE 7CB

INFLUENCE DE LA CONFIGURATION SEMI-PARALLELE-SEMI-PERP. SUR LA PARALLELE

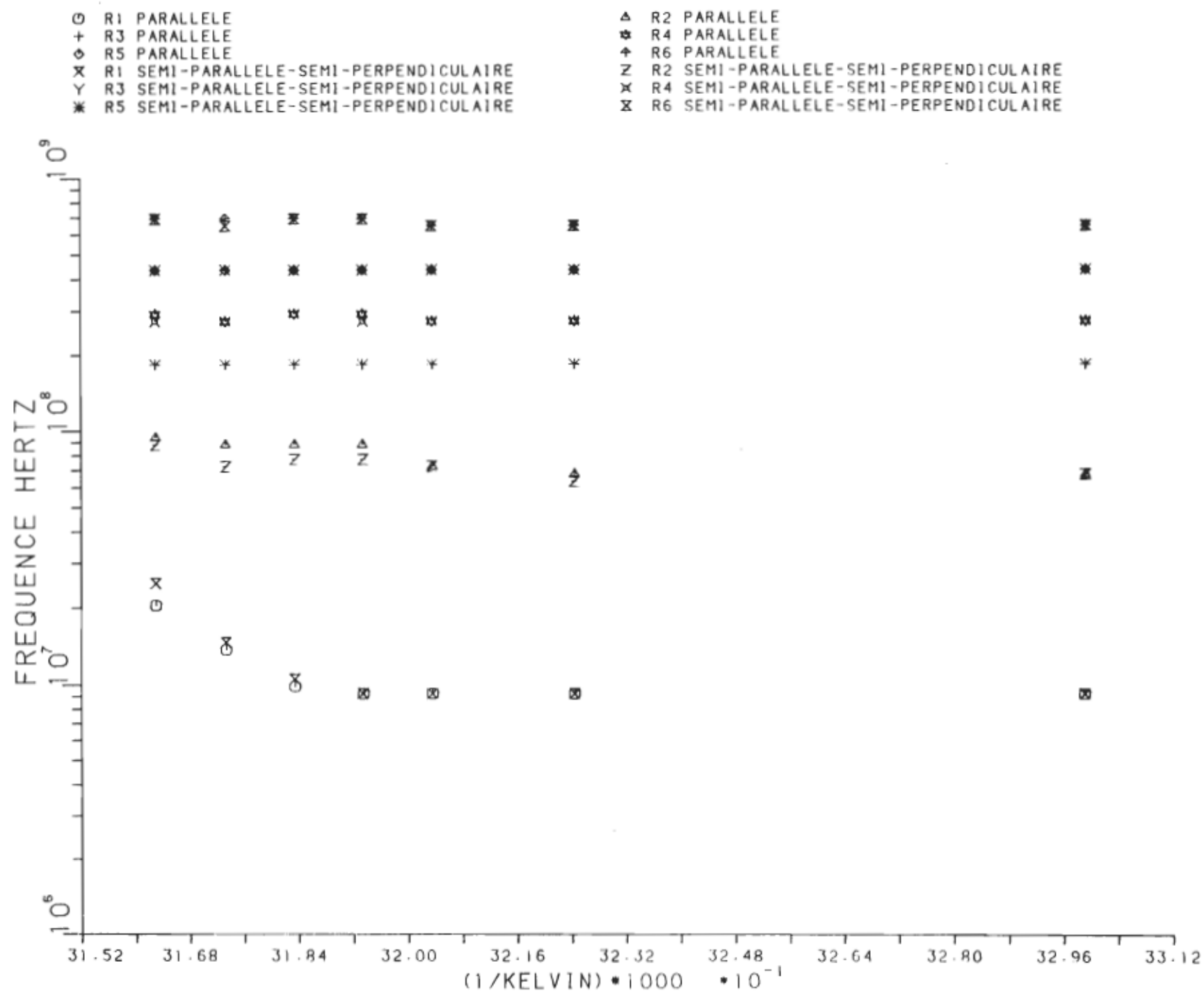


TABLEAU 9: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - CONFIGURATION PARALLELE

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3	FREQ. 4	FREQ. 5	FREQ. 6
37.00	16.10	.92E+07	.67E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
39.01	15.80	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
40.98	14.90	.98E+07	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.69E+09
41.98	14.30	.14E+08	.88E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.69E+09
43.01	11.60	.20E+08	.94E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.69E+09
29.98	16.80	.92E+07	.67E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
40.00	15.60	.92E+07	.88E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.69E+09

TABLEAU 10: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - SEMI-PARALLELE-SEMI-PERPENDICULAIRE

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3	FREQ. 4	FREQ. 5	FREQ. 6
29.98	11.20	.92E+07	.67E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
39.01	11.20	.92E+07	.72E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
37.00	11.10	.92E+07	.63E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
43.01	10.40	.25E+08	.88E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.69E+09
41.98	10.90	.15E+08	.72E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.65E+09
40.98	10.90	.11E+08	.77E+08	.18E+09	.29E+09	.43E+09	.69E+09
40.00	11.20	.92E+07	.77E+08	.18E+09	.27E+09	.43E+09	.69E+09

TABLEAU 11: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - RESULTATS DE LA CONFIGURATION PERPENDICULAIRE
UTILISES POUR LE CALCUL DE LA CONFIGURATION
PARALLELE.

