

Présentation générale

Le travail faisant l'objet de cette série d'articles de titre général "Théorie visco-élastique non-extensive", numérotée de (I) à (VI), a été initialement motivé par l'analyse de mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sur des polymères nématogènes dans les phases nématique et isotrope [1-8]. Sans entrer dans le détail de ces mesures, rappelons que les mouvements des molécules rétrécissent les raies RMN, mais que, avec des molécules aussi grosses que ces polymères, on est en dehors du régime de rétrécissement extrême, donc dans un régime où la forme de raie dépend du détail des mouvements [9]. La théorie des modes élastiques des nématiques fournissait le cadre conceptuel naturel pour décrire de tels mouvements. L'application de cette théorie, qui, dans une version simplifiée, mais suffisante en pratique, ne fait intervenir que deux paramètres ajustables, le paramètre d'ordre nématique et une viscosité moyenne, a effectivement permis de reproduire dans le détail des formes de raie RMN de polymères en phase nématique, avec des valeurs des deux paramètres en accord avec celles qui avaient pu être estimées par des mesures directes. La théorie des modes élastiques était donc testée avec succès par l'analyse de formes de raies RMN. L'analyse en phase nématique apparaissait bien auto-cohérente [5].

Une incohérence logique est cependant apparue dans les études qui ont suivi. Les ajustements précédents avaient été faits pour des spectres obtenus au milieu de la phase nématique, où l'ordre orientationnel est relativement élevé. Cependant, l'ordre diminue en chauffant, et on a trouvé qu'il est toujours possible de simuler les formes de raies avec le même modèle, en changeant les valeurs du paramètre d'ordre et de la viscosité. À la transition nématique-isotrope, l'expérience montre que l'allure générale des spectres RMN du polymère change peu, et le calcul montre qu'ils peuvent être simulés, de façon quasi-parfaite, par le même modèle, en supposant que l'échantillon soit "en poudre", et avec des valeurs très faibles du paramètre d'ordre. Une phase isotrope de polymère nématique étant un polymère normal, on a alors testé le modèle avec un polymère conventionnel, et de la même façon, de très bonnes simulations ont été obtenues.

L'incohérence logique associée à ces résultats vient du fait que la théorie des modes élastiques ne devrait plus être applicable. En effet, le point de départ de cette théorie est une fonctionnelle énergie libre du nématique distordu par les fluctuations thermiques, qui ne contient que le terme quadratique en gradient d'orientation des molécules par rapport au directeur moyen. La limitation à ce premier terme signifie que la description ne devrait être valable que pour des gradients faibles, donc des paramètres d'ordre élevés. On aboutit donc au paradoxe suivant : la

théorie des modes élastiques des nématiques permet de décrire d'autant mieux les spectres RMN de polymères, nématiques ou non, que le paramètre d'ordre est faible, c'est-à-dire qu'elle sort de son domaine d'applicabilité présumé. La façon la plus simple d'expliquer cette situation paradoxale est de dire que si la théorie des modes élastiques marche très bien en toutes circonstances, c'est parce qu'elle est beaucoup plus générale que ne l'ont (implicitement) imaginé leurs auteurs. Mais pour que tout redevienne cohérent, il fallait changer la signification d'au moins un concept de base de la théorie. Il a été décidé de modifier la signification des constantes élastiques et des viscosités, telles qu'elles apparaissent au niveau des équations fondamentales de la théorie standard. En pratique, la modification qui a été faite a été de supposer que ces quantités ne sont pas les quantités macroscopiques, mais des quantités non mesurables, associées aux modes élastiques, dépendant du vecteur d'onde et de la température, selon des formules simples, du type de celles obtenues par les méthodes du groupe de renormalisation, dans la théorie des changements de phase.

Dans l'article (I) intitulé "Théorie simplifiée à modes rotationnels", des conséquences nécessaires de cette hypothèse, en phase nématique et isotrope, sont déduites, et un certain nombre de quantités mesurables sont calculées : élasticité, viscosité, effets de champ appliqués, chaleur spécifique... Le formalisme est unifié dans la mesure où les relations obtenues sont valables de part et d'autre de la transition. Le caractère le plus important de ces résultats est cependant le fait que toutes les quantités macroscopiques dépendent de façon non-triviale de la taille de l'échantillon, caractère que l'on a qualifié de "non-extensif". Dans l'article (II) intitulé "Premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes rotationnels", l'ensemble des prédictions décrit dans l'article (I) est testé à l'aide de données de la littérature concernant trois nématiques typiques, pour lesquels la plupart des quantités ont été mesurées indépendamment par différents auteurs. Outre un accord quantitatif étonnant avec l'expérience, cette théorie permet aussi d'expliquer les écarts souvent obtenus par différents auteurs.

