

Théorie visco-élastique non-extensive

II. Premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes rotationnels

F. Volino (*), H. Gérard et S. Miachon

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, SI3M/PCM,
CEA Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Résumé. — La théorie simplifiée à modes rotationnels développée dans l'article précédent (I), est testée à l'aide de données publiées de constantes élastiques, d'indice de réfraction, de susceptibilité magnétique, de viscosité de torsion, d'effets induits par des champs intenses, de chaleur spécifique et de chaleur de transition, et d'effets de pression sur la température de transition, de trois substances nématiques typiques. Un accord remarquable, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, est obtenu avec toutes les données considérées. Les différentes conjectures proposées dans l'article (I) apparaissent être en très bon accord avec l'expérience, en particulier en ce qui concerne la description des phénomènes à travers la transition de phase. Deux conclusions importantes de cette étude concernent : (i) l'influence non-triviale des conditions expérimentales, telles que la taille de l'échantillon et des champs externes appliqués sur les valeurs des quantités physiques macroscopiques (ii) la mise en évidence, pour les matériaux nématogènes, et donc pour tous les liquides, de l'existence d'une échelle d'espace intermédiaire entre les molécules et l'échantillon macroscopique. Cette échelle est celle de la cellule unité du réseau cristallin de la phase solide, telle qu'on la détermine par la cristallographie de monocristaux. On argumente que la présente description peut remplacer avantageusement les descriptions partielles standards pour décrire la réalité expérimentale correspondante.

Abstract. — The non-extensive visco-elastic theory with rotational modes developed in (I), is tested using published data of elastic constants, refractive index, magnetic susceptibility, rotational viscosity, induced effects by strong fields, specific heat and heat of transition, and pressure effects on the transition temperature, of three typical nematic substances. A very good qualitative and quantitative agreement is obtained for all data considered. The various conjectures proposed in (I) appear to be well-verified, especially for the description of phenomena through the transition. Two important conclusions of this study are: (i) the non-trivial dependence of the experimental conditions such as the size of the sample or the applied fields, on the numerical values of the physical macroscopic quantities (ii) the evidence for the nematic materials, and thus for all liquids, of the existence of a space

(*) Membre du CNRS

scale intermediate between the molecules and the sample size. This scale is the unit cell of the solid phase, as determined by single crystal crystallography. It is argued that this unified theory can advantageously replace the partial standard theories for describing the corresponding experimental reality.

1. Introduction

Dans l'article précédent (I), on a présenté une théorie (à une constante élastique et une viscosité, et isotropie de l'espace réciproque) permettant de décrire une phase condensée "orientationnelle", dans laquelle l'ingrédient de base est l'hypothèse de l'existence, à toute température, de modes visco-élastiques excités thermiquement. Cette théorie est une modification de la théorie des modes élastiques des phases nématiques [1]. La modification consiste à supposer qu'il faut associer à chacun des modes de vecteur d'onde q , une constante élastique et une viscosité rotationnelles, qui dépendent de q selon une loi de puissance, caractérisée par un seul exposant ν qui dépend de la température. Cette théorie prédit l'existence d'une transition de phase pour $\nu = 1$ qu'il convient d'identifier à la transition nématique-isotrope. Moyennant quelques conjectures simples, elle permet de calculer un certain nombre de grandeurs mesurables, telles que la constante élastique et la viscosité macroscopiques, les grandeurs tensorielles (susceptibilités magnétique et électrique, indice de réfraction), les effets de champs appliqués, la chaleur spécifique ..., à toute température (donc à travers la transition), et pour toute taille d'échantillon, à l'aide d'un nombre très réduit de paramètres physiques caractérisant le système. Dans cet article, on montre à l'aide de nombreuses données expérimentales publiées concernant trois substances nématogènes typiques, que l'essentiel des idées théoriques exposées dans l'article (I) est en remarquable accord (qualitatif et quantitatif) avec l'expérience.

Avant de commencer, il est convenu de mentionner que, étant donné le caractère hautement non-conventionnel et nouveau de la présente théorie pour décrire les phases nématiques, un très grand nombre d'analyses, de simulations, sur des données expérimentales d'un certain nombre de substances a été préalablement fait, qu'il est impossible de présenter ici en détail. Un aspect fondamental de la théorie étant le fait que les quantités mesurables (macroscopiques) ne sont pas des quantités qui ont une signification absolue, mais dépendent des conditions expérimentales (essentiellement le volume de l'échantillon) de manière non-triviale, nous a fait nous limiter à des substances pour lesquelles il existait plusieurs ensembles de données expérimentales différentes (publiées), correspondant à la même expérience, donc devant être, d'après la théorie standard, identiques à la précision expérimentale. C'est pour cela que nous nous sommes limités à trois substances typiques du domaine des cristaux liquides, probablement les plus étudiées (donc les plus connues), à savoir :

- (i) le p-5'-pentyl-cyanobiphényle (5CB) : $M = 249$ g/mole, $T_{NI} = 308$ K

(ii) le methoxy-bis-butylaniline (MBBA) : $M = 267$ g/mole, $T_{NI} = 318$ K

(iii) le para-azoxyanisole (PAA) : $M = 258$ g/mole, $T_{NI} = 409$ K.

Comme on va le voir tout au long de cet article, les données de la littérature montrent que pour deux expériences en principe "identiques", on n'obtient en général pas exactement les mêmes valeurs absolues (sauf si on "renormalise" pour qu'il en soit ainsi), ni en général exactement la même dépendance en température, en accord avec les prédictions de la présente théorie. Puisque toutes les données utilisées sont tirées d'articles publiés, une difficulté importante dans ce travail a été (i) de retrouver les valeurs de paramètres expérimentaux (fondamentaux pour la théorie), tels que le volume (éventuellement la forme exacte) de l'échantillon utilisé dans l'expérience ayant produit les données, et (ii) le fait que, dans certains cas, ces données ne soient pas totalement "objectives", c'est-à-dire totalement indépendantes d'idées théoriques préconçues (ce qui n'a rien à voir avec le fait que toute expérience (complexe) doit être guidée par une idée théorique, sous peine que le travail scientifique n'ait guère de sens). On analysera les données publiées en termes de la théorie décrite dans (I), et en général, on ne mentionnera pas l'analyse qui est faite de ces mêmes données par les théories partielles standards. Le lecteur intéressé peut se rapporter aux références d'où sont extraites ces données, où ce type d'analyse est en général présenté, pour comparaison avec les analyses faites dans le présent article.

On commence avec l'analyse de la dépendance en température des constantes élastiques des trois substances ci-dessus. Le lecteur est référé à (I) et aux références qui y sont mentionnées, pour plus de détails sur les idées et méthodes utilisées.

2. Constantes élastiques

Bien que les constantes élastiques soient des quantités moins directement accessibles à la mesure que d'autres, car elles demandent la connaissance préalable de la valeur de l'anisotropie de susceptibilité magnétique (mesure à l'aide de la transition de Frédricks), il est cependant nécessaire de commencer par elles car, comme on l'a vu dans (I), c'est l'élasticité rotationnelle qui est le concept de base de la théorie. La théorie, de plus, a été développée dans l'approximation à une constante élastique moyenne alors que les données expérimentales concernent les trois constantes K_i séparément, $i = 1, 2, 3$ pour ébrasement (splay), torsion (twist) et flexion (bend), respectivement. Cependant, qui peut le plus peut le moins, et il apparaîtra que la valeur moyenne K_{av} de la théorie doit être identifiée à la moyenne arithmétique des trois K_i . On verra que la théorie est apparemment plus générale, car elle s'applique aux trois constantes élastiques séparément.

Si tel est le cas, cela signifie que la théorie prédit, pour l'évolution avec la température des trois constantes élastiques, dans la phase nématique, la loi universelle suivante (cf. (I)) :

$$K_i = \frac{K_{i0}}{H_N(v)} \quad (1)$$

avec

$$H_N(v) = \frac{1 - 1/N^{1-v}}{1 - v} \quad (2)$$

et

$$1 - v = \left(\frac{T_{NI}}{T} - 1 \right) f_{nem}. \quad (3)$$

Dans ces expressions, les K_{i0} sont des constantes élastiques caractéristiques de la substance étudiée, et N un paramètre expérimental qui représente en gros une taille moyenne d'échantillon, exprimée en unités de dimension "microscopique". On a argumenté dans (I) que les valeurs possibles (réalistes) de N ne peuvent guère être plus grandes que 10^8 , et, dans une expérience de mesure de constantes élastiques qui utilise des échantillons de quelques milligrammes, à $\sim 10^6$ (voir plus loin). Enfin f_{nem} représente un certain exposant.

Dans le cas le plus général, le test de la théorie doit donc se faire avec trois paramètres ajustables, un facteur d'échelle K_0 , le facteur de taille N (qui n'en est pas vraiment un puisque le volume de l'échantillon est en principe connu) et l'exposant f_{nem} . Pour nos trois nématiques, les données complètes concernant les trois constantes élastiques sont publiées dans [1a,b,c] pour 5CB, [2b] pour MBBA et [2a,b] pour PAA, mais un grand nombre d'autres références que nous ne mentionnerons pas ici, donnent une ou deux d'entre elles. Toutes ces données ont été systématiquement analysées. Toutes ont donné des ajustements (fits) quasi-parfaits avec trois paramètres. Il ressort de cette analyse très détaillée que la qualité de ces ajustements dépend peu de la valeur de N , si on la fixe autour de $10^5 - 10^6$, ce qui correspond à des volumes de l'ordre du mm^3 (compatibles avec les volumes utilisés dans les expériences décrites), mais dépend beaucoup de la valeur de f_{nem} . Dans tous les cas, pour toutes les substances, et quelle que soit la constante élastique considérée, la valeur la plus probable de f_{nem} est très proche de $1/2$, en ce sens que la qualité de l'ajustement se dégrade vite dès que l'on s'écarte de cette valeur. Si l'on fixe f_{nem} à la valeur $1/2$, et puisque le paramètre N est peu sensible et est en principe connu, on peut considérer que l'on a réduit le problème à pratiquement un seul paramètre ajustable, le facteur d'échelle K_0 . En d'autres termes, la forme de la dépendance en température des constantes élastiques déduites d'expériences de transition de Frédricks (ce qui fixe N), est pratiquement imposée par la théorie.

La figure 1 montre un exemple d'ajustement à deux paramètres totalement libres (K_{i0} et N), avec f_{nem} fixé à $1/2$, correspondant aux données sur MBBA de [2b]. Les valeurs des paramètres donnant les meilleurs ajustements sont données dans la légende. Dans l'annexe A, on illustre la sensibilité des ajustements à la valeur de l'exposant sur des données intrinsèquement beaucoup plus précises que les constantes élastiques, à savoir la biréfringence optique. La dégradation de la qualité de l'ajustement quand f_{nem} s'écarte de la valeur $1/2$ est vérifiée avec toutes les constantes élastiques. Si l'on considère les ajustements faits avec les neuf constantes élastiques des trois substances publiées, ce qui correspond au total à une vingtaine de courbes $K_i(T)$, on peut considérer que d'un point de vue statistique, la valeur $1/2$ pour l'exposant f_{nem} est sinon établie, du moins très probable, et des valeurs

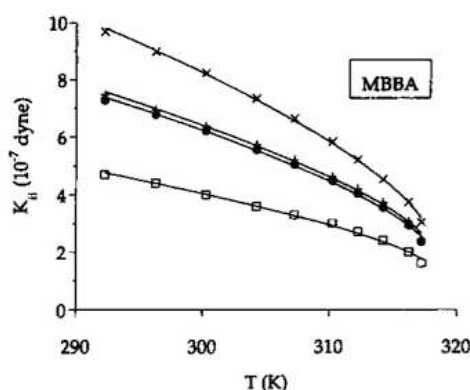


Fig. 1. — Constantes élastiques de MBBA en fonction de la température. Les points sont les données de [3b], et les courbes correspondent au meilleur ajustement théorique à deux paramètres libres $K_{i,0}$ et N , dont les valeurs sont, de haut en bas : $K_{3,0} = 34,0 \pm 0,3$, $K_{1,0} = 26,0 \pm 0,2$, $K_{av,0} = 25,5 \pm 0,2$, $K_{2,0} = 16,2 \pm 0,2$ (unités 10^{-7} dyne) et $N = 27 \pm 11$, 5 ± 3 , 8 ± 4 , 2 ± 1 (unités 10^5).

hors de l'intervalle 0,4–0,6 extrêmement improbables. Ce résultat, on va le voir est confirmé avec toutes les autres données expérimentales qui seront analysées.

Si tous ces résultats sont très satisfaisants, ils ne concernent que la dépendance en température, pas les valeurs absolues. On a suggéré dans (I) que la température de transition T_{NI} , le vecteur d'onde q_c et la constante $K_{av,0}$ sont reliées par une relation fondamentale, dont l'expérience montre, on va le voir, qu'elle s'écrit :

$$T_{NI} = \frac{K_{av,0}}{2k_B q_c}. \quad (4)$$

Imposer une relation sur les valeurs absolues est une condition autrement plus sévère pour une théorie que d'imposer une loi de variation, quand ces valeurs absolues sont mesurables indépendamment les unes des autres avec une grande précision (10^{-3} pour q_c et T_{NI}). Malgré tout, on va voir que cette loi est effectivement vérifiée à la précision des données expérimentales pour les trois substances.

La prise de conscience qu'une telle relation devait exister, a été le résultat d'un long travail de réflexion. Qu'une telle relation existe est un fait remarquable, mais qu'elle ait la forme simple ci-dessus l'est tout autant. Comme on l'a dit dans (I), il s'avère cependant que, comme on va le voir, cette condition n'est vérifiée que si on considère que l'objet uniaxe de la théorie est non pas une molécule (qui n'a en général aucune symétrie), mais un groupement de n_b molécules, avec n_b égal au nombre de molécules dans la cellule unité du cristal qui existe au-dessous de la phase nématique. Cet aspect est absolument fondamental pour la théorie, en ce sens que la phase nématique (et donc la phase liquide) doit être considérée comme l'"enchevêtrement" d'objets formés de n_b molécules, tels que la symétrie de translation (cette symétrie est fondamentalement associée au concept de cellule

unité) qui existe dans le cristal soit en gros conservée, ces objets étant couplés *via* les modes visco-élastiques. Pour tester la relation (4), le seul calcul à faire précisément est celui de q_c à la température de transition. Celui-ci est donné par la relation (55) de (I), reproduite ci-dessous :

$$q_c^3 = 6\pi^2 \frac{\rho(T)N_a}{Mn_b} \quad (5)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire et $\rho(T)$ la densité. Cette température est définie de façon rigoureuse, comme la température à laquelle, en chauffant à partir de la phase nématique, apparaît la première goutte de phase isotrope (ce qui n'est pas la même chose que l'obtention de la première goutte nématique en partant de la phase isotrope, à cause de l'existence, semble-t-il inévitable (tout au moins dans une expérience faite sur Terre), d'une petite zone biphasique nématique plus isotrope sur un intervalle de température fini (typiquement 0,2 K). Cette biphasie stable est probablement associée à la discontinuité de densité à la transition.