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3
29.92	5.59	.45E+08	.22E+09	.61E+09
42.00	7.43	.42E+08	.22E+09	.57E+09
39.97	6.66	.48E+08	.22E+09	.57E+09
43.29	9.14	.35E+08	.24E+09	.53E+09

TABLEAU 12: PERMITTIVITE STATIQUE ET FREQUENCES (HZ) DE RELAXATIONS
7CB - RESULTATS DE LA CONFIGURATION SANS CHAMP MAGNETIQUE
UTILISES POUR LE CALCUL DE LA CONFIGURATION
PARALLELE.

TEMP. C	ϵ_0	FREQ. 1	FREQ. 2	FREQ. 3	FREQ. 4
37.00	6.14	.48E+08	.22E+09	.41E+09	.65E+09
41.00	6.98	.45E+08	.21E+09	.38E+09	.65E+09
39.00	6.50	.48E+08	.21E+09	.38E+09	.61E+09

fréquences de relaxations de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire.

3.3.3.3 7CB Parallèle.

Les résultats des mesures de la permittivité diélectrique du 7CB en configuration parallèle présentent une suite de fréquences de relaxations sans sens physique provenant des relaxations apparentes des molécules en positions intermédiaires de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. La fig. 3.20 et les tableaux 9 et 10 montrent la concordance générale entre les différentes fréquences de relaxations de la configuration parallèle et celles de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire. Cette correspondance, presque directe, montre bien l'influence des résultats de cette configuration sur les résultats de la configuration parallèle.

Comme dans le cas du 8CB, les graphiques des fonctions G_0, G_1, G_2 du 7CB en configuration parallèle, à l'annexe H, montrent une amplitude faible à partir de la deuxième relaxation. Ce fait tend à démontrer que ces oscillations ne correspondent pas à une fréquence de relaxation; ce que confirme le semi-cercle presque symétrique présent sur les graphiques Cole -Cole de cette même annexe. Ces résultats et conclusions sont en accord avec la théorie de Martin[34] qui ne prédit aucune relaxation secondaire pour la composante parallèle du 7CB. Les graphiques Cole -Cole de l'annexe H montrent également, qu'une fois la phase isotrope

atteinte, des relaxations secondaires de plus fortes amplitudes apparaissent et rendent le semi-cercle asymétrique, de type Cole-Davidson. Ces relaxations secondaires proviennent de la fraction des molécules placées dans un alignement intermédiaire, par rapport à la propagation du champ électrique, en phase isotrope.

La fréquence de la relaxation principale du 7CB en configuration parallèle varie de 9.2 MHz environ en phase nématique à 20 MHz environ en phase isotrope.

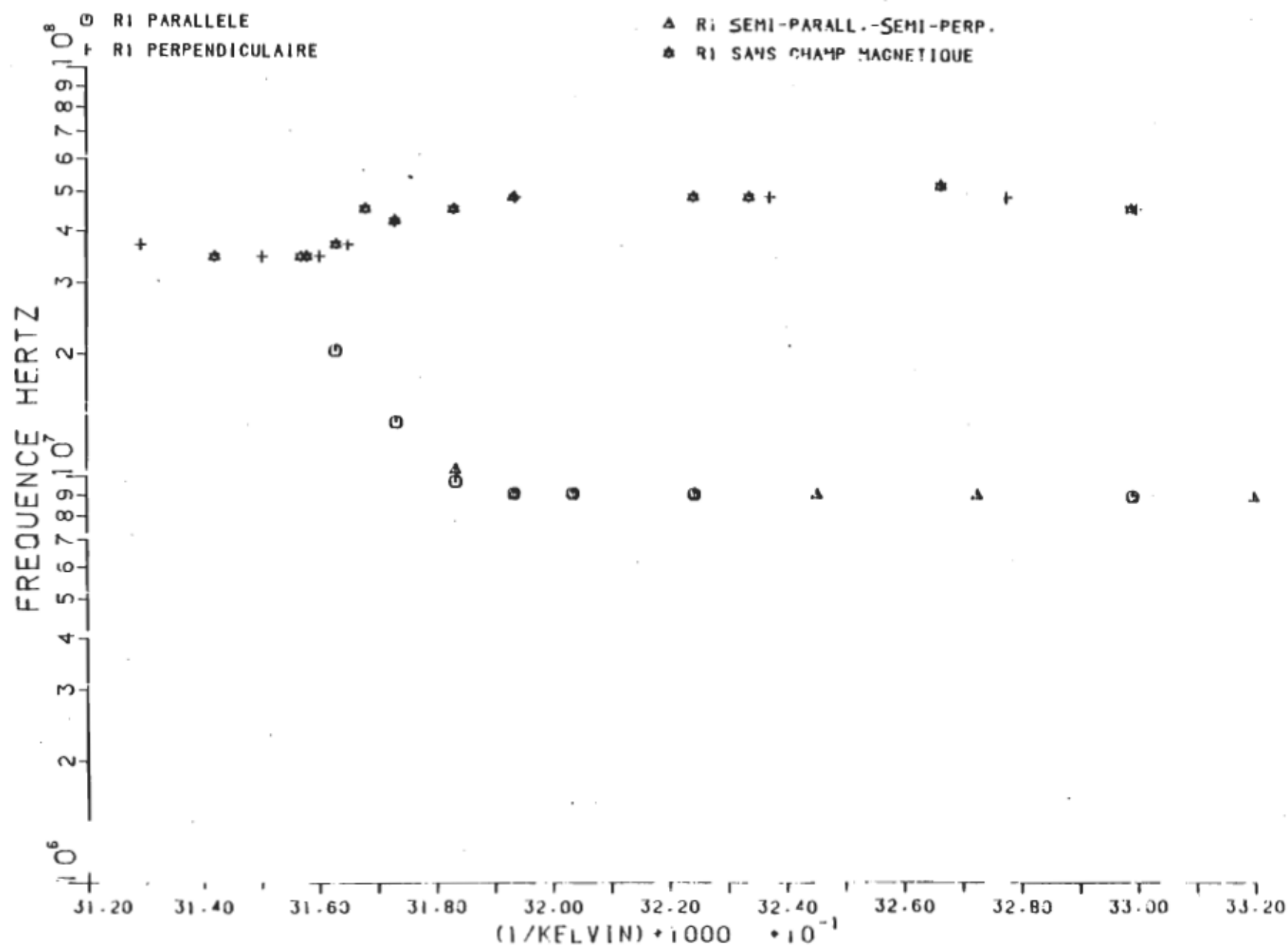
3.3.3.4 Comparaison avec la littérature sur le 7CB.

A partir des valeurs des fréquences de la relaxation principale des trois configurations, on établit le graphique de la figure 3.21 pour les phases isotrope et nématique. Ces résultats concordent assez bien avec ceux de la littérature (fig. 3.22), à l'exception des résultats de Davies et al.[29] pour la composante perpendiculaire qui sont relativement plus élevés. Les résultats de Shashidhar [28] pour la composante parallèle sont également supérieurs aux nôtres.

La théorie proposée par Martin[34] pour la relaxation diélectrique en phase nématique procure un accord qualitatif avec nos résultats pour le 7CB (fig. 3.22). Les temps de relaxation " $\tau_{\parallel}$ " pour la configuration parallèle et " $\tau_{\perp}$ " pour la configuration perpendiculaire sont définis en terme de facteurs de

Fig. 3.21: CRISTAL LIQUIDE 7CB

PRINCIPALE RELAXATION FONCTION DE LA PHASE ET DE LA CONFIGURATION



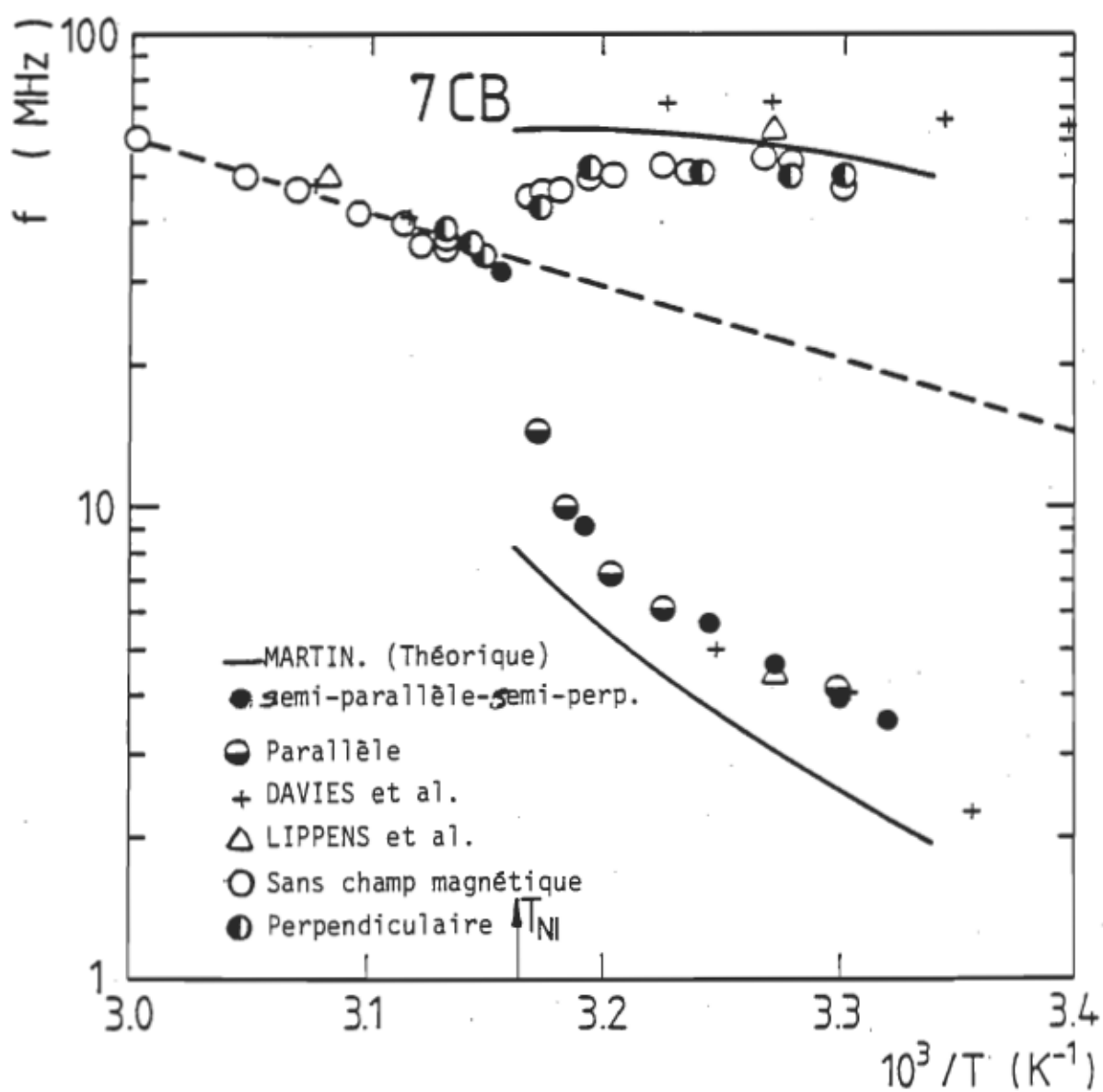


Fig. 3.22: Fréquence de la relaxation principale du 7CB en fonction de la température.