Des mesures très précises de densité ont été faites sur les trois substances mentionnées et sont publiées dans [4], [5] et [3b, 6] pour 5CB, PAA et MBBA, respectivement (voir en particulier [6] où une étude très précise de la biphasie est faite). À partir de ces données, on peut calculer (précision 0,1 %) la valeur de $\rho(T_{NI})$ ainsi définie. On obtient 1,011, 1,027 et 1,148 g/cm³, pour 5CB, MBBA et PAA, respectivement. Le nombre n_b est le nombre de molécules dans la cellule unité du cristal qui existe en dessous de la phase nématique. La cristallographie de 5CB solide n'est pas connue, contrairement à ses analogues à chaîne plus courte (propyl) 3CB [7a] et (butyl) 4CB [7b], qui contiennent quatre molécules par maille. On admettra naturellement la même valeur pour 5CB. Pour PAA, la cristallographie est bien connue [8] et on a $n_b = 4$. Pour MBBA, la cristallographie est connue seulement depuis peu de temps [9], et on a $n_b = 6$. Avec ces valeurs et les valeurs de la densité, on déduit les trois valeurs de q_c à la température T_{NI0} : $q_c = 3,29$, $2,84$ et $3,41 \times 10^7$ cm⁻¹ pour 5CB, MBBA et PAA respectivement, le dernier chiffre sur ces valeurs étant largement significatif.

À l'aide de (4), on peut donc en déduire les valeurs de K_{av}^0 pour nos trois nématiques, et donc calculer *a priori* à l'aide des relations (1-3), les valeurs numériques de la constante élastique moyenne macroscopique K_{av} . Les figures 2a,b,c montrent le résultat de ce calcul, en fixant N à 1×10^6 , ce qui correspond à un volume de ~ 10 mm³ typique dans des expériences de transition de Frédricks (la valeur exacte à un facteur 2 près importe peu). Les valeurs de T_{NI} ont été fixées à deux valeurs extrêmes plausibles, suivant la pureté du produit utilisé. Sur les mêmes figures sont aussi rapportées les valeurs expérimentales reconstituées à partir des valeurs publiées dans les références mentionnées, en prenant la moyenne arithmétique des trois constantes élastiques.

La qualité des résultats, qualité qui est d'une autre nature que celle illustrée par la figure 1, puisqu'ici, c'est un calcul et non un ajustement à l'aide de paramètres libres, est, on en conviendra, remarquable, même s'il semble y avoir sur la figure, un léger écart. Les barres d'erreur montrées sur les données expérimentales

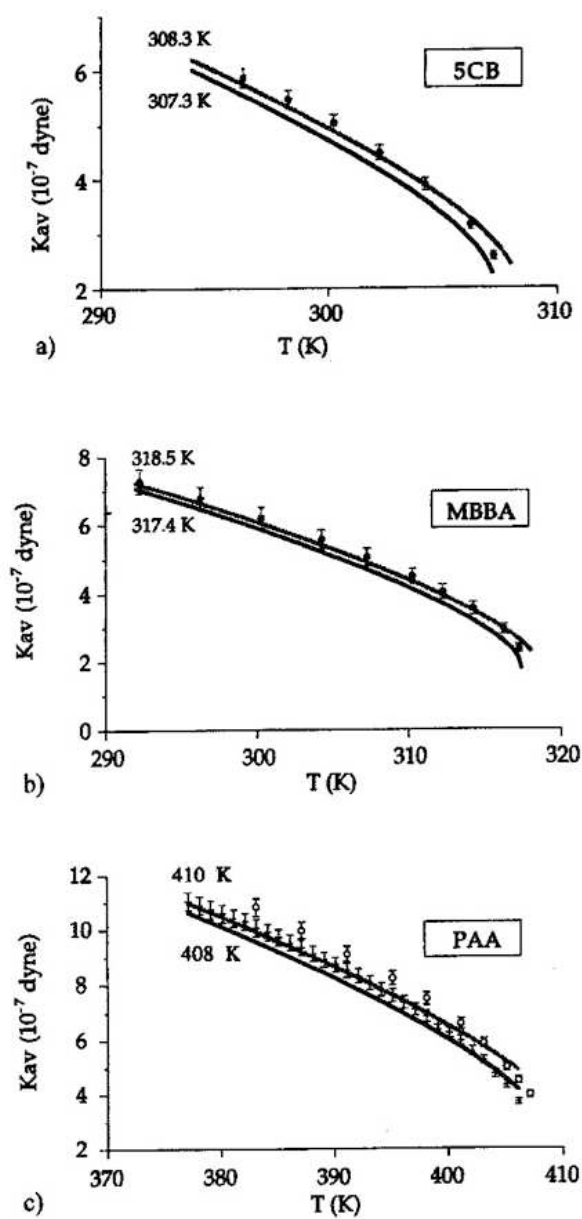


Fig. 2. — Constante élastique moyenne. Les points sont expérimentaux extraits de [2a] (5CB), [3b] (MBBA) et [3a,b] (PAA). Les courbes sont la prédiction théorique en supposant que la relation (4) est exacte, N égal à 10^6 , et T_{N1} fixée aux valeurs indiquées.

correspondent à l'incertitude systématique ($\pm 3\%$) sur la valeur de l'anisotropie de susceptibilité magnétique, dont on a vu que la connaissance est indispensable pour obtenir la valeur numérique des constantes élastiques à partir des résultats bruts d'une expérience de transition de Frédricks. On montre sur un exemple dans l'annexe B qu'il existe d'autres sources d'erreurs systématiques tout aussi importantes dans ce type d'expérience, qui font que l'accord entre théorie et expérience est bien dans l'erreur expérimentale.

On peut remarquer que si l'on n'avait pas pris en compte le facteur n_b (qui joue à la puissance $1/3$), on aurait trouvé des valeurs de constantes élastiques bien trop faibles. Par exemple pour MBBA, celles-ci auraient été $6^{1/3} = 1,82$ plus faibles, ce qui aurait mis la courbe théorique en gros deux fois plus bas sur la figure 2b. Pour dire cela de façon plus spectaculaire, avec $n_b = 1$ et les valeurs expérimentales des constantes élastiques, la relation (4) imposerait que la température de transition de MBBA soit $318/1,82 = 175$ K, ce qui n'a rien à voir avec la réalité. Même chose avec PAA et 5CB.

On peut remarquer que ce résultat constitue une prédiction pour 5CB puisque, la cristallographie du 5CB solide n'étant, à notre connaissance, pas connue à ce jour, si la théorie est auto-consistante, le solide doit contenir quatre molécules par maille cristalline.

De l'analyse qui vient d'être faite, il résulte que s'il s'avère que le même type de résultat est trouvé avec d'autres nématiques (tous les autres ?), cela signifie que la relation (4) est, en fait, une loi physique nouvelle applicable aux substances nématiques. Cette loi permet de prédire la valeur absolue (et donc la dépendance en température) de la constante élastique moyenne (et peut-être de celle de toutes les constantes élastiques, dans une théorie plus élaborée) pour un échantillon de taille (et probablement aussi de forme, dans la même théorie plus élaborée) donnée, à partir de la connaissance de la densité, de la cristallographie en phase solide (on insiste : ce point est fondamental puisque le paramètre n_b l'est), et de la température de transition. On peut inversement prédire la température de transition si l'on connaît les autres quantités.

Puisque la même loi en température apparaît être valide pour les trois constantes élastiques, il est probable que la même relation (4) s'applique dans la théorie plus élaborée, ce qui permet de déterminer le vecteur d'onde de coupure q_{ci} pour chacun des trois modes purs i , à l'aide de la relation :

$$\frac{K_{i0}}{q_{ci}} = \frac{K_{av,0}}{q_c} \quad i = 1, 2, 3 \quad (6)$$

avec, comme implication, que le vecteur d'onde de coupure q_c (calculé, rappelons le, en supposant l'isotropie de l'espace des vecteurs d'onde des modes élastiques (I)), est la moyenne arithmétique des trois q_{ci} . Bien sûr, cette relation (6) reste à tester dans la théorie plus élaborée, par la détermination indépendante des q_{ci} (si cela est possible de quelque façon).

Pour conclure cette première analyse concernant les constantes élastiques, peut-être la plus importante de la théorie, on peut affirmer que la dépendance en température des constantes élastiques pour les trois nématiques est compatible avec le

type de loi proposé (Éqs. (1-3)), avec la valeur $f_{nem} = 1/2$ et, simultanément, la relation $k_B T_{NI} = K_{av,0}/2q_c$. Cette relation étant pratiquement indépendante de la théorie (bien qu'ayant été trouvée grâce à elle), elle devra être considérée comme une loi physique nouvelle si elle s'avère générale.

Pour la suite, puisque l'on n'analysera que des données concernant les mêmes substances, on supposera systématiquement que la relation (4) est exacte. Les tests positifs qui vont suivre constitueront, si nécessaire, des arguments supplémentaires, indirects certes, en faveur de sa validité.

3. Viscosité

Un second test important du modèle peut être fait en étudiant l'évolution en température des viscosités rotationnelles η . La théorie prédit en effet le même comportement en température que pour la constante élastique (tout au moins dans l'approximation à une constante). La relation est, d'après (I) :

$$\eta_N = \frac{\eta_0}{H_N(v)}. \quad (7)$$

Le choix des données à ajuster est un peu délicat. La théorie ignorant totalement les translations, le candidat pour ce test est obligatoirement la viscosité de torsion (twist) γ_1 , qui correspond, en principe, à une rotation du directeur sans écoulement du fluide [1].

Pour 5CB, les meilleures données de la littérature (de moindre qualité relative cependant, que celles des constantes élastiques) semblent être celles de [10b], qui sont reproduites sur la figure 3a. Un ajustement a été fait avec la loi ci-dessus. La figure 3 montre un ajustement satisfaisant avec N fixé à 10^7 . Il est possible de diminuer cette valeur en supposant que T_{NI} est inférieur de quelques dixièmes de degrés à celle donnée dans [10b]. Dans tous les cas, la valeur de la viscosité η_0 est stable à 2 % près. On obtient $\gamma_{1,0}^{5CB} = 4,1 \pm 0,1$ Poise.

Pour PAA, nous avons utilisé les données de [11a]. Ces données sont moins précises que pour 5CB. Le résultat du meilleur ajustement avec N fixé à 10^7 , donne $\gamma_{1,0}^{PAA} = 0,35 \pm 0,1$ Poise (Fig. 3b).

Enfin, pour MBBA, il n'est pas possible de représenter les données expérimentales compilées dans [11b] avec la loi (7), la dépendance en température observée étant bien trop forte dans la phase nématique basse température. Une explication possible de cette situation pourrait tenir au fait que MBBA présente une phase smectique avant cristallisation, et donc la viscosité de torsion pourrait être fortement affectée par les effets prétransitionnels correspondants (la théorie standard prédit en effet que γ_1 diverge en phase smectique). Cet aspect, non contenu dans le formalisme développé dans (I), sera exploré plus en détail ultérieurement dans le cadre de la théorie.

Ce second test de la théorie avec la dépendance en température de la viscosité de torsion, moins sévère qu'avec les constantes élastiques à cause de la qualité relativement moins bonne des données expérimentales, est satisfaisant dans la mesure où

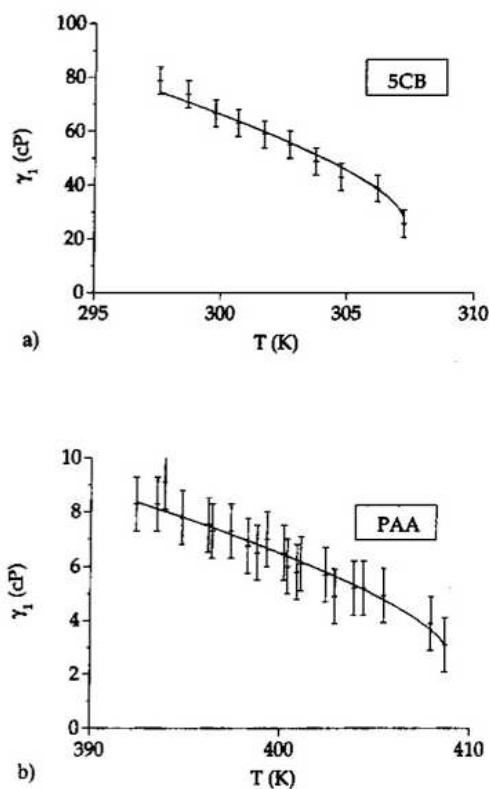


Fig. 3. — Viscosité de torsion γ_1 de 5CB (haut) et de PAA (bas) en fonction de la température. Les points sont les données de [10b] et [11], respectivement. Les courbes sont le meilleur ajustement à un paramètre, N étant fixé à 10^7 . Les valeurs des viscosités caractéristiques correspondantes sont : $\gamma_{1,0}^{5CB} = 4,1$ Poise et $\gamma_{1,0}^{PAA} = 0,35$ Poise. La précision sur ces chiffres est estimée à environ 10 %.

la dépendance en température observée pour 5CB et PAA n'est pas incompatible avec celle prédite par la relation (7). Le problème avec MBBA reste malgré tout ouvert.