ralentissement $g_{||}$ et $g_{\perp}$ comme:

$$\tau_{||} = g_{||}\tau_0 \quad (3.11)$$

$$\tau_{\perp} = g_{\perp}\tau_0 \quad (3.12)$$

où " τ_0 " est le temps de relaxation moléculaire en phase isotrope, extrapolé à la température d'intérêt. Ces facteurs de ralentissement sont fonctions de q/KT , la force du potentiel nématique; où " q " est la hauteur de la barrière de potentiel, " k " la constante de Boltzmann et " T " la température absolue. Les facteurs de ralentissement peuvent être calculés pour différentes valeurs de q/KT ou S , le paramètre d'ordre, comme une fonction de la température réduite $TU^2/TNI \cdot UNI^2$, où TNI est la température de transition nématique-isotrope et UNI le volume molaire[27].

Bose et Ihoen [40] ont calculé les valeurs de la fréquence de relaxation principale pour les deux composantes parallèle et perpendiculaire. La courbe théorique est plus basse que les points expérimentaux pour la composante parallèle mais procure approximativement les même variations de température. Elle s'accorde quantitativement mieux avec les points expérimentaux pour les faibles températures de la composante perpendiculaire du 7CB.

Pour la composante perpendiculaire du 7CB, la théorie de Martin[34] prédit deux relaxations secondaires à environ 100 MHz

et 250 MHz près de la transition nématique-isotrope. La force de ces relaxations serait respectivement d'environ 10% et 1% de la force de la relaxation principale et ces relaxations seraient dépendantes de la température. Nos résultats pour la composante perpendiculaire du 7CB en phase nématique montrent deux relaxations secondaires indépendantes de la température situées à environ 225 MHz et 570 MHz. Ces relaxations observées expérimentalement sont également présentes en phase isotrope. Nos résultats ne concordent pas avec la théorie de Martin. Le fait que les relaxations secondaires s'observent dans les deux phases nématique et isotrope, nous amène à croire qu'elles sont associées à des processus intra-moléculaire comme dans le cas du 8CB.

Finalement, Wacrenier[36] observe une relaxation de basse fréquence pour la composante perpendiculaire du 7CB, comparable à la fréquence de relaxation de la composante parallèle. Cette relaxation n'est pas prédite par la théorie de Martin[34] et nous n'observons pas cette relaxation de basse fréquence pour la composante perpendiculaire du 7CB. Nous pensons que cette relaxation est probablement causée par un alignement incomplet des molécules tel que proposé par Kresse[37].

3.4 COMPARAISON DES COMPORTEMENTS DYNAMIQUES DES CRISTAUX 8CB ET 7CB.

La figure 3.23 montre une comparaison entre nos résultats

pour le 7CB et le 8CB. Les points sont tracés avec la même échelle $1/T$ de telle façon que les transitions nématique - isotrope des deux cristaux liquides coïncident. On peut voir, à la suite de cette comparaison, qu'à l'exception d'une légère différence dans la phase isotrope, les résultats dans la phase cristalline liquide sont presque identiques. La présence de la phase smectique A du 8CB ne cause pas de différences majeures de comportement par rapport au 7CB qui ne possède pas une telle phase. Apparemment, l'occurrence des strates S_a n'a que peu d'influence sur le comportement dynamique des dipôles. Une autre observation concerne le changement de pente continu sous la température de transition nématique-isotrope; cette continuité décrit un changement continu de l'énergie d'activation et il semble inutile de définir des énergies d'activation distinctes pour les phases nématique et smectique A comme l'ont fait Druon [30] et Buka[33] sur la base de quelques points de mesures.

3.5 CONCLUSIONS.

Ce travail fournit les résultats des mesures diélectriques des cristaux liquides 7CB et 8CB sur une large bande de fréquences et de températures. Nous avons ainsi décrit le comportement diélectrique de ces deux cristaux aussi bien dans les phases isotrope que nématique. Les résultats obtenus pour les deux phases concordent avec la littérature.

Le champ magnétique utilisé pour les mesures nous a permis de

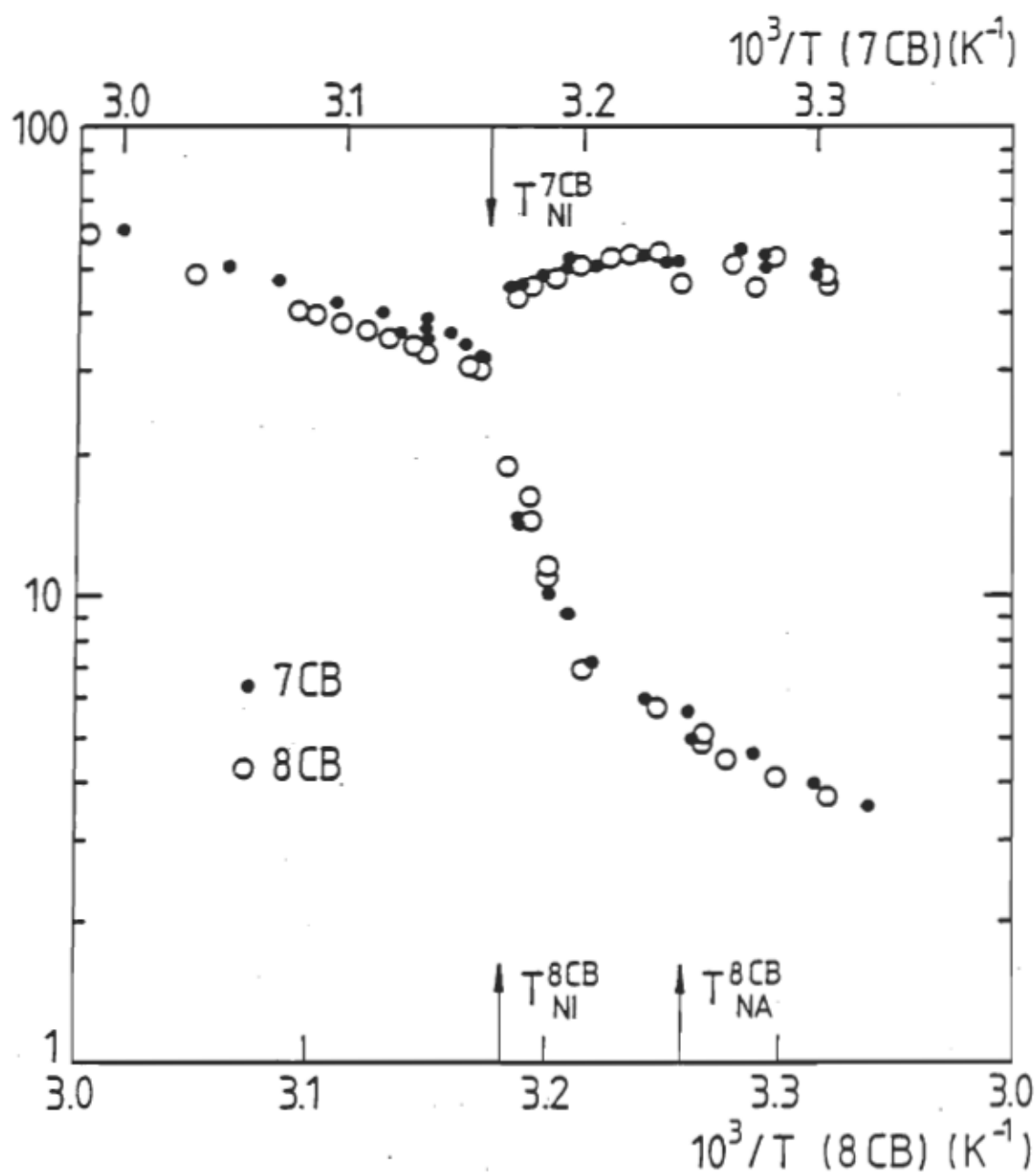


Fig. 3.23: Comparaison des processus de relaxations principales des cristaux liquides 7CB et 8CB.

fournir la preuve que l'alignement de surface, dans le cas de notre cellule coaxiale remplie avec les cristaux 7CB ou 8CB, est suffisant pour engendrer une configuration de l'alignement des molécules majoritairement perpendiculaire, du point de vue statique, à la propagation du champ électrique. Ces résultats viennent confirmer l'affirmation de Bose et Thoen[13] pour le comportement diélectrique du cristal liquide 8CB.

Pour analyser le comportement dynamique des deux cristaux liquides, nous avons développé un logiciel de décomposition des fréquences de relaxations basé sur la méthode d'analyse de Bottcher et Bordjewick. Ce traitement des données du système SDI possède une résolution suffisante pour déceler une différence entre deux alignements similaires du point de vue statique tel que les alignements engendrés par les configurations expérimentales perpendiculaire et sans champ magnétique. Ainsi, pour la première fois, l'analyse de la distribution des fréquences de relaxations, obtenues par SDI, procure des informations quant à l'homogénéité de l'alignement moléculaire. Même si la précision sur les fréquences des relaxations intra - moléculaire obtenues par cette analyse demeure faible, la résolution est suffisante pour discerner des variations dans les fréquences de relaxations des trois configurations expérimentales utilisées.

Pour la première fois également, des résultats dynamiques sur la composante parallèle de la permittivité diélectrique des cristaux liquides 7CB et 8CB sont obtenus par la technique de

spectroscopie dans le domaine du temps. Ces résultats sont déduits à partir d'une configuration expérimentale hybride de type semi - parallèle - semi - perpendiculaire propre à une cellule coaxiale.

La précision du calcul de la décomposition des fréquences de relaxations est assez bonne pour prétendre que, pour les deux cristaux liquides, il y a trois processus de relaxations différents dans la composante perpendiculaire en phase nématique mais que seulement un de ces trois peut être associé à ceux prédits par la théorie de Martin. Les deux relaxations à hautes fréquences sont indépendantes de la température et ne correspondent pas à celles prédites par la théorie de Martin.

Nous n'observons pas non plus de relaxation à basses fréquences, pour la composante perpendiculaire du 7CB, telle que celle obtenue par Wacrenier[36]. La théorie de Martin[34] ne prédit pas cette relaxation. Puisque sa fréquence s'apparente à celle de la relaxation principale de la configuration parallèle, nous croyons à un mauvais alignement des molécules des cristaux liquides mesurés par Wacrenier.