4. Propriétés tensorielles

Un troisième test de la théorie peut être fait avec les propriétés tensorielles. Ces propriétés sont essentiellement les anisotropies de l'indice de réfraction optique (biréfringence), de la susceptibilité diamagnétique, de la permittivité électrique, auxquelles s'ajoutent toutes les propriétés RMN. La théorie (I) prédit que si Q_a est l'unique valeur principale de l'un de ces tenseurs (puisque les objets sont uniaxes, ce tenseur (par définition à trace nulle) est cylindrique et l'axe du cylindre est

son unique direction principale), alors, pour un monodomaine nématique, la valeur moyenne de la composante de ce tenseur sur le directeur moyen est donnée par (cf. (I)) :

$$\langle Q_a \rangle = Q_a \exp\left[-\frac{3}{4\pi^2} \frac{T}{T_{NI}} H_N(v)\right]. \quad (8)$$

Cette relation ne peut être comparée à l'évolution en température des quantités expérimentales que si l'on peut supposer que Q_a est constant. Tel n'est pas le cas, en général, puisque les objets sont formés de n_b molécules, et qu'il existe des mouvements moléculaires à caractère biaxial à l'intérieur des objets (la RMN montre en effet que le tenseur d'ordre orientationnel S moléculaire est en général biaxial (cf. (I)). Cependant, si le tenseur Q des molécules est très peu biaxial comme c'est le cas pour les tenseurs "électriques" (indice optique et permittivité), la biaxialité de l'ordre orientationnel sera "invisible" dans l'expérience correspondante et on pourra considérer que Q_a est indépendant de la température. Pour le tenseur d'anisotropie de susceptibilité magnétique moléculaire au contraire, avec des molécules nématiques formées de cycles phényles successifs en position para et orientés en gros dans le même plan, l'axe principal le plus important du tenseur de susceptibilité moléculaire est en gros perpendiculaire à l'axe long moléculaire (et à ce plan moyen), et le moindre caractère biaxial de l'ordre orientationnel moléculaire, lequel dépend toujours de la température, sera reflété par une dépendance en température de Q_a . Il en résulte que, dans ce cas, il se peut que la relation (8) soit "mal vérifiée" pour cette dernière quantité, sans que cela implique que le test de la théorie soit "mauvais". Ce problème de l'influence de la biaxialité des tenseurs moléculaires sur les propriétés orientationnelles tensorielles des nématiques (problème assez "abstrait" car les tenseurs, autres que les scalaires et les vecteurs, sont des objets peu familiers au non-spécialiste) a été étudié par divers auteurs, dont l'un des auteurs du présent article, et le lecteur est référé à, par exemple [12] et [13a,b], pour plus de détails. On n'entrera pas ici dans ces subtilités (les effets mentionnés sont en général petits), et on comparera donc directement (8) aux données expérimentales.

4.1. Birefringence optique

Considérons tout d'abord les données d'indice de réfraction où la biaxialité moléculaire est en principe négligeable [12]. De plus, les mesures d'indice de réfraction sont parmi les plus précises de la physique "macroscopique". En optique et pour un milieu uniaxe, la quantité tensorielle est $\Sigma_n = (n_e^2 - n_o^2)/(n_{av}^2 - 1)$, où n_e , n_o et $n_{av} = (n_e + 2n_o)/3$, sont les indices optiques extraordinaire, ordinaire et moyen (les indices e et o réfèrent aux directions du directeur moyen, et perpendiculaire au directeur moyen, respectivement). On a reconstitué cette quantité à partir des données publiées [12], [12] et [14a,b] pour 5CB, PAA et MBBA respectivement. On se limitera ici aux données correspondant à la longueur d'onde la plus utilisée dans ce domaine, celle du laser He-Ne à 6328 Å (les valeurs numériques des indices optiques dépendent en effet de la longueur d'onde).

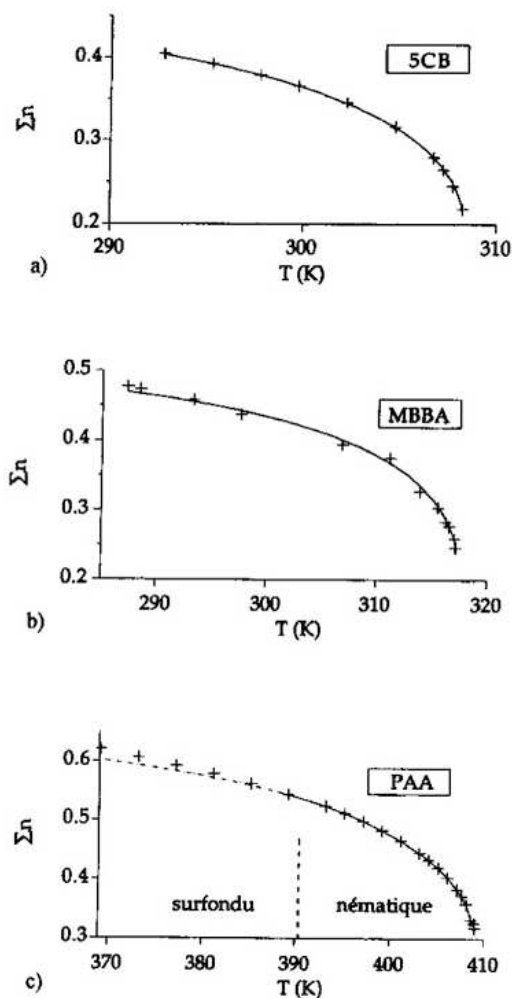


Fig. 4. — Biréfringence optique à la longueur d'onde 6328 Å. Les points sont les valeurs expérimentales calculées à partir des valeurs d'indice de [12] (5CB), [14b] (MBBA) et [12] (PAA). Les courbes sont les meilleurs ajustements théoriques à un paramètre, N étant fixé à $1,2 \times 10^6$. Les valeurs de Σ_0 sont $0,553 \pm 0,002$ (5CB), $0,585 \pm 0,01$ (MBBA) et $0,749 \pm 0,002$ (PAA).

Les figures 4a, b, c reproduisent ces données ainsi que les meilleurs ajustements par la relation (8) en prenant $Q_a = \Sigma_0$ comme unique paramètre ajustable (Σ_0 est un facteur d'échelle plutôt qu'un vrai paramètre, puisque sa valeur n'influe pas sur la forme de la courbe). La valeur exacte de T_{NI} a été réajustée dans un intervalle de 0,2 K par rapport à la valeur nominale donnée par les auteurs. Celle-ci ne peut en effet pas être considérée comme "absolument exacte", ne serait-ce qu'à cause de la

biphase mentionnée plus haut. Dans tous les cas, le meilleur ajustement est obtenu dans cet intervalle. La valeur de N a été fixée à $1,2 \times 10^6$, qui correspond à un volume typique de quelques mm^3 (la valeur exacte n'a guère d'importance). On a aussi pris en compte la variation de q_c avec la densité ρ , cette dernière étant connue avec une grande précision pour les trois substances. La valeur de q_c peut donc être calculée exactement à l'aide de (5) à chaque température. Cet effet est certes faible car ρ varie très peu en valeur absolue, mais pas totalement négligeable quand les données sont très précises, comme dans le cas de 5CB. On observe dans tous les cas un accord extrêmement bon. Les valeurs correspondant aux meilleurs ajustements sont $\Sigma_0^{5CB} = 0,553 \pm 0,002$, $\Sigma_0^{MBBA} = 0,58 \pm 0,01$ et $\Sigma_0^{PAA} = 0,749 \pm 0,002$ (pour PAA, on a limité l'ajustement à la phase nématique normale (on a exclu la zone correspondant au solide surfondu)). En fait, comme pour les constantes élastiques, N peut varier d'un facteur 2 ou 3 autour de la valeur indiquée, sans changer la qualité de l'ajustement de façon significative, l'incertitude sur les valeurs de Σ_0 étant ramenée à $\sim 1\%$. Cela signifie par conséquent que cette dernière quantité est déterminée par le modèle à cette précision. On remarque aussi une qualité d'ajustement relativement bien meilleure qu'avec les constantes élastiques, et ce malgré des valeurs expérimentales bien plus précises qui imposent des conditions plus sévères à la théorie. Ici encore, toute tentative de changer la valeur de l'exposant f_{nem} autour de $1/2$ détériore rapidement la qualité de l'ajustement. Ceci est détaillé dans l'annexe A.

4.2. Permittivité électrique

Nous avons ensuite considéré les données pour la permittivité électrique. La recherche bibliographique (non exhaustive) que nous avons faite nous a permis de trouver des données pour 5CB [15]. Celles-ci sont reproduites sur la figure 5, ainsi que le meilleur ajustement par la même expression que précédemment. Le meilleur ajustement à deux paramètres est obtenu pour $\epsilon_0^{5CB} = 19,84 \pm 0,04$ et $N \approx 2,4 \times 10^6$ (correspondant à $\sim 0,1 \text{ cm}^3$). On note un très bon ajustement comme précédemment, ainsi qu'une valeur plus grande pour l'indice N que pour les expériences d'optique, ce qui est compatible avec le fait que les volumes d'échantillons dans ce type d'expérience sont plus gros qu'en optique (malgré tout ceci n'est pas un argument fort car la dépendance en N est faible).

4.3. Susceptibilité magnétique

Nous avons enfin considéré les données de susceptibilité magnétique. Là, contrairement à la permittivité électrique, les résultats expérimentaux publiés sont relativement nombreux. Nous avons compilé un certain nombre de données de la littérature pour nos trois nématiques. Par rapport aux expériences d'optique, les expériences sont ici faites avec des échantillons plus gros (N plus grand), et surtout, en présence d'un champ magnétique, qui, en principe, "fabrique" le monodomaine sur lequel la mesure est faite. On a discuté dans (I) l'importance des surfaces en phase nématique pour obtenir des bons monodomains. Le critère opérationnel pour juger

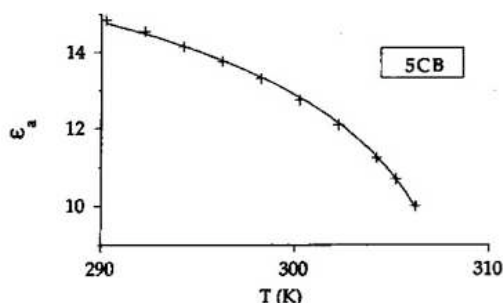


Fig. 5. — Anisotropie de permittivité électrique de 5CB. Les données sont extraites de [15]. La courbe est le meilleur ajustement à deux paramètres dont les valeurs sont : $\epsilon_{a0}^{5CB} = 19,84 \pm 0,04$ et $N = (2,4 \pm 0,4) \times 10^6$.

de la qualité d'un monodomaine est que la valeur de la susceptibilité mesurée soit pratiquement indépendante du champ appliqué (typiquement 0,2 à 2 T). En effet, même un champ de 2 T, s'il agissait seul, serait insuffisant pour obtenir des bons monodomaines (*cf.* (I)). Ces effets de parois dépendant de la nature exacte des parois, et les parois étant *a priori* différentes d'une expérience à l'autre, on peut peut-être voir là une cause de la dispersion des résultats d'un auteur à l'autre, l'effet de volume étant très faible (voir ci-dessous).

Selon ce raisonnement, la valeur de la susceptibilité caractéristique χ_{a0} la plus "exacte" sera donc celle déduite de l'ajustement de données correspondant aux valeurs numériques les plus élevées (monodomaines en principe les plus "parfaits").

Un dernier point concernant les unités. Les valeurs publiées sont données dans des systèmes d'unités variés, par unité de masse, et que nous avons multipliées par la densité pour obtenir des valeurs par unité de volume, plus proche des concepts théoriques. Ces quantités sans dimension ont été exprimées en cm^3/cm^3 dans le système c.g.s, pour les différencier de celles, exprimées en m^3/m^3 qui, dans le système SI "rationalisé", correspondent à des valeurs numériques qui sont $4\pi \approx 12,57$ fois plus élevées (voir un ouvrage quelconque sur les systèmes d'unités en physique, pour plus de détails).

Ces préliminaires étant posés, on peut analyser successivement les données pour nos trois nématiques.

4.4. 5CB

Pour 5CB, on a considéré les données de [3b,12,15,17]. Celles-ci sont représentées sur la figure 6a, ainsi que les meilleurs ajustements à un paramètre (ici χ_{a0}) comme précédemment. Les valeurs de N ont été estimées à partir de l'ordre de grandeur de la masse utilisée par les différents auteurs (la valeur exacte est rarement donnée). Ces valeurs de N ont été fixées à 4,3, 4,8, 4,8 et $3,0 \times 10^6$, correspondant à des masses de $\sim 0,6, 0,8, 0,8$ et $0,2$ g de produit utilisées dans les expériences décrites

dans les quatre références ci-dessus, respectivement. On observe que les résultats sont différents d'un auteur à l'autre. Ceux de [3b] donnent des valeurs nettement inférieures aux autres (peut-être dû à un "mauvais" monodomaine). Cependant, on peut considérer que toutes ces valeurs sont "identiques" si l'on admet une erreur systématique sur les valeurs absolues de ~ 2 à 3% . On observe que la loi théorique est bien moins bien vérifiée que pour la biréfringence ou la permittivité, effet que l'on pourrait attribuer à la biaxialité moléculaire. De l'ensemble de ces données, on peut dire que la valeur de χ_{a0} pour 5CB est $\chi_{a0}^{5CB} = (17,6 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Cette valeur n'a bien sûr de sens précis que dans le cadre de la théorie puisqu'elle correspond à une valeur extrapolée au zéro absolu à partir de données expérimentales obtenues dans un intervalle de température relativement faible (la zone nématique), située très loin de 0 K. Il est clair que cette valeur extrapolée peut dépendre fortement du type de loi utilisé.

4.5. MBBA

Pour MBBA, on a utilisé les cinq ensembles de données publiées dans [18–22], que l'on a représentés sur la figure 6b avec les meilleurs ajustements. On a fait le même genre d'analyse qu'avec 5CB. Les valeurs de N utilisées sont ici 3,53, 21,1, 3,53, 3,53 et $3,75 \times 10^6$, correspondant à des masses d'échantillons de 0,5, 110, 0,5, 0,5 et 0,6 g, respectivement. On obtient des résultats comparables qu'avec 5CB, avec cette fois l'évidence que c'est dans l'expérience de [18] que l'alignement macroscopique est "mauvais". Ces données seront donc ignorées. On déduit $\chi_{a0}^{MBBA} = (17,2 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de cette analyse.

4.6. PAA

Pour PAA, les données de la littérature sont en général assez anciennes, et visiblement, souvent "polluées" par des artifices. Nous n'avons donc considéré que les données les plus récentes publiées dans [3b] que nous avons analysées comme précédemment. Ces données sont présentées sur la figure 6c, ainsi que le meilleur ajustement avec $N = 4,37 \times 10^6$, correspondant à une masse d'échantillon de $\sim 0,6$ g. La valeur trouvée pour χ_{a0} est ici : $\chi_{a0}^{PAA} = (21,3 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Cette valeur est plus élevée que les deux précédentes, compatible avec le fait que contrairement aux deux autres, la molécule de PAA n'a pas à proprement parler de chaîne aliphatique (seulement deux groupes méthoxy terminaux).