Pour la composante parallèle, déduite à partir de la configuration semi - parallèle - semi - perpendiculaire, nos résultats, sur la relaxation principale du 7CB, sont en accord avec la littérature et concordent qualitativement avec la théorie de Martin sur le 7CB pour lequel Bose et Ihoen [40] ont calculé la courbe théorique. Les graphiques Cole-Cole des deux cristaux

montrent un Debye presque parfait en phase nématique pour les résultats de la composante parallèle et présentent un caractère type Cole-Davidson en phase isotrope, ce qui implique une présence de la contribution perpendiculaire dans cette phase homogène.

Une comparaison entre les processus de relaxations principaux, pour les deux cristaux, sur toute la gamme de température, montre que les deux processus sont similaires et que par conséquent, il n'y a pas de contribution de la mésophase smectique A dans le processus de relaxation du 8CB.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: R.H.Cole, J. Phys. Chem., 1459 (1975)
- [2]: Chaine Richard, Thèse de doctorat,
U.Q.T.R. (1981)
- [3]: R.H.Cole, J. Phys. Chem., 1469 (1975)
- [4]: S.Ronnay, Transmission lines and antennas.
- [5]: R.H.Cole, J. Phys. Chem., 786 (1979)
- [6]: R.Pottel, Coll. Int. C.N.R.S. 246, 111
- [7]: W.L.Gans, IEEE Trans. I&M, IM-31, 97 (1982)
- [8]: H.A.Samulon, Proc. I.R.E. 39, 175 (1951)
- [9]: A.M.Nicolson, Electron. Lett. 9, 317 (1973)
- [10]: Y.Dutuit, Rev. Phys. Appl. 14, 939 (1979)
- [11]: S.Mashimo, Med Phys. Evaluation of dielectric
relaxation spectrum of phospholipids.
Copie de l'original.
- [12]: P.Bordewijk, Theory of electric polarization,
Elsevier, Oxford (1978)
- [13]: T.K.Bose, J. Phys. 45, 1329 (1984)
- [14]: H.Pellat, J. Phys. 9, 313 (1900)
- [15]: R.H.Cole, J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [16]: E.Von.Schweidler, Ann. Phys. 4-24, 711 (1907)
- [17]: K.W.Wagner, Ann. Phys. 4-40, 817 (1913)
- [18]: A.J.Staverman, Appl. Sci. Res. A4, 127 (1953)

- [19]: M  rabet Mustapha, Thèse de doctorat,
U.Q.T.R. (1987)
- [20]: R.H. Cole, J. Phys. Chem. 84, 786 (1980)
- [21]: A. Suggett, Nature, 228, 456 (1970)
- [22]: H.W. Loeb, Ber. Bunsenges, 75, 1155 (1971)
- [23]: A. Sugget, Diel. Relat. Mol. Process,
London Chem. Soc., 1, 100 (1972)
- [24]: R.H. Cole, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 283 (1977)
- [25]: R. Chahine, Rev. Sci. Inst., 54, 1243 (1983)
- [26]: M.J.C. Van Gemert, Thesis, Univ. of Leiden,
The Netherlands, (1972)
- [27]: W.H.deJeu, Physical properties of liquid
crystalline materials, Gordon & Breach Sc.P.
New-York (1980).
- [28]: R. Shashidhar, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 42,
185 (1977)
- [29]: M. Davies, J. Chem. Soc. Faraday II, 72,
1447 (1976)
- [30]: C. Druon, J. Physique, 38, 47 (1977)
- [31]: J. Thoen, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 97, 163 (1983)
- [32]: D. Lippens, J. Physique, 38, 1465 (1977)
- [33]: A. Buka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 116,
187 (1985)
- [34]: A.J. Martin, Symp. Faraday Soc. 5, 119 (1971)
- [35]: E.F. Gramsbergen, Phys. Reports, 135, 197 (1986)
- [36]: J.M. Wacrenier, Molecular Phys. 43, 97 (1981)
- [37]: H. Kresse in advances in Liquid Cristals,

G.H. Brown ed., Vol VI (1983)