5. Conclusion partielle

À ce point, il convient de commenter les résultats précédents. Ces résultats montrent en accord remarquable avec la théorie. Non seulement, cette théorie permet de rendre compte simplement et précisément des données expérimentales dans la phase nématique, mais de plus, elle a permis de découvrir une loi (empirique) nouvelle très simple reliant la constante élastique moyenne, la température de transition, la

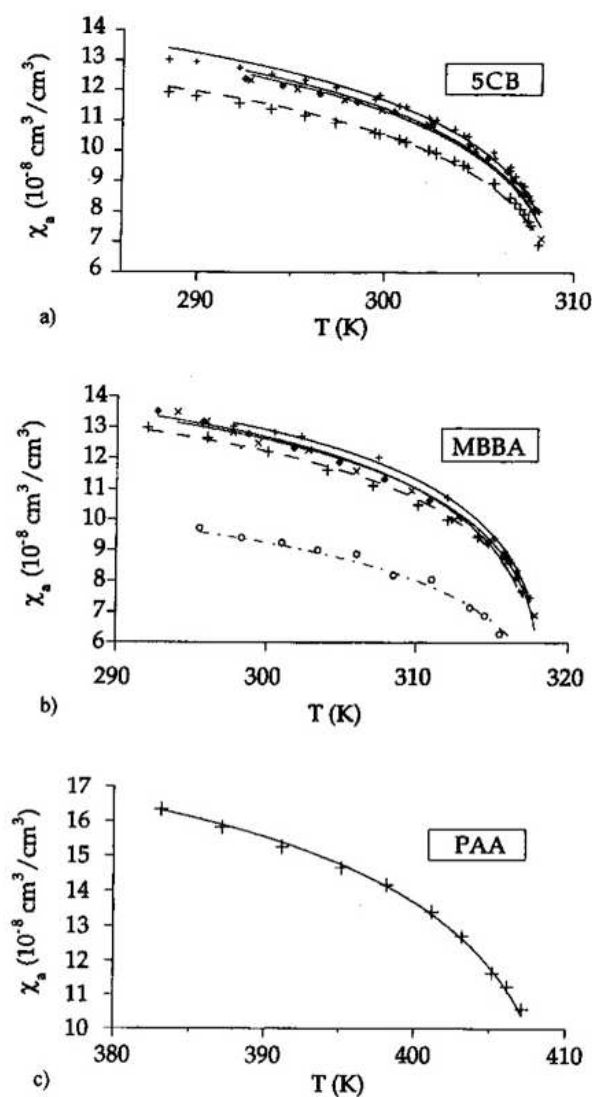


Fig. 6. — Anisotropie de susceptibilité magnétique. Les points sont les valeurs expérimentales (de haut en bas, dans l'ordre) de [12, 15, 17, 22] (5CB), [21, 20, 19, 3b, 18] (MBBA) et [3b] (PAA). Les courbes sont les meilleurs ajustements à un paramètre (voir texte pour les résultats détaillés).

densité et la structure cristallographique du solide. Il conviendrait de la tester sur de très nombreux nématiques pour voir si elle peut prendre le statut de loi générale.

En ce qui concerne les seuls aspects qui ont été analysés, l'avantage de la présente théorie réside dans sa grande unité interne, et son nombre très réduit de paramètres

ajustables, qui ont tous une signification physique précise et peuvent tous être mesurés indépendamment.

On peut discuter de certains avantages de cette description sur la description standard. Considérons par exemple l'évolution avec la température "du paramètre d'ordre", qu'il faut, dans la théorie standard, identifier à l'une quelconque des propriétés tensorielles mentionnées. Dans la littérature, les données expérimentales sont généralement représentées par une loi empirique à trois paramètres ajustables A, δ, β de la forme $A[1 - (T_{N1} + \delta)/T]^\beta$, qui n'a, semble-t-il, d'autre justification que le fait qu'elle permet de représenter très précisément ces données. En effet, cette loi ne correspond pas à une loi physique puisque aucune logique évidente n'est trouvée dans les valeurs numériques des paramètres, en particulier pour l'écart δ et surtout l'exposant β , qui varient de façon quasi-erratique d'un nématique (et parfois d'un auteur) à l'autre. Il suffit pour s'en convaincre de consulter les diverses références citées plus haut où sont décrites les données expérimentales, ainsi que [12, 21]. La présente théorie permet de donner une "explication" à cet état de choses, et de ce point de vue, elle constitue un progrès. Il en est de même pour les constantes élastiques ou les viscosités, où dans la théorie standard, on est obligé de séparer tout à fait arbitrairement la phase nématique en deux régions, l'une loin de la transition où la description "champ moyen" est suffisante, et une région proche de la transition où les "fluctuations" deviennent importantes. Ici toute la phase nématique est décrite de la même façon, ce qui, on en conviendra, est aussi un progrès important.

Malgré tout, bien qu'importants, ces résultats seuls ne seraient peut-être pas suffisants pour justifier un changement de description, si la présente théorie ne permettait ce que la théorie standard ne permet pas, à savoir de décrire des phénomènes continûment à travers la transition. C'est ce que nous allons montrer ci-dessous en analysant des données d'effets de champ magnétique (appelés "effet Cotton-Mouton" pour la phase isotrope, et "réduction des fluctuations" pour la phase nématique), des données de chaleur spécifique et de chaleur de transition ainsi des données thermodynamiques associés à des effets de pression et de champ sur la température de transition. Le dernier aspect important, à savoir les effets de diffusion de la lumière, dont les formules fondamentales en termes de la présente théorie ne sont pas données dans l'article (I), sera traité dans un article ultérieur.

6. Effets de champs magnétiques intenses

6.1. Effet magnéto-optique induit en phase isotrope-effet Cotton-Mouton

Un nombre important de données expérimentales concernant cet effet de champ est publié dans la littérature. Une difficulté importante pour leur exploitation dans le présent contexte est de transformer ces données en quantités pertinentes pour la théorie. En gros, une expérience "Cotton-Mouton" consiste à placer un échantillon de volume macroscopique dans un champ magnétique statique intense H ,

et à mesurer la biréfringence optique Δn (différence entre les indices optiques parallèle et perpendiculaire au champ), en fonction de l'intensité du champ et de la température. Ces effets sont très faibles et nécessitent donc des champs intenses. Les mesures sont souvent faites en fixant la température et en faisant un balayage en champ. On observe en général (mais pas toujours), que la biréfringence varie comme H^2 . Dans ce cas, la quantité $\Delta n/H^2$ est, à une constante multiplicative près (qui dépend de conventions), définie comme la constante de Cotton-Mouton à la température considérée. La littérature donne en général la valeur de cette constante en fonction de la température, sous forme de courbe ou de tableau.

La présente théorie prédit l'évolution de quantités tensorielles. Pour l'optique, la quantité pertinente est Σ_n définie précédemment, qu'il s'agit donc de reconstituer à partir des données publiées. Pour cela, il faut connaître la constante multiplicative qui diffère suivant les auteurs, et retrouver les valeurs originales de Δn en fonction du champ et de la température de l'expérience décrite. Ceci n'est souvent pas facile pour la précision requise, la littérature étant, comme pour les données analysées précédemment, avare en détails expérimentaux, jugés classiquement peu importants (mais qui s'avèrent fondamentaux pour la présente théorie). Il faut ensuite connaître l'indice moyen n_{av} en phase isotrope en fonction de la température. On peut la calculer éventuellement à partir de la valeur à une température et de la connaissance de la densité, en écrivant que $n_{av} - 1$ est proportionnel à la densité, et calculer la quantité Σ_n par la relation $(2n_{av}\Delta n)/(n_{av}^2 - 1)$ (cette approximation est légitime puisque $\Delta n \ll n_{av}$).

D'après la théorie, à température suffisamment élevée dans la phase isotrope, Σ_n est donné par la relation (46a) de (I) :

$$\Sigma_n = \Sigma_0 S_{2H}^M \quad (9)$$

où Σ_0 est la valeur déterminée par l'analyse des données de biréfringence sur monodomaine en phase nématique, et le paramètre d'ordre S_{2H}^M est le paramètre d'ordre macroscopique, dont l'expression détaillée est donnée par la relation (41) de (I). Pour l'analyse des données d'effet Cotton-Mouton, la relation approchée (42a) de (I) est largement suffisante, et sera systématiquement utilisée dans les calculs numériques. Les explications et les différentes formules ne seront pas reproduites ici par souci d'économie, et le lecteur est référé à (I) pour les détails.

Le point important ici n'est pas l'aspect mathématique, mais de bien préciser la nature et le nombre de paramètres impliqués dans la description de cet effet. Ces paramètres sont (i) Σ_0 et χ_{a0} , qui ont été déduits des mesures en phase nématique, et dont les valeurs les plus probables pour MBBA sont, on l'a vu plus haut, 0,59 et $17,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, respectivement (ii) l'indice N qui représente la "taille" de l'échantillon (celui-ci est en principe déterminé par les conditions expérimentales, sinon connu avec précision) (iii) le champ effectif de paroi $H_{l,p}^0$ (dont l'influence est, on le verra, assez faible en champ appliqué fort, et à haute température et (iv) les deux exposants f_{iso} (celui qui intervient dans l'exposant v : on a vu plus haut que f_{nem} vaut 1/2) et f_{iso}^{coh} (la théorie standard suggère que f_{nem}^{coh} vaut 1/2 en phase nématique). Puisque ces deux exposants sont en principe universels, il suffit de déterminer leurs valeurs une fois pour toutes pour être en mesure de

prédire l'amplitude et la variation en température de l'effet Cotton-Mouton pour tout nématique, sans paramètre ajustable autre que le champ de paroi, puisque les trois premiers nommés peuvent être connus indépendamment très précisément (en principe). Puisque la dépendance en N est maintenant beaucoup plus importante qu'en phase nématique, il convenait de considérer des échantillons pour lesquels plusieurs expériences indépendantes avaient été faites, et donc qui devraient donner, d'après la théorie standard, des résultats identiques. Il se trouve que plusieurs séries de données expérimentales existent pour MBBA, et nous sommes limités à cette substance, les autres substances donnant des résultats analogues.

Nous avons donc considéré les données de "constante de Cotton-Mouton" (définies comme la biréfringence induite divisée par le carré du champ magnétique) de MBBA publiées dans [23-26]. Pour l'analyse des données de [23-25], nous avons bénéficié de la collaboration de B. Malraison, qui a participé à de nombreuses expériences de ce type, en compagnie des auteurs des publications, et qui nous a fourni de précieuses informations complémentaires non publiées. Le premier point est que le volume d'échantillon utilisé est assez grand (entre 1 et 3 cm³), ce qui permet d'avoir une valeur relativement précise de l'indice N . Pour dans cet intervalle, on peut calculer que N vaut $(5,6 \pm 1,2) \times 10^6$ pour MBBA.

Le deuxième point est que l'examen détaillé de données expérimentales brutes (non publiées, mais mises à notre disposition par B. Malraison) montrent que la biréfringence n'est pas très exactement proportionnelle au carré du champ H , surtout aux champs faibles et près de la transition, mais croît légèrement plus vite. Ceci est compatible avec l'idée que la variation est en $(H + H')^2$, où H' est un (petit) champ qui diminue quand la température augmente (cet effet de non-proportionnalité à H^2 disparaît à haute température). Dans le cadre de la théorie, ce champ H' peut être identifié au champ de paroi $H_{1,p}$ introduit dans (I).

La figure 7 représente la valeur de Σ_n donnée par (9), en fonction de H^2 entre 0 et 12 Tesla, calculé avec la valeur des deux exposants f_{iso} et f_{iso}^{coh} fixés à 1/4, $\chi_{a0} = 17,2 \times 10^{-8}$ cm³/cm³ et $\Sigma_0 = 0,59$ (valeurs déterminées plus haut), $N = 5,6 \times 10^6$ et $H_{1,p}^0 = 0,04$ T (400 Gauss), pour différentes températures s'étendant sur ~ 8 K au delà de la transition dans la phase isotrope. On trouve un comportement tout à fait comparable à ce qui est observé expérimentalement dans des expériences du type de celles décrites dans [22, 23], l'effet de non-linéarité à bas champ calculé ici étant légèrement plus grand que ce qui est observé pour d'autres substances [23b] (les données brutes pour MBBA ne sont plus disponibles). Cet effet de non-linéarité peut être éventuellement réduit en diminuant la valeur de $H_{1,p}^0$ (par exemple à 300 Gauss).

Nous avons ensuite reconstitué les valeurs numériques de la biréfringence induite Σ_n pour un champ de 10 T, soit à partir de la pente des courbes de la figure 7, soit à partir de la relation (9). On a obtenu pratiquement les mêmes valeurs à mieux que 1 %, ce qui signifie que le champ de paroi joue très peu sur la valeur numérique de la biréfringence. La figure 8 montre ces valeurs théoriques, ainsi que les valeurs expérimentales reconstituées à partir des valeurs de la constante de Cotton-Mouton publiées dans les références mentionnées. On observe que les

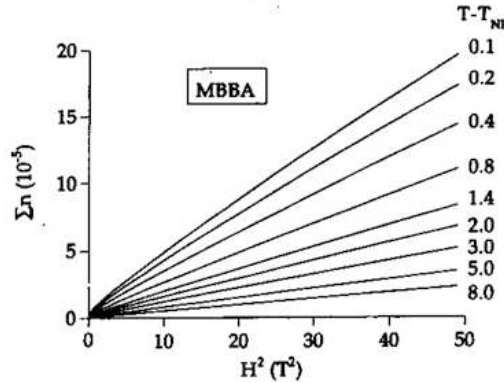


Fig. 7. — Biréfringence induite dans la phase isotrope de MBBA par un champ magnétique intense, en fonction du carré du champ appliqué, prédite par la théorie avec les paramètres suivants : $\Sigma_0 = 0,59$, $\chi_{a0} = 17,1 \times 10^{-8}$ cgs, $H_{l,p}^0 = 0,04$ T, $N = 5,61 \times 10^6$, pour diverses températures réduites. Remarquer la faible courbure négative à bas champ indiquant un effet de paroi favorable.

proches au centre de la courbe, avec des déviations très près de la transition, et à (très) haute température.

Malgré ces déviations, l'accord est étonnamment bon pour ce qui concerne les valeurs absolues, car les valeurs théoriques ont été calculées sans aucun paramètre ajustable (aucun facteur d'échelle), la valeur du champ de paroi influant très peu, on l'a vu. Avec une valeur de N légèrement plus élevée, ou/et un champ de paroi légèrement plus grand, la superposition serait parfaite au centre ($T - T_{NI} \approx 4$ K). Dans l'annexe C, on montre que toute combinaison des valeurs des exposants f_{iso} et f_{iso}^{coh} autre que $1/4$, $1/4$ est totalement exclue.

Ce qui vient d'être dit n'est plus tout à fait vrai avec les données de [26]. Là, les valeurs absolues mesurées sont nettement inférieures à celles rapportées (à la même longueur d'onde) dans les autres références, d'un facteur 2 à 3. Ceci est totalement incompréhensible dans le cadre de la théorie standard, mais pourrait avoir une explication dans le cadre de la présente théorie, en supposant un volume d'échantillon beaucoup plus faible. La courbe théorique passant au point le plus bas des données de [26] montrées sur la figure 8, correspond à $N = 1,21 \times 10^6$, ce qui signifie un échantillon environ cent fois plus petit que précédemment, soit une à quelques dizaines de milligrammes. Cette explication semble improbable parce ce type d'expérience est très délicat et doit se faire avec de gros volumes pour avoir un effet mesurable. Une autre explication est un champ de paroi défavorable (qui produit un alignement perpendiculaire au champ appliqué), ce qui diminue la valeur du champ total effectif "vu" par le système, donc l'importance de l'effet. Le tracé, montré sur la figure 9, que nous avons fait de l'ensemble des données de [26] en fonction de H^2 , analogue à celui de la figure 7, suggère une loi non-linéaire en H^2 , avec une non-linéarité beaucoup plus forte que dans les autres expériences,

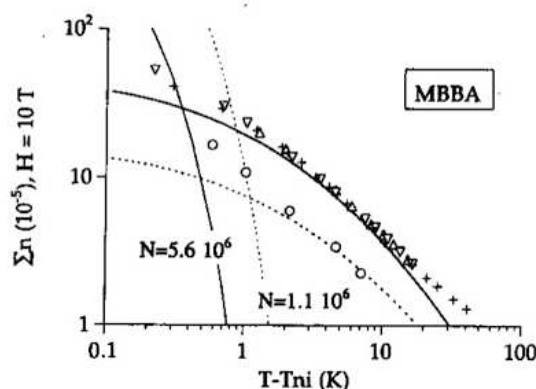


Fig. 8. — Biréfringence induite dans la phase isotrope de MBBA par un champ de 10 T. Les deux types de triangles sont les données de [25], les croix sont celles de [23, 24] et les cercles celles de [26]. Les lignes pleines sont les valeurs théoriques prédites pour $N = 5,61 \times 10^6$ (haut) et $1,21 \times 10^6$ (bas). Les courbes pointillées sont $\Sigma_0 S_{2N}$ calculées avec $N = 5,61 \times 10^6$ (gauche) et $N = 1,21 \times 10^6$ (droite).

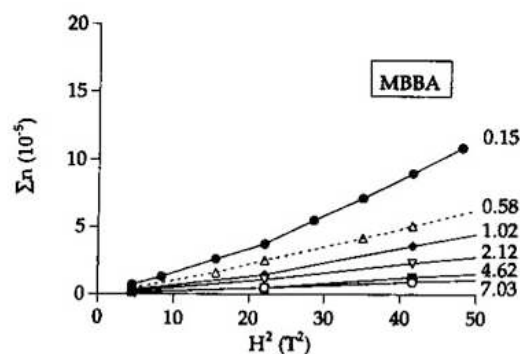


Fig. 9. — Idem figure 6, correspondant aux données de [26], pour les valeurs de température réduites indiquées. Noter que, contrairement à la figure 6, ces données suggèrent une valeur négative de la biréfringence à champ nul (effet de paroi défavorable).

mais de signe opposé. La courbure est positive, et l'extrapolation linéaire à champ nul donne une valeur négative, compatible avec l'hypothèse proposée. Il n'est pas possible de commenter ces données plus en détail en l'absence d'informations supplémentaires. On peut seulement dire que la présente théorie donne quelques pistes pour la compréhension de tels résultats.

Cela étant, on peut maintenant avancer une explication possible à l'observation que les données expérimentales "normales" soient plus élevées très près de la transition que ne le prédit la théorie (Fig. 8). Cette explication peut résider dans le fait que la condition de validité de la relation (9) n'est plus tout à fait remplie, c'est-à-dire que près de la transition, le paramètre d'ordre "naturel" (en l'absence

de champ) S_{2N} n'est plus "aussi négligeable" devant S_{2H} (voir (I) pour détails). Nous avons tracé la valeur de $\Sigma_0 S_{2N}$ (qui représente la biréfringence théorique d'un monodomaine en l'absence de champ appliqué) pour $N = 5,61 \times 10^6$ et $1,21 \times 10^6$, et l'on voit qu'effectivement cette valeur n'est pas totalement négligeable très près de la transition. L'effet s'étend d'autant plus loin dans la phase isotrope que N est petit.

Enfin, nous n'avons pas d'explication à l'observation que, à haute température, les valeurs théoriques sont plus faibles que les valeurs expérimentales (Fig. 8). On peut peut-être invoquer le fait que les valeurs de quantités telles que l'indice optique moyen ou la densité, qui ne sont pas connues expérimentalement, mais qui sont nécessaires pour le calcul théorique, ont été extrapolées linéairement à partir de valeurs à plus basse température, et que cette extrapolation ne soit pas très bonne. Il est également probable que ceci n'est pas toute l'explication.

6.2. "Réduction des fluctuations" par le champ

Pour cet aspect, on se limitera à un test semi-quantitatif puisque, à notre connaissance, il n'existe de données expérimentales publiées sur aucune des trois substances considérées ici, mais existent pour des substances voisines du 5CB à chaîne aliphatique plus longue, le 7CB (heptyl) et le 8CB (octyl) [24b,27]. On présente ici des calculs théoriques quantitatifs pour MBBA, en utilisant tous les résultats obtenus dans les sections précédentes, et on fera une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus sur les deux substances mentionnées.

Rappelons le principe de ce type d'expérience. On considère un monodomaine aligné par des parois, dont l'épaisseur est typiquement 200μ , et de dimension linéaire environ $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Le volume d'échantillon est bien plus faible que dans une expérience Cotton-Mouton, et donc, pour les calculs, la valeur de N est plus faible. Avec le volume mentionné de MBBA, la valeur de N est $1,21 \times 10^6$ ($\sim 10 \text{ mg}$). On utilisera systématiquement cette valeur dans tous les calculs.

Un tel échantillon bien aligné par les parois possède un paramètre d'ordre "naturel" S_{2N} relativement élevé, que l'on peut quantifier par une mesure de la biréfringence optique. Vérifions qu'un champ de paroi effectif avec $H_{1,p}^0 = 0,04 \text{ T}$ est capable de produire un bon alignement macroscopique. Pour cela, il suffit de calculer le champ $H_{1,p} = H_{1,p}^0 N_c$ ainsi que le paramètre A (A est le rapport de l'énergie magnétique à l'énergie thermique), ce qui permet de déduire un paramètre d'ordre macroscopique équivalent $S_{2H,p}$ à l'aide de la relation (41) de (I). Ce paramètre d'ordre permet de caractériser la "perfection" du monodomaine macroscopique (voir (I) pour détails). La figure 10 montre les valeurs théoriques de $H_{1,p}$ pour MBBA, calculées avec $H_{1,p}^0 = 0,04 \text{ T}$ et $N = 1,21 \times 10^6$, et, pour comparaison, avec $N = 5,61 \times 10^6$ en phase isotrope.

On observe que pour la phase nématique, le champ de paroi effectif varie entre 12,5 et 18 T, ce qui correspond à des valeurs de A entre 30 et 1000 (en l'absence de champ extérieur appliqué), soit un paramètre d'ordre macroscopique non inférieur à 0,95. Toute application d'un champ extérieur supplémentaire sera donc peu efficace pour augmenter cet ordre, d'autant moins que le champ de parois est plus grand,

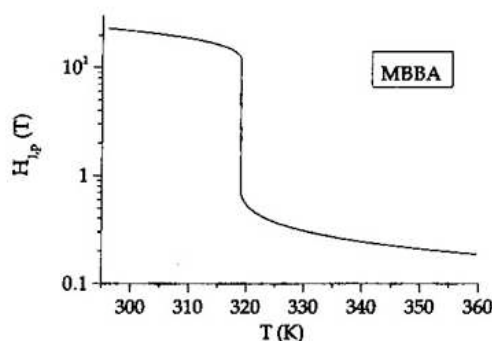


Fig. 10. — Champ de paroi en fonction de la température calculé avec les paramètres de MBBA, $H_{p,1}^0 = 0,04$ T, et $N = 5,61 \times 10^6$ en phase isotrope ($T > 318$ K), et $N = 2,21 \times 10^6$ en phase nématique ($T < 318$ K). Noter la grande discontinuité à la transition, due au changement de la valeur de l'exposant f^{coh} de $1/4$ (isotrope) à $1/2$ (nématique).

donc que la température est basse. Cependant, l'augmentation de cet ordre est mesurable, et on va montrer que l'amplitude et l'évolution en température des effets prédits est totalement compatible avec l'effet expérimental classiquement appelé "réduction des fluctuations" par des champs intenses en phase nématique.

On peut remarquer aussi que, du côté isotrope, le champ de paroi est au plus de 0,7 T (à la transition), soit $A \approx 0,04$ équivalent à un paramètre d'ordre macroscopique de $2A/15 \approx 0,005$, ce qui est très faible. On retrouve le fait que des parois usuelles sont incapables de former un monodomaine isotrope.

Cela étant, on peut facilement calculer l'augmentation de l'ordre macroscopique en phase nématique en supposant que le champ extérieur H est appliqué le long du champ de paroi. Il suffit alors de remplacer $H_{l,p}$ par $H_t = H_{l,p} + H$ dans les formules précédentes (cf. (I)). La figure 11a montre l'évolution de $\Sigma_n = \Sigma_0 S_{2N} S_{2H_t}$ de MBBA prédite par la théorie, en fonction de H entre 0 et 12 T (valeurs typiques de champs intenses utilisées dans ce type d'expérience), pour deux températures ne différant que de 0,1 K au milieu de la phase nématique. Puisque A est maintenant très grand, S_{2H} est calculé ici avec la formule approchée (42b) de (I). Toutes les valeurs numériques des paramètres sont fixées aux valeurs mentionnées ou trouvées dans les analyses précédentes. On observe que la loi n'est pas linéaire en H , bien qu'elle en soit proche, mais présente une courbure négative.

L'examen des rares données brutes de la littérature montre que ce type de courbure est bien observé expérimentalement [23b, 27a,b], mais semble-t-il, soit ignoré, soit attribué à des effets expérimentaux parasites (mauvais alignement optique). Cependant, on voit que l'effet de courbure peut être largement masqué si la température n'est pas maintenue rigoureusement constante lors du balayage en champ, puisque comme le montre la figure 11, une fluctuation de 0,1 K pendant le balayage en champ suffit à détruire cet effet. Cette stabilité de température devient de plus en plus critique à mesure que l'on s'approche de la transition. Pour montrer que

l'amplitude de cet effet est correcte, on a assimilé ces courbes à une droite entre 4 et 12 T, et ainsi obtenu une valeur de pente $\delta\Sigma_n/H$ permettant de caractériser quantitativement l'effet de "réduction des fluctuations". La littérature utilise plutôt la représentation $\delta(\Delta n)/(Hk_B T)$, où $\delta(\Delta n)$ est la variation de la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ du monodomaine due au champ appliqué. Pour faire cette transformation, on a utilisé les données de biréfringence en phase nématique de [14b], qui permettent d'obtenir le rapport $\Sigma_n/\Delta n$, et ainsi de transformer les données $\delta\Sigma_n$ en données $\delta(\Delta n)$ pour toute la phase nématique. La figure 11b montre les résultats théoriques correspondants pour MBBA ainsi que les données expérimentales publiées [23c, 27a] concernant 7CB et 8CB. On voit qu'il existe un parallélisme remarquable entre la courbe théorique pour MBBA et les courbes expérimentales mentionnées. L'amplitude de l'effet prédit est en gros trois fois plus important pour MBBA que celle trouvée expérimentalement pour 7 et 8CB. Ce résultat est compatible avec le fait que l'effet Cotton-Mouton est aussi relativement plus fort avec MBBA [23a,b]. En effet, pour la présente théorie, les effets de part et d'autre de la transition sont fondamentalement de même nature.

6.3. Conclusion

Pour conclure sur cet aspect délicat concernant les effets de champ, on peut dire que la théorie (approchée) de ces effets faite dans (I), basée sur les notions de longueur de cohérence et de champ de parois, permet de rendre compte de façon unifiée de l'essentiel des effets expérimentaux observés de part et d'autre de la transition, et cela, bien que les concepts fondamentaux utilisés soient notablement différents de ceux des théories partielles standards, que le lecteur intéressé trouvera décrites en détail dans les références mentionnées.

Il est clair que les données de la littérature, guidées par l'approche théorique standard, mériteraient d'être réanalysées de façon plus approfondie, de préférence par ceux qui les ont obtenues, dans l'optique de la présente théorie, ou éventuellement les expériences devraient être complétées ou refaites. Malheureusement, ces expériences sont "lourdes" car elles nécessitent des champs intenses, disponibles seulement dans quelques centres spécialisés, dont l'un est situé à Grenoble.

7. Propriétés thermodynamiques : chaleur spécifique et chaleur latente de transition

Le test des prédictions de la théorie pour ce qui concerne la chaleur spécifique est nécessairement moins précis que pour les autres propriétés car l'essentiel de la contribution à cette chaleur provient des mouvements proprement moléculaires (vibrations, librations). Cette contribution est d'autant plus importante que les molécules constituant le système sont grosses et que le nombre n_b est grand. Typiquement, loin de la transition en phase isotrope, la valeur dans tout nématique

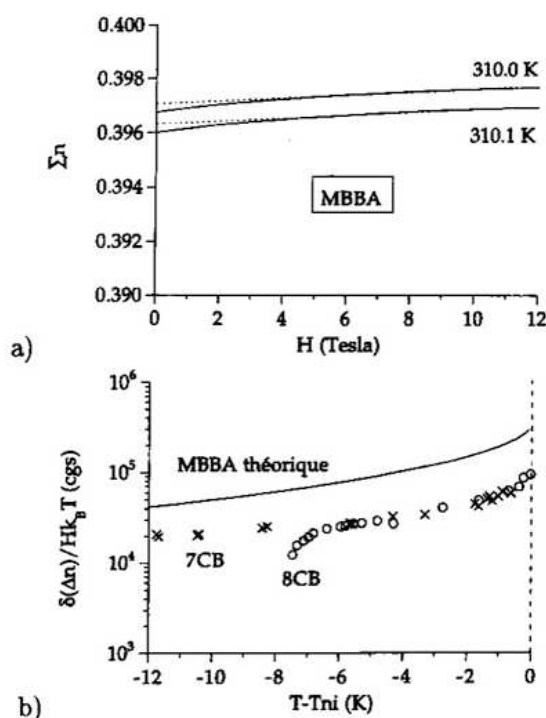


Fig. 11. — a) Évolution de la biréfringence d'un monodomaine de MBBA ($N = 2,21 \times 10^6$) en fonction du champ magnétique appliqué, pour deux températures différant de 0,1 K au milieu de la phase nématique. Noter la courbure négative (et l'analogie frappante avec la figure 2 de [27b]). Les pointillés sont la meilleure droite représentant les points théoriques entre 4 et 12 T. La pente de cette droite quantifie le phénomène appelé classiquement "réduction des fluctuations par les champs intenses". b) Paramètre de "réduction des fluctuations par le champ" en fonction de la température réduite. La courbe continue est la prédiction théorique pour MBBA, calculée à partir des pentes définies dans la figure 11a, comme indiqué dans le texte. Les croix et les cercles sont les données expérimentales pour 7CB et 8CB, extraites de [23b et 27a]. La chute vers -7 K pour 8 CB est un effet prétransitionnel smectique.

usuel est de l'ordre de $500 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, alors que l'on a vu dans (I) que la contribution des modes est R/n_b , de l'ordre de $2 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ si $n_b = 4$, soit moins de 0,5 % de la valeur totale.