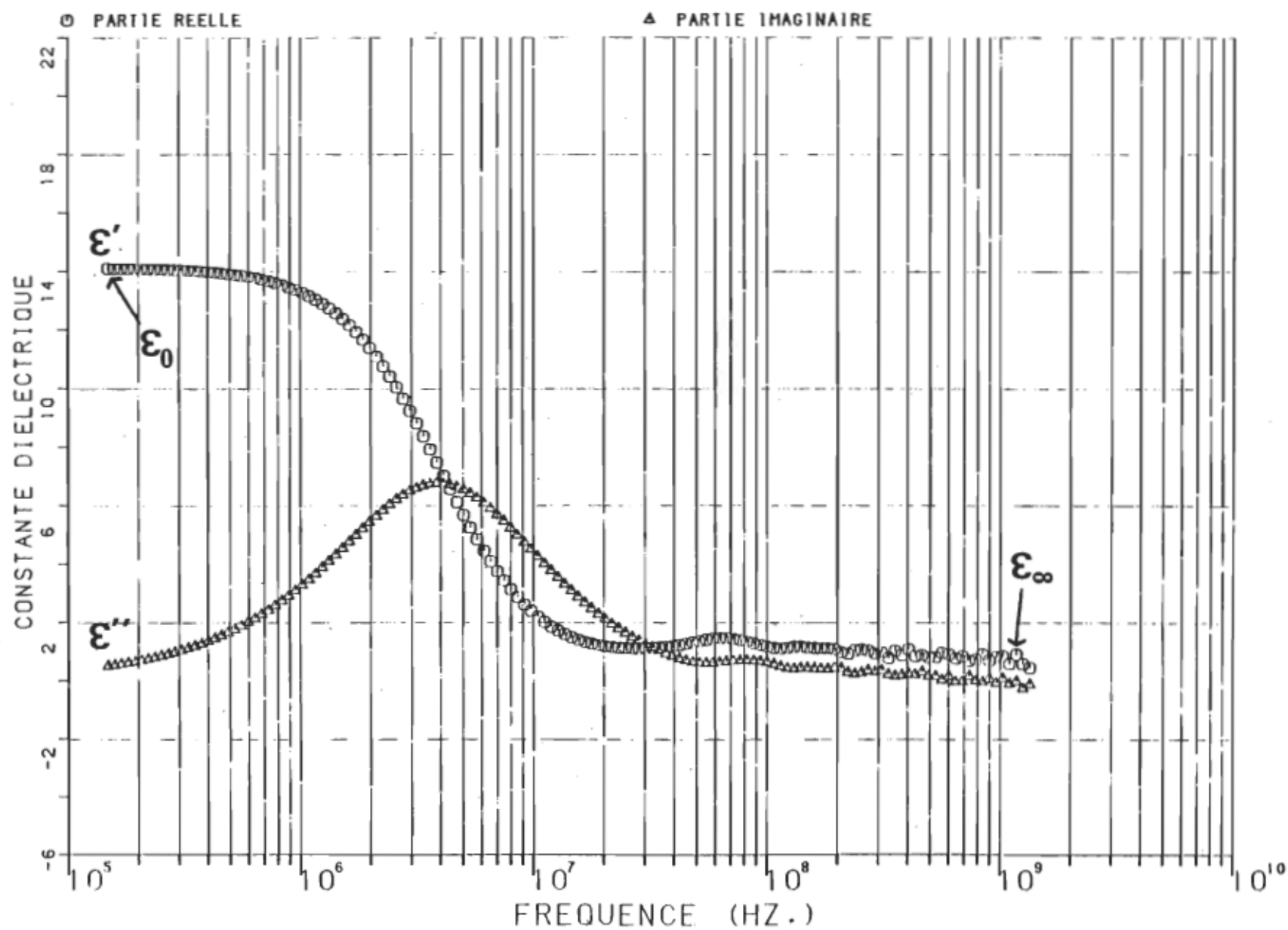
[38]: C. Shannon, Proc. IRE, 37, 10, (1949).

[39]: R. H. Cole, Communication personnelle.

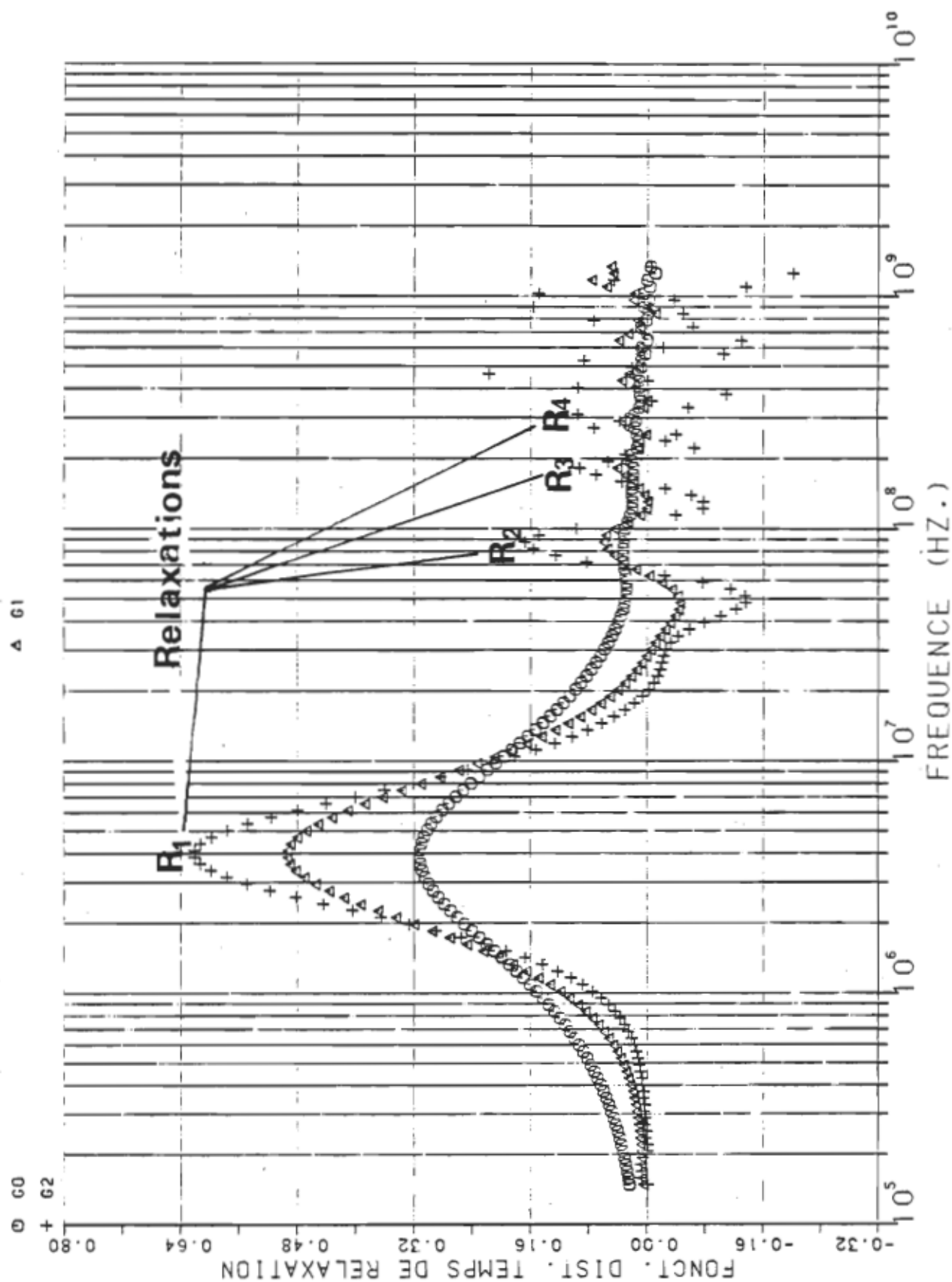
[40]: T.K. Bose & J. Thoen, communication personnelle.