Cependant, on a vu aussi que la théorie prédit une divergence de C à la transition, ce qui signifie que, en pratique, très près de la transition, C peut devenir plus grand que la valeur 500 mentionnée. C'est ce que montre l'expérience. Pour tester la théorie, on se concentrera donc autour de la transition, région où, de fait, les données expérimentales sont les plus nombreuses. Nous nous sommes limités aux deux substances PAA et MBBA qui, semble-t-il, correspondent aux données publiées les plus précises.

Avant de commencer l'analyse, il convient de dire que, là encore, un travail exploratoire important a été fait. C'est ici que tous les détails mentionnés précédemment, et qui auraient pu être négligés dans les analyses précédentes, sans nuire à la qualité des résultats de façon significative, deviennent importants. Ces "détails" sont les suivants :

(i) la quantité T_{NI} doit être considérée comme une quantité qui dépend (très peu certes) de la température à travers la densité ρ , selon $\rho^{1/3}$: on doit écrire en toute rigueur $T_{NI}(T)$;

(ii) la "vraie" température de transition T_{NI0} est alors définie comme la température à laquelle, en chauffant à partir de la phase nématique, apparaît la première goutte isotrope. C'est seulement à ce point que l'on a la relation exacte $T_{NI}(T) = T$. D'autre part, avec des échantillons réels, il existe toujours, au moins à pression constante, (et sur Terre), un intervalle de température faible certes (0,2 à 0,3 K), où coexistent une phase nématique et isotrope, dont les proportions varient avec la température. Cette "biphase" semble être associée au saut de densité entre la phase nématique et la phase isotrope (cf. [6] par exemple) ;

(iii) en combinant (i) et (ii), on déduit que la valeur de la quantité $T_{NI}(T)$ qu'il faut utiliser dans toutes les formules théoriques est (cf. (I)) :

$$T_{NI}(T) = T_{NI0} \left(\frac{\rho(T_{NI0})}{\rho(T)} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Cette modification n'entraîne aucun paramètre ajustable supplémentaire puisque les valeurs très précises de la densité ρ pour PAA et MBBA sont connues [5, 6] ;

(iv) enfin les expressions théoriques de la chaleur spécifique données par les relations (52, 53) de (I), doivent être modifiées comme il est indiqué dans (I), pour l'analyse de données à pression constante.

Toutes ces précautions préalables étant prises, on peut voir que la théorie permet de rendre compte des aspects expérimentaux importants.

7.1. PAA

Des données de chaleur spécifique de PAA sont publiées dans plusieurs articles [28–31]. Les mesures les plus précises sont sans conteste les plus récentes [31], et c'est celles-ci que nous allons analyser. Elles concernent la phase nématique et la phase isotrope pures uniquement (il n'y a pas de données dans la "biphase"). Ces données sont reproduites sur la figure 12, ainsi que la courbe théorique calculée à l'aide des relations (52, 53) de (I), en tenant compte de toutes les précautions mentionnées plus haut. La valeur de N choisie est 10^7 , ce qui correspond à un échantillon d'environ 18 g (valeur indiquée dans [28], les autres références ne donnant aucune information à ce sujet). La valeur de n_b pour PAA est 4, comme on l'a vu précédemment.

On observe une analogie très remarquable entre les formes des courbes théorique et expérimentale. Comme on s'y attend, les valeurs absolues sont très différentes,

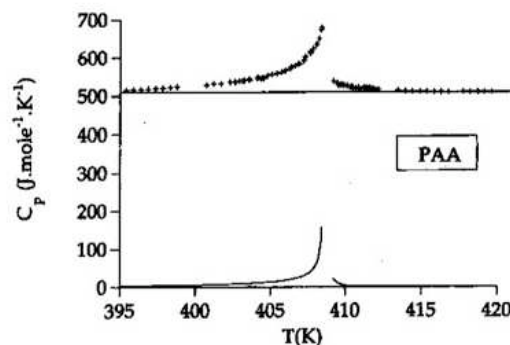


Fig. 12. — Chaleur spécifique de PAA autour de la transition. Les croix sont les données expérimentales de [31]. La ligne continue est la contribution théorique des modes élastiques calculée avec $N = 10^7$. Noter que la théorie reproduit bien la discontinuité (voir le texte pour les détails).

et la courbe expérimentale est globalement plus large, ce qui signifie simplement que l'amplitude des mouvements moléculaires est aussi affectée par la transition (puisque'il y a non seulement saut de densité à la transition, mais augmentation plus rapide du coefficient d'expansion thermique de part et d'autre de la transition [30]). Mais l'effet le plus spectaculaire est visiblement dû aux modes. On observe en particulier que la théorie prédit l'amplitude du "saut de chaleur spécifique" $\approx 150 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ observé expérimentalement de part et d'autre de la biphas. Il est important de réaliser qu'un tel accord est la conséquence de la relation (10). En effet, les densités de part et d'autre de la transition sont $1,1484$ et $1,1436 \text{ g/cm}^3$ (nématique et isotrope), ce qui correspond à un saut absolu de $3,63 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, soit une variation relative de $4,1685 \times 10^{-3}$ [30]. La quantité $T_{\text{NI}}(T)$ variant en $\rho^{1/3}$, ceci correspond à une variation relative de $T_{\text{NI}}(T)$ de $1,39 \times 10^{-3}$. Avec $T_{\text{NI}0} = 409 \text{ K}$, on obtient une variation absolue minimum de T_{NI} de $0,57 \text{ K}$. Cette valeur est largement significative, et c'est elle qui, incluse dans la théorie par l'intermédiaire de la relation (10), est responsable du saut de chaleur spécifique observé. Le saut de 150 unités mentionné plus haut est obtenu en supposant une variation de $T_{\text{NI}}(T)$ de $0,66 \text{ K}$, et c'est cette valeur qui a été utilisée pour calculer la courbe théorique dans la figure 12. La différence de $0,09 \text{ K}$ entre $0,57$ et $0,66 \text{ K}$ peut (doit) être expliquée par le fait que le dernier point expérimental en phase nématique est à $0,09 \text{ K}$ de la "vraie" transition, où la chaleur spécifique est en principe infinie.

Considérons maintenant la chaleur latente de transition, qui est une quantité utilisée en pratique pour caractériser l'importance de la transition. Dans la théorie, cette notion n'a guère de sens puisque la transition est continue. Malgré tout, en pratique, à pression constante, il y a la discontinuité de densité, donc une biphas à l'intérieur de laquelle la chaleur spécifique est très grande, ce qui permet de détecter un pic de chaleur de transition dans des expériences d'analyse thermique différentielle, sous réserve d'une vitesse de balayage en température adéquate.

La surface sous ce pic permet alors de définir de façon opérationnelle une chaleur de transition expérimentale. Cette quantité n'ayant aucune définition théorique précise, on peut s'attendre à une dispersion importante des valeurs expérimentales, d'autant plus qu'il existe une dépendance en N (faible il est vrai, comme le montrent des calculs numériques).

On peut cependant calculer théoriquement une valeur de la chaleur de transition comme il a été décrit dans (I), en utilisant l'expression de l'énergie thermique (par mole de molécules) :

$$U_N^R(T) = \frac{RT}{n_b} [1 - \exp(-\langle \theta_z^2 \rangle_N)]. \quad (11)$$

Avec cette relation, on peut estimer une chaleur latente de transition ΔU_{NI} :

$$\Delta U_{NI} = U_N(T_{NI} - \delta T) - U_N(T_{NI} + \delta T) \quad (12)$$

où δT est un intervalle de température, dont la valeur est nécessairement quelque peu arbitraire, autour de la transition.

L'exponentielle dans (11) étant négligeable dès quelques degrés au-delà de la transition, surtout pour N grand, on peut écrire :

$$\Delta U_{NI} \text{ (J/mole)} \approx \frac{8,31434}{n_b} [T_{NI0} - \delta T] \exp(-\langle \theta_z^2 \rangle) \quad (13)$$

la valeur de l'exponentielle étant prise à la température $T_{NI0} - \delta T$. Avec $T_{NI0} = 409$ K, $n_b = 4$, $N = 10^7$, $\delta T = 1$ K, on obtient $\Delta U_N \approx 638$ J/mole de PAA. Avec $\delta T = 2$ K, la valeur "monte" à ≈ 659 J/mole.

Les nombreuses valeurs expérimentales de l'enthalpie de transition ΔH (que l'on peut assimiler à l'énergie de transition car le terme associé au changement de volume est complètement négligeable $< 0,2$ J/mole), publiées dans la littérature se distribuent dans la fourchette 573–757 J/mole [32]. Les valeurs ci-dessus sont donc en parfait accord avec l'expérience. Comme il a été dit plus haut, l'explication dans le cadre de la théorie d'une dispersion des valeurs expérimentales se trouve, pour une part dans un effet de taille, et pour une autre part, dans la non-existence d'une définition précise de la notion de chaleur de transition. Détaillons ce point : les masses d'échantillon utilisées dans ces expériences sont variables et peuvent descendre jusqu'à quelques milligrammes, (à comparer aux ≈ 18 grammes de l'expérience de [28]). Nous avons refait les calculs avec $N = 10^6$ (correspondant à ~ 18 mg). La valeur de ΔU_{NI} pour $\delta T = 2$ K est maintenant 675 J/mole, valeur toujours proche du milieu de la fourchette expérimentale. Si on diminue encore la taille et on augmente δT , ces valeurs augmentent encore un peu sans qu'il soit possible raisonnablement de dépasser la valeur de 700 J/mole. Une partie de la largeur de la fourchette pourrait donc être attribuée à des erreurs systématiques inhérentes à la mesure de surfaces avec correction de ligne de base.

Ce seul résultat constitue un support indirect et indépendant des tests précédents du fait que n_b pour PAA ne peut pas être différent de 4. En effet, avec une valeur différente de n_b , la valeur théorique de la chaleur latente serait multipliée par $4/n_b$.

Par exemple avec $n_b = 3$, outre le caractère déraisonnable de ce nombre du point de vue de la symétrie du problème, on obtiendrait une valeur théorique entre 859 et 879, bien plus grande que la valeur expérimentale maximum rapportée, ce qui est inacceptable selon les critères de précision des présents tests de la théorie. Avec $n_b = 2$ ou 1, la situation est bien pire encore. De même, des valeurs plus grandes de n_b (6 par exemple) peuvent être exclues.

On voit que, tout comme précédemment, un accord quantitatif remarquable entre la théorie et l'expérience est obtenu, le caractère remarquable étant dû au fait qu'il n'y a pas à proprement parler de "vrai" paramètre ajustable dans l'analyse.

7.2. MBBA

Les résultats avec MBBA [33] sont assez comparables avec ceux de PAA. Une différence existe cependant, dont il est intéressant de voir les conséquences pour la théorie : (i) le saut de densité à la transition est bien plus faible. Les mesures sont extrêmement précises [6b]. Les densités de part et d'autre de la transition sont 1,02643 et 1,02514 g/cm³, soit une variation relative de $1,25 \times 10^{-3}$. Avec $T_{NI0} = 318$ K, ceci donne une variation de T_{NI} de $\approx 0,133$ K, environ quatre fois plus faible que pour PAA (dans un langage standard, on dirait que la transition est plus "second ordre" pour MBBA). Autre différence, $n_b = 6$ pour MBBA. Enfin des données expérimentales de chaleur spécifique très précises existent dans la biphasé [33]. La figure 13a montre les données pour MBBA équivalentes à celles de la figure 12 pour PAA. On observe que, bien qu'analogues, la variation plus faible de la densité à travers la transition produit une pointe plus prononcée pour MBBA. La figure 13b montre les résultats de mesures très détaillées dans la biphasé [33], ainsi que la courbe théorique correspondante dont la base a été déplacée de 510 J/mole K⁻¹, de façon à la faire coïncider avec la courbe expérimentale en phase isotrope. Expérimentalement, la biphasé semble s'étaler sur 0,85 K, et la courbe est quelque peu "erratique". Ce dernier aspect n'est pas surprenant du fait des mouvements de convection naturels qui existent dans l'échantillon à chaque pas de température durant la mesure (la partie nématique de la biphasé, plus dense, descend sous l'action de la gravité, et à cause des gradients de température inévitables). La courbe théorique (la "mathématique") au contraire, ne peut pas être erratique. Il est remarquable que la courbe théorique coïncide avec les points expérimentaux aux deux bords de la biphasé. La surface sous le pic de la biphasé calculée par la théorie, entre les températures 318,15 et 319 K, avec $n_b = 6$ et $T_{NI0} = 318,2703$ K (à cause de la divergence, cette précision est nécessaire pour le calcul théorique de la forme de la courbe) est de 309,86 J/mole. La surface intégrée sous le pic expérimental entre les mêmes limites, et en supposant une base linéaire, est de 198 J/mole, ce qui est plus faible. Pour que l'accord soit meilleur, il faudrait prendre une ligne de base différente.

Des valeurs de la chaleur de transition mesurées classiquement existent dans la littérature [32]. Les valeurs publiées s'étalent dans une fourchette relativement plus

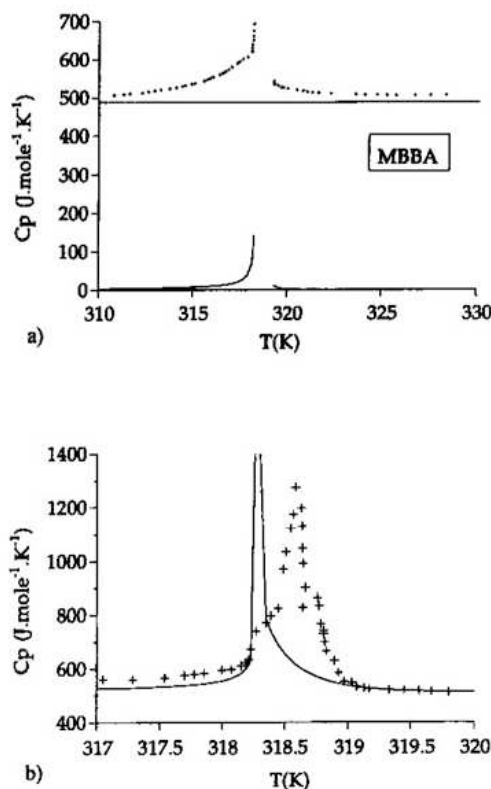


Fig. 13. — a) Idem figure 12 pour MBBA. Les données sont extraites de [33]. b) Détail de la chaleur spécifique de MBBA autour de la transition. Les croix sont les données expérimentales de [33] obtenues sans homogénéisation par agitation (stirring) dans la biphas. La ligne continue est la courbe théorique calculée avec $N = 10^7$ et $T_{N10} = 318,2703$ K.

large que pour PAA, à savoir 134–418 J/mole, maintenant en accord avec la valeur théorique ci-dessus. Comme pour PAA, ces données semblent exclure toute valeur entière paire de n_b autre que 6.

7.3. 5CB

On peut terminer avec 5CB pour lequel on a vu que $n_b = 4$. La valeur théorique de la chaleur de transition calculée avec $N = 10^7$ et $\delta T = 1$ K est de 480 J/mole. La fourchette expérimentale s'étend entre 417,3 et 540 J/mole [32]. On observe que l'accord est encore une fois excellent, et que toute valeur de n_b autre que 4 semble exclue. On ne présentera pas ici de données de chaleur spécifique.

7.4. Conclusion

En conclusion, on peut raisonnablement dire que la qualité des résultats obtenus avec ces données de chaleur spécifique et de chaleur latente de transition, constitue un support supplémentaire extrêmement fort de la théorie, de nature différente de ceux apportés par les tests précédents. En effet, ce test est quantitatif, mais surtout, il se fait au cœur même de la théorie, à savoir au niveau de la prédiction de l'évolution d'une quantité mesurable à travers la transition. De plus, puisque la valeur de n_b apparaît si importante, inversement, la valeur numérique de la chaleur de transition permet en principe de déterminer le nombre de molécules dans la cellule unité du cristal existant à plus basse température. En d'autres termes, non seulement les expériences d'élasticité rotationnelle, mais aussi celles de thermodynamique peuvent servir de guide à la cristallographie.

8. Propriétés thermodynamiques : effets de pression et de champ sur la température de transition

Il convient de terminer ce tour préliminaire des prédictions de la théorie avec les effets associés au déplacement de la température de transition sous l'effet d'actions extérieures. On se limitera aux effets d'une augmentation de la pression et de l'application d'un champ magnétique ou électrique intense. Les relations pertinentes ont été données dans (I).

8.1. Pression

L'expérience montre que l'application d'une forte pression sur un nématique a pour effet d'augmenter sa température de transition T_{NI0} . La relation (48a') de (I), reproduite ci-dessous, permet de calculer la pente à l'origine W du diagramme de phase :

$$W = \left(\frac{\delta T_{NI0}}{P} \right)_{P \approx 0} = T_{NI0} \left(\frac{1}{K_0 q_{c0}^2 n_b^{2/3}} - \frac{\chi_{T0}}{3} \right) \quad (14)$$

où q_{c0} et χ_{T0} sont les valeurs du vecteur d'onde de coupure et de la compressibilité isotherme, à la température T_{NI0} , sous une atmosphère.

Les quantités du second membre étant connues avec précision, cette relation constitue en principe une vraie prédiction. Testons-la pour nos trois nématiques.

(i) pour 5CB ($M = 249$ g/mole), on a $T_{NI0} = 308$ K, $\rho(T_{NI0}) = 1,011$ g/cm³ et $n_b = 4$, d'où $q_{c0} = 3,29 \times 10^7$ cm⁻¹, $K_0 = (2k_B T_{NI0} q_{c0}) = 2,80 \times 10^{-6}$ dyne et $(K_0 q_{c0}^2 n_b^{2/3})^{-1} = 1,31 \times 10^{-10}$ cm²/dyne. La compressibilité isotherme à la température de transition du côté nématique vaut $\chi_{T0} = 0,484 \times 10^{-10}$ cm²/dyne [34]. Au total, on obtient $W_{5CB} = 35,4$ K/kbar (1 kbar = 100 MPa = 10^9 dyne/cm²). La valeur expérimentale est 37,2 K/kbar [34]. On peut considérer que cet accord de l'ordre de 5 % est bon. Il est probablement dans l'incertitude expérimentale au vu du diagramme de phase expérimental (Fig. 1a de [34]) ;

(ii) pour MBBA ($M = 267$ g/mole), on a $T_{N10} = 318$ K, $\rho(T_{N10}) = 1,027$ g/cm³ et $n_b = 6$, d'où $q_{c0} = 2,84 \times 10^7$ cm⁻¹, $K_0 = 2,55 \times 10^{-6}$ dyne et $(K_0 q_{c0}^2 n_b^{2/3})^{-1} = 1,51 \times 10^{-10}$ cm²/dyne. La compressibilité isotherme a été mesurée en fonction de la température sous une atmosphère avec une très grande précision (Fig. 6 de [35a]). La valeur à la transition du côté nématique est $\chi_{T0} = 1,072 \times 10^{-10}$ cm²/dyne. Au total, on obtient $W_{MBBA} = 36,8$ K/kbar. Plusieurs déterminations expérimentales existent dans la littérature. La référence [35a] donne la valeur numérique 37,9 K/kbar, déterminée à partir de mesures thermodynamiques, tandis que [35b] mentionne 39,0 K/kbar à partir de mesures similaires. Ces valeurs sont compatibles avec les diagrammes de phase présentés dans la figure 1b de [34] et dans la figure 1 de [36]. Enfin, la valeur $35,2 \pm 0,1$ K/kbar a été obtenue à partir de mesures de viscosité de cisaillement sous pression [37]. On constate que la valeur théorique est en bon accord avec l'expérience dans l'incertitude expérimentale ;

(iii) enfin pour PAA, on a $T_{N10} = 408$ K, $\rho(T_{N10}) = 1,148$ g/cm³ et $n_b = 4$, d'où $q_{c0} = 3,41 \times 10^7$ cm⁻¹, $K_0 = 3,84 \times 10^{-6}$ dyne et $(K_0 q_{c0}^2 n_b^{2/3})^{-1} = 0,888 \times 10^{-10}$ cm²/dyne. Une valeur de la compressibilité de $0,5 \times 10^{-10}$ cm²/dyne est donnée dans [38] (précision inconnue). Au total, on obtient $W_{PAA} = 29,4$ K/kbar. Des données expérimentales, plus nombreuses que pour MBBA, existent dans la littérature, mais sont assez dispersées. Ces valeurs sont, en K/kbar : 48,6 [39], 39,4 [40], 48 [41], 46,3 [42], 41 [43], 48 [44], et enfin 27,0 et 28,7, ces deux dernières valeurs correspondant à deux expériences presque identiques, faites avec des échantillons différents et une calibration différente du thermocouple, obtenues à partir de mesures RMN proton sous pression [45].

On constate que les valeurs expérimentales diffèrent suivant les auteurs jusqu'à presque un facteur 2. La cause de cette dispersion n'est pas claire, mais son existence a apparemment donné lieu à des polémiques [44]. La théorie ne peut proposer qu'une seule valeur et l'on constate que cette dernière n'est compatible, à la précision que l'on a obtenue avec 5CB et MBBA, qu'avec les résultats de [45] (l'accord est là très bon). Il n'est pas possible ici de commenter plus en détail sur ce point.

Avant de terminer, on peut mentionner que les résultats de [45] permettent de tester une autre prédiction de la théorie, à savoir que pour un échantillon de volume donné (N fixe), le paramètre d'ordre à la transition est indépendant de la pression. On a en effet (cf. Eq. (33) de (I)) :

$$S_2(T_{N10}) = \exp\left(-\frac{3}{4\pi^2} \ln N\right) = N^{-3/4\pi^2}. \quad (15)$$

La figure 2 de [45] montre que ce paramètre d'ordre expérimental est en effet rigoureusement constant entre 0 et 3 kbar, et sa valeur est estimée à $0,40 \pm 0,015$.

Avec un volume V d'échantillon de $0,15$ cm³ utilisé dans [45], on obtient $N = q_{c0} V^{1/3} / 2\pi = 2,884 \times 10^6$, soit $S_2(T_{N10}) = 0,32$. On constate que l'accord qualitatif est quasi-parfait. Quant à l'accord quantitatif, on peut considérer qu'il est convenable à cause de la grosse incertitude qui existe sur la détermination de la valeur absolue du paramètre d'ordre d'un nématique à partir de la largeur de la dérivée (par rapport au champ magnétique) d'un spectre d'absorption RMN proton [45].

8.2. Champ magnétique

La relation (48b) de (I), compte-tenu des résultats décrits précédemment concernant les effets de champ magnétique, montre que les variations de température de transition sont au plus de quelques 10^{-6} K dans des champs magnétiques de ~ 10 T. Peut-être dix fois plus dans des champs électriques les plus intenses que l'on peut imaginer. Ces variations sont pratiquement indétectables.

9. Conclusion

Dans cet article on a montré que la théorie non-extensive à modes visco-élastiques rotationnels présentée dans (I), permet de rendre compte qualitativement et surtout quantitativement, de façon simple et précise, de données expérimentales variées concernant des nématiques typiques, et ce, de part et d'autre de la transition NI. Puisque les valeurs des exposants f et f^{coh} sont universels, donc fixés une fois pour toutes, on peut considérer que les seuls paramètres réellement ajustables de la théorie sont quelques constantes caractéristiques du matériau étudié, tels que les $K_{i,0}$, ϵ_{a0} ou χ_{a0} , puisque l'indice fondamental N est en principe fixé par les conditions expérimentales. Un résultat très important de la théorie est l'existence de la relation (4), qui, si elle est validée pour tous les nématiques, montre que, dans les substances nématogènes, et probablement dans tous les liquides, l'échelle de distance pertinente (caractérisée par le vecteur d'onde de coupure q_c) n'est pas la molécule, qui n'a en général aucune symétrie, mais un objet plus gros, à savoir la cellule unité de la phase cristalline existant à plus basse température (sous les mêmes conditions de pression), laquelle a une symétrie beaucoup plus élevée. Puisque la cellule unité est l'entité de taille minimum qui permet de reproduire le solide par translation, cela implique qu'un liquide est beaucoup plus proche du solide que du gaz, et donc beaucoup moins "désordonné" que ne le suggèrent les théories classiques ou/et les idées préconçues (associées à la notion de "champ moyen" mal comprise) qui conduisent à transférer sans précaution les propriétés de symétrie macroscopique au niveau moléculaire.

Cet ordre résiduel élevé dans les liquides est en fait reflété par le résultat thermodynamique bien connu que les chaleurs de vaporisation sont bien plus élevées que celles de fusion (environ huit fois pour l'eau). La pertinence du concept de cellule unité dans les liquides montre qu'un liquide est, malgré les apparences, un système relativement "ordonné", comme dans le solide. Dans ce contexte, il convient de rendre hommage à l'intuition de nombreux cristallographes, qui clament depuis longtemps que la compréhension des phases liquides (anisotropes ou non) passe par la connaissance précise de la structure des phases solides correspondantes (voir en particulier [7]). L'introduction de cette échelle intermédiaire dans les liquides, évoquée aussi par ailleurs [46], devrait permettre de renouveler l'analyse de données spectroscopiques (par exemple de RMN), en introduisant explicitement dans les modèles des mouvements proprement moléculaires (mouvements à l'intérieur des

molécules, et mouvement des molécules dans la cellule unité) qui gardent l'intégrité de cette cellule unité, et des mouvements collectifs décrits par les modes de la théorie.

Pour conclure, il est important de noter que le type d'approche théorique qui est proposé ici est très différent des approches standards, en termes de théorie de champ moyen, de développements de Landau d'une énergie libre, voire de théorie de la renormalisation. Pour ce qui concerne l'analyse du type de données expérimentales considéré dans cet article, on a vu qu'elle les remplace avantageusement. L'importance de ce constat fait que de nombreux tests supplémentaires de sont évidemment nécessaires, en particulier par l'analyse de résultats obtenus par d'autres méthodes, dont les méthodes spectroscopiques, pour lesquelles il faut préalablement établir l'expression rigoureuse de la fonction de corrélation pertinente à chacune d'entre elles [47], dans le cadre de la théorie (les expressions des théories standards sont inapplicables). Les résultats préliminaires présentement obtenus sont extrêmement prometteurs. Indépendamment de cela, le développement et les tests de l'analogie translationnel de la présente théorie, appliquée à certaines propriétés des liquides usuels, sont présentés dans les articles suivants, essentiellement (III) et (IV).

Annexe A

Le but de cette annexe est de montrer la précision avec laquelle la valeur de l'exposant f_{nem} est déterminée par l'expérience. On a dit dans le texte que, pour toutes les données considérées (constantes élastiques, viscosités, biréfringence, susceptibilité magnétique), les meilleurs ajustements sont obtenus avec la valeur $1/2$. Pour illustrer cela de la façon la plus convaincante possible, nous avons choisi de montrer les résultats de ce type d'analyse avec les données les plus précises de la littérature que nous avons analysées, à savoir celles de biréfringence optique de 5CB publiées dans [12]. La précision des données expérimentales est meilleure que 0,5 %. L'analyse a été faite de la façon suivante :

- (i) l'indice N a été fixé à une valeur correspondant à un volume plausible d'échantillon, de dimensions $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 200\text{ micron}$, soit $N \approx 1,39 \times 10^6$;
- (ii) la valeur de T_{NI0} étant fixée à la valeur nominale donnée par les auteurs, une première série d'ajustements a été faite avec deux paramètres ajustables, f_{nem} et Σ_0 . Très vite, il apparaît que la meilleure valeur du premier est très proche de $1/2$;
- (iii) la valeur de f_{nem} étant fixée à $1/2$, on a changé très légèrement la valeur de T_{NI0} par rapport à celle donnée par les auteurs pour tenir compte de l'incertitude inévitable qu'il y a sur cette valeur. Le meilleur ajustement à un paramètre est alors obtenu pour une valeur de T_{NI0} qui est 0,141 K plus faible que la valeur nominale, compatible avec l'existence d'une biphasé d'au moins 0,2 K ;

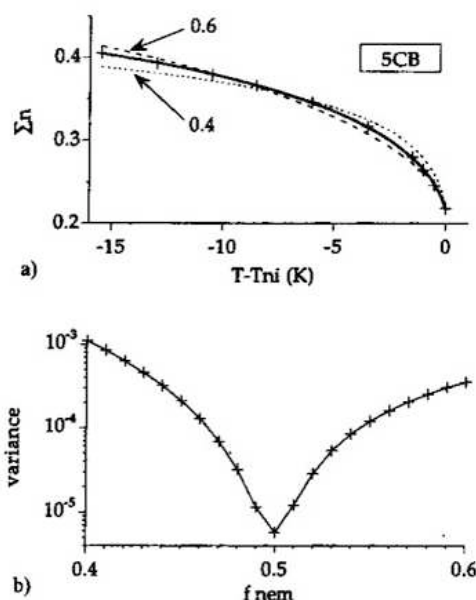


Fig. 14. — a) Biréfringence de 5CB. La courbe continue est le meilleur ajustement théorique aux données de [12] avec la valeur de l'exposant f_{nem} égale à 0,5 (idem Fig. 4). Les courbes pointillées correspondent aux valeurs 0,4 et 0,6. b) Variance de l'ajustement en fonction de la valeur imposée pour f_{nem} . Noter la très grande profondeur du puits (échelle logarithmique).