ANNEXE TYPE

L10. CPYST. 8CB (1POS) .L=7.808MM. B=2KG.PP.. T=28.00C (1ST) . (E



LIO. CRYST. 8CB (IP05), L=7.808MM. B=2KG.PP.. T=28.00C (1ST). (E



IG. (CRYST. BCB(1PDS), L=7.808MM, B=4KG, T=28.00C(1ST), (EMPTY AT 44C), 8PARALLELE

FREQUENCY HERTZ	LOG(IW)	DISPERSION(ϵ')	ABSORPTION(ϵ'')
.100C0C0E+06	.5798167E+01	.1410743E+02	.3441845E+00
.122C664E+06	.5884765E+01	.1410326E+02	.4193055E+00
.149C033E+06	.5971363E+01	.1409700E+02	.5119035E+00
.1818837E+06	.6057961E+01	.1408770E+02	.6208690E+00
.222C158E+06	.6144559E+01	.1407385E+02	.7549781E+00
.271C127E+06	.6231157E+01	.1405319E+02	.9210608E+00
.3308168E+06	.6317755E+01	.1402261E+02	.1120109E+01
.4038178E+06	.6404352E+01	.1397720E+02	.1364463E+01
.4929278E+06	.6490950E+01	.1391015E+02	.1657038E+01
.6017017E+06	.6577548E+01	.1381144E+02	.2007820E+01
.7344787E+06	.6664146E+01	.1366700E+02	.2424417E+01
.8965554E+06	.6750744E+01	.1345744E+02	.2912402E+01
.1094397E+07	.6837342E+01	.1315715E+02	.3472877E+01
.1335897E+07	.6923940E+01	.1273439E+02	.4097908E+01
.1630688E+07	.7010538E+01	.1215383E+02	.4765281E+01
.1990530E+07	.7097136E+01	.1138223E+02	.5432887E+01
.2429779E+07	.7183734E+01	.1040528E+02	.6036813E+01
.2965955E+07	.7270332E+01	.9232674E+01	.6497722E+01
.3620450E+07	.7356930E+01	.7918843E+01	.6739003E+01
.4419371E+07	.7443528E+01	.6554548E+01	.6712253E+01
.5394589E+07	.7530125E+01	.5246175E+01	.6416678E+01
.6585008E+07	.7616723E+01	.4085436E+01	.5899283E+01
.8038115E+07	.7703321E+01	.3127595E+01	.5235833E+01
.9811878E+07	.7789919E+01	.2387848E+01	.4505749E+01
.1197706E+08	.7876517E+01	.1851851E+01	.3774425E+01
.1462002E+08	.7963115E+01	.1490065E+01	.3087290E+01
.1784621E+08	.8049713E+01	.1268361E+01	.2471973E+01
.2178431E+08	.8136311E+01	.1152944E+01	.1942569E+01
.2659143E+08	.8222909E+01	.1112508E+01	.1501420E+01
.3245934E+08	.8309507E+01	.1124456E+01	.1138991E+01
.3962211E+08	.8396105E+01	.1187988E+01	.8455549E+00
.4836548E+08	.8482703E+01	.1312696E+01	.6489233E+00
.5903824E+08	.8569300E+01	.1439882E+01	.6105952E+00
.7206615E+08	.8655898E+01	.1428678E+01	.6837350E+00
.8796852E+08	.8742456E+01	.1286299E+01	.6906309E+00
.1073809E+09	.8829094E+01	.1123083E+01	.5729565E+00
.1310766E+09	.8915692E+01	.1166974E+01	.4223554E+00
.1600011E+09	.9002290E+01	.1118072E+01	.4216190E+00
.1953084E+09	.9088888E+01	.1082967E+01	.4351169E+00
.2384069E+09	.9175486E+01	.1038207E+01	.2379611E+00
.2910159E+09	.9262084E+01	.9454568E+00	.3209863E+00
.3552341E+09	.9348682E+01	.1024310E+01	.1710984E+00
.4336233E+09	.9435280E+01	.8546046E+00	.2193821E+00
.5293105E+09	.9521878E+01	.8123935E+00	.1647881E+00
.6461130E+09	.9608476E+01	.7726500E+00	-.1561544E-01
.7886901E+09	.9695073E+01	.7345747E+00	.8032495E-02
.9627295E+09	.9781671E+01	.8135053E+00	-.6414966E-01
.1175174E+10	.9868269E+01	.8983726E+00	-.1400327E-01
.1434499E+10	.9954867E+01	.5357669E+00	-.8228954E-01
.1751048E+10	.1004147E+02	.4932674E+00	-.1868604E+00