- (iv) on a fixé ensuite T_{Ni0} à cette valeur optimale, fixé la valeur de f_{nem} à diverses valeurs entre 0,4 et 0,6, et à chaque fois, répété l'ajustement à un paramètre, le facteur d'échelle Σ_0 . La variance (au sens des moindres carrés) est utilisée pour caractériser la qualité de l'ajustement.

La figure 14 montre les données expérimentales, ainsi que les trois meilleurs ajustements avec $f_{nem} = 0,4, 0,5$ et $0,6$. La figure 14 montre la variance en fonction de la valeur fixée pour f_{nem} . Cette deuxième courbe montre de façon quantitative l'amélioration considérable de l'ajustement au passage par 0,5, qui est de plus d'un facteur cent par rapport aux valeurs 0,4 et 0,6. Cette caractéristique est indépendante du choix exact de la valeur de T_{Ni0} . Si l'on tient compte d'une incertitude de 0,1 K sur les valeurs des températures, on peut dire que l'ajustement à un paramètre passe par tous les points expérimentaux à la précision expérimentale. Puisque ce paramètre est un facteur d'échelle, cela signifie que la fonction théorique reproduit très précisément la forme de la courbe expérimentale. Si cela est vrai avec ces données très précises de biréfringence, il est raisonnable de penser que cela l'est nécessairement aussi avec des données qui le sont relativement moins. C'est ce que a été systématiquement vérifié.

Annexe B

Le but de cette annexe est d'estimer la précision sur les valeurs des constantes élastiques obtenues dans une expérience de transition de Frédricks pour juger de la qualité du test de la relation fondamentale (4).

On a dit plus haut qu'une cause principale d'erreur systématique sur les valeurs absolues des constantes élastiques est l'incertitude sur la valeur expérimentale de l'anisotropie de susceptibilité magnétique (voir aussi [2] à ce propos). Les expériences de transition de Frédricks d'autre part, fournissent directement les quantités K_i/χ_a , qui sont en principe indépendantes de χ_a . La comparaison de données expérimentales différentes directement à ce niveau permet donc de juger de l'importance d'autres types d'erreurs systématiques sur les valeurs absolues. Nous avons considéré les données pour PAA de [3b], qui concernent les trois constantes élastiques, et celles de [15] qui concernent seulement deux d'entre elles (K_1 et K_3), et que nous avons reproduites sur la figure 15. On observe un écart systématique de $\sim 10\%$ entre les deux ensembles de données, qui ne peut être attribué qu'à la limite naturelle de la précision de ce type d'expérience. On a ajusté la loi théorique à un paramètre (le facteur d'échelle K_{i0}/χ_{a0}) à ces données prises toutes ensembles, N étant fixé à la même valeur que dans le texte, à savoir $1,21 \times 10^6$, et obtenu les valeurs suivantes pour les trois facteurs d'échelle : $K_{10}/\chi_{a0} = 28,5 \pm 1$, $K_{20}/\chi_{a0} = 9,1 \pm 0,1$ et $K_{30}/\chi_{a0} = 16 \pm 1$ dyne. On remarque que pour K_1 , l'ajustement n'est pas bon, ou plutôt n'a pas la qualité que l'on a vue jusqu'ici, bien que celle-ci puisse être quelque peu améliorée en diminuant la valeur nominale de la température de transition (celle indiquée par les auteurs). Par contre, l'ajustement sur K_2 est très bon.

En moyennant les trois valeurs ci-dessus, on obtient $K_{av,0}/\chi_{a0} = 18 \pm 1$ dyne. Avec $\chi_{a0} = (21,4 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, on trouve finalement $K_{av,0} = (38,5 \pm 1) \times 10^{-7}$ dyne. On peut maintenant tester la relation (4) en recalculant, par exemple T_{N10} , par la relation $K_{av,0}/2k_B q_{c0}$. Avec $q_{c0} = 3,41 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, on obtient $T_{N10} = 409 \pm 10 \text{ K}$, en très bon accord, peut-être quelque peu fortuit, avec la valeur expérimentale (409 K).

Pour résumer, il semble donc que, pour PAA, la relation (4) soit très bien vérifiée avec les constantes élastiques, à la précision expérimentale.

Annexe C

Le but de cette annexe est d'illustrer la sensibilité des prédictions théoriques aux valeurs numériques possibles du couple d'exposants f_{iso} et f_{iso}^{coh} . Dans la phase nématique, on a testé qu'ils valent tous deux $1/2$, le premier très précisément (voir en particulier l'annexe A), et le second seulement indirectement en arguant qu'une valeur plus basse ne permettrait pas de comprendre, dans le cadre de la théorie, pourquoi de bons monodomains en phase nématique peuvent être obtenus par simple traitement de parois. Cet argument seul est peut-être léger, mais il faut aussi noter que cette valeur est compatible avec la description standard qui prédit que la

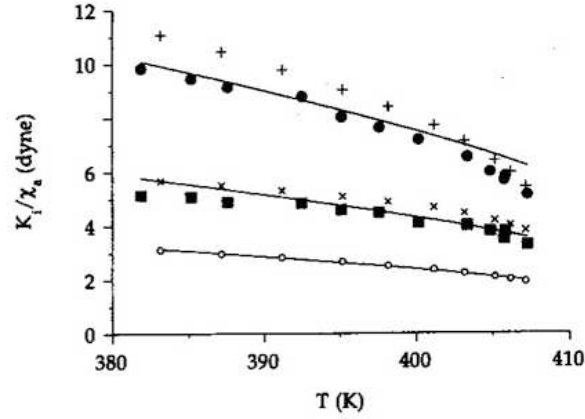


Fig. 15. — Quantités K_i/χ_a de PAA, avec, de haut en bas $i = 3, 1$ et 2 . Les croix et cercles sont les données de [3b], les symboles noirs sont celles de [15] ($i = 3$ et 1 seulement). Les lignes sont le meilleur ajustement théorique à un paramètre.

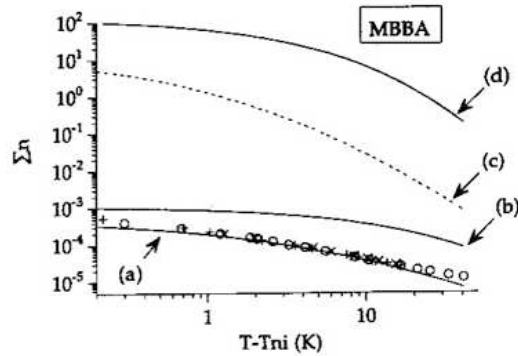


Fig. 16. — Biréfringence théorique induite par un champ de 10 T dans la phase isotrope de MBBA, pour les valeurs suivantes du couple d'exposants f_{iso} et f_{iso}^{coh} : $1/4, 1/4$ (a); $1/2, 1/4$ (b); $1/4, 1/2$ (c) et $1/2, 1/2$ (d). Les points expérimentaux déduits des données de [23–25] sont aussi montrés (identiques à ceux de la Fig. 8).

longueur de cohérence (concept analogue, mais non identique à celui de la présente théorie) varie comme la puissance $1/2$ de la constante élastique macroscopique.

Pour faire le test en phase isotrope, on utilise l'effet Cotton-Mouton pour lequel on a vu que le couple de valeurs $1/4, 1/4$ permettait de prédire la valeur absolue de l'effet avec une bonne précision. On a refait le calcul avec les trois autres possibilités. La figure 16 représente les quatre courbes théoriques ainsi que les points expérimentaux (identiques à ceux présentés sur la Fig. 8). On observe que tout couple de valeurs autre que $1/4, 1/4$ est totalement exclu.

En particulier la valeur $f_{\text{iso}}^{\text{coh}} = 1/2$ prédit des effets 10^6 à 10^4 fois trop importants, alors que la valeur $f_{\text{iso}} = 1/2$ prédit un effet certes trop fort (d'un facteur 10 "seulement"), mais aussi une mauvaise dépendance en température. Cependant, on ne peut exclure des valeurs de ces exposants proches, mais pas égales à $1/4$. Seules des comparaisons fines avec des données expérimentales précises permettront d'affiner ces valeurs.

Bibliographie

- [1] Orsay Liquid Crystal Group, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 816.
- [2] a) Bunning J.D., Faber T.E. et Sherrell P.L., *J. Phys. France* **42** (1981) 1175 ;
b) Karat P.P. et Madhusudana N.V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36** (1976) 51 ;
ibid. **40** (1976) 239 ; c) Madhusudana N.V. et Pratibha R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89** (1982) 249.
- [3] a) Gruler H., *Z. Naturforsch.* **30a** (1975) 230 ; b) de Jeu W.H., Claassen W.A.P. et Spruijt A.M.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **37** (1976) 269.
- [4] Dunmur D.A. et Miller W.H., *J. Phys. Colloq. France* **40** (1979) C3-141.
- [5] Maier W. et Saupe A., *Z. Naturforsch.* **15a** (1960) 287.
- [6] a) Press M.J. et Arrott A.S., *Phys. Rev. A* **8** (1973) 1459 ; b) Gulari E. et Chu B., *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 795.
- [7] a) Haase W., Paulus H. et Pendzialek R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100** (1983) 211 ; b) Vani G.V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **99** (1983) 21.
- [8] Krigbaum W.R., Chatani Y. et Barber P.G., *Acta Crystallogr.* **B26** (1970) 97.
- [9] Boese R., Antipin M. Yu., Nussbaumer M. et Blaser D., *Liq. Cryst.* **12** (1992) 431.
- [10] a) Skarp K., Lagerwall S.T. et Stebler B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60** (1980) 215 ; b) Siedler L.T.S., Hyde A.J., Pethrick R.A. et Leslie F.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **90** (1983) 255.
- [11] a) Diogo A.C. et Martins A.F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66** (1981) 133 ; b) de Jeu W.H., *Physics Lett.* **69A** (1978) 122.
- [12] Bunning J.D., Crellin D.A. et Faber T.E., *Liq. Cryst.* **1** (1986) 37.
- [13] a) Esnault P., Galland D., Volino F. et Blumstein R.B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157** (1988) 409 ; b) Esnault P., Galland D., Volino F. et Blumstein R.B., *Macromolecules* **22** (1989) 3734.
- [14] a) Brunet-Germain M., *C. R. Acad. Sci. Paris* **B271** 1075 ; b) Haller I., Huggins H.A. et Freiser M.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16** (1972) 53.
- [15] Bradshaw M.J., Raynes E.P., Bunning J.D. et Faber T.E., *J. Phys. France* **46** (1985) 1513.
- [16] Sherrell P.L. et Crellin D.A., *J. Phys. Colloq. Paris* **40** (1979) C3-211.
- [17] Frisken B.J., Carolan J.F., Palfy-Muhoray P. et Perenboom J.A.A.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **3** (1986) 57.

- [18] Gasparoux H., Regaya B. et Prost J., *C. R. Acad. Sci. Paris* **B272** (1971) 1168.
- [19] Knepe H., Reiffenrath V. et Schneider F., *Chem. Phys. Lett.* **87** (1982) 59.
- [20] Sigaud G. et Gasparoux H., *J. Chim. Phys.* **70** (1973) 699.
- [21] Poggi Y., Robert J. et Aleonard R., *C. R. Acad. Sci. Paris* **B277** (1973) 123.
- [22] Buka A. et de Jeu W.H., *J. Phys. France* **43** (1982) 361.
- [23] a) Filipini J.C., Poggi Y. et Maret G., (1974) Colloques Internationaux, C.N.R.S (France), N° 242, Physique sous Champs Magnétiques Intenses ; b) Malraison B., Thèse de Troisième Cycle, Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble (1978).
- [24] Filipini J.C. et Poggi Y., *J. Phys. France Lett.* **37** (1976) L-17.
- [25] Stinson T.W. III, et Litster J.D., *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 503.
- [26] Keyes P.H. et Shane J.R., *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 722.
- [27] a) Malraison B., Poggi Y. et Guyon E., *Phys. Rev. A* **21** (1980) 1012 ; b) Poggi Y. et Filippini J.C., *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 150 ; c) Le premier auteur de a) (B.M.) est vivement remercié pour les nombreuses discussions et précisions concernant, entre autres choses, les résultats décrits dans a).
- [28] Arnold H., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **226** (1964) 146.
- [29] Porter R.S. et Johnson J.F., *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 51.
- [30] Torgalkar A., Porter R.S., Barall E.M. et Johnson J.F., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 3897.
- [31] a) Anisimov M.A., Voronov V.P., Rajewska A., Jablonka A., Sikorska D. et Sobaszek S., "Comptes Rendus de la 15^e Conférence Internationale sur les Cristaux Liquides", Budapest (Hongrie), Résumé B-P66, (1994) p. 196 ; b) Les valeurs numériques originales correspondant à ces données nous ont été fournies gracieusement par l'un des auteurs (A.R). Celle-ci est vivement remerciée (les valeurs numériques publiées sont en effet erronées).
- [32] "Source of Thermodynamical Data on Mesogens", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **115** (1984) n°1 à 4.
- [33] Anisimov M.A., "Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals", Gordon and Breach Science Publishers, pp. 131-133 ; A. Rajewska est remerciée pour nous avoir signalé l'existence de cette référence.
- [34] Horn R.G. et Faber T.E., *Proc. R. Soc. Lond. A* **368** (1979) 199.
- [35] a) Kim Y.B. et Ogino K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **53** (1979) 307 ; b) Zawiska A.C. et Stecki J., *Solid State Commun.* **19** (1976) 1173.
- [36] Keyes P.H., Weston H.T., Lin W.J. et Daniels W.B., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 5006.
- [37] Kuss E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **47** (1978) 71.
- [38] Hoyer W.A. et Nolle A.W., *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 803.
- [39] Hulett G.A., *Z. Physik. Chem.* **28** (1899) 629.
- [40] Pushin A. et Grebenschtschikov W., *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **124** (1926) 270.
- [41] Robberecht J., *Bull. Soc. Chim. Belge* **47** (1936) 597.
- [42] McCall J.R., *Phys. Lett.* **38A** (1972) 55.
- [43] Johnson J.F. et Miller G.W., *Thermochim. Acta* **1** (1972) 373.

- [44] Klement W., Jr et Cohen L.H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27** (1974) 359.
- [45] Deloche B., Cabane B. et Jerome D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **15** (1971) 197.
- [46] Volino F. et Galland D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **212** (1992) 77.
- [47] Volino F., dans "Microscopic Structure and Dynamics of Liquids", J. Dupuy et A.J. Dianoux, Eds. (Plenum Press, 1978) pp. 221-300.

(I) à (III-VI) : articles du même numéro de la présente revue.