Le modèle fonctionnant très bien pour décrire les propriétés rotationnelles des phases isotropes, il a été tenté de voir s'il pouvait aussi décrire les propriétés translationnelles. C'est ce qui fait l'objet de l'article (III) intitulé "Théorie simplifiée à modes translationnels". Moyennant une hypothèse concernant la forme mathématique de la contribution à la fonctionnelle énergie libre associée à l'existence de mouvements macroscopiques dans le fluide, couplant les gradients de vitesse aux fluctuations thermiques, on a pu obtenir des expressions, toujours non-extensives, d'un certain nombre de quantités mesurables, dont les coefficients de transport. Dans l'article (IV), intitulé "Premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes translationnels", ces prédictions sont testées à l'aide de données de la littérature sur des liquides simples, dont l'eau. Le résultat est positivement troublant. Il rend compte en particulier des différences observées par des expérimentateurs indépendants mesurant la simple viscosité et surtout le coefficient de diffusion de l'eau pure. Ce liquide n'apparaît d'ailleurs pas comme un cas particulier. Il faut remarquer cependant que cet écart à l'extensivité, supposée depuis toujours dans tous les modèles, n'était pas prévisible *a priori*, mais que le modèle contient lui-même les

conditions nécessaires à son applicabilité. Le fait que ces écarts à l'extensivité ne peuvent être observés que dans certaines conditions s'explique, et il n'y a aucune contradiction avec l'utilisation des modèles extensifs dans la technologie.

Dans l'article (V) intitulé "Équations de diffusion, fonctions de distribution, viscosités et coefficients de diffusion, fonctions de corrélation", est abordée une extension de la théorie à la généralisation des équations de diffusion des théories standards. Avec ces équations généralisées apparaissent naturellement les notions de déplacement élastique, décrivant des mouvements aléatoires locaux de faible amplitude, et de déplacement visqueux, décrivant les mouvements aléatoires à grande distance. À chacun de ces deux types de mouvements est associé un temps caractéristique propre, et on montre que ces deux temps peuvent différer d'un grand nombre d'ordre de grandeurs à suffisamment basse température. Les fonctions de corrélations associées à différentes méthodes spectroscopiques sont calculées à l'aide de ces équations de diffusion. On trouve que ces fonctions ne sont pas des exponentielles, mais plutôt des "exponentielles étirées", la forme exponentielle pure n'étant qu'une approximation valide aux temps suffisamment courts, et aux temps suffisamment longs.

Enfin, dans l'article (VI) intitulé "Application à un liquide formant une phase vitreuse, l'orthoterphényl (OTP)", la plupart des résultats théoriques obtenus dans les articles précédents est appliqué à la description d'un grand nombre de données expérimentales variées de la littérature, obtenues avec ce système exemplaire. On montre qu'il est ainsi possible de rationaliser l'ensemble de ces données. En particulier, la température de transition vitreuse apparaît comme la limite basse température d'une transition de phase très étalée depuis la température de fusion du cristal, analogue à la transition nématique-isotrope, mais de nature à la fois translationnelle et rotationnelle.

Il faut admettre que les conséquences du modèle fabriqué à l'origine pour interpréter des expériences RMN, et surtout celles de son extension en dehors du domaine des seuls cristaux liquides a de quoi surprendre au premier abord. C'est seulement après une revue très complète d'un grand nombre de résultats expérimentaux, revue qui a pris beaucoup de temps et n'a jamais révélé de contradiction, qu'il a été décidé de soumettre ce modèle à l'attention de la communauté.

Ce travail ne peut être considéré comme un aboutissement. Un certain nombre d'aspects n'ont pas été abordés. Par exemple, pour les substances nématogènes, le test de la description unifiée des résultats de diffusion de la lumière, qui a été la motivation historique du développement de la théorie standard des modes élastiques pour décrire ces résultats en phase nématique, n'a pas été traité. Autre exemple : pour les liquides usuels, on s'est limité à des situations loin du point critique, c'est-à-dire quand la présence de la phase gazeuse au-dessus du liquide peut être ignorée. Il convient donc de généraliser la théorie au problème des liquides peu denses, ainsi que d'explorer sa possible extension à la phase gazeuse et voir si on peut appliquer ce type de description au système liquide-gaz. Enfin, les aspects purement mécaniques n'ont pas été abordés. Puisque l'élasticité intervient de façon fondamentale dans la description, il faut reformuler la mécanique des fluides standard pour qu'apparaisse explicitement la notion d'élasticité dans les équations.

C'est cette reformulation, dont on verra qu'elle permet de décrire de façon unifiée l'essentiel des comportements rhéologiques des fluides (passage continu entre les réponses élastique, visco-élastique, plastique et visqueuse, en fonction de la nature, la durée et l'intensité des sollicitations mécaniques, ainsi que de la température), qui sera l'objet du prochain article de cette série.

Enfin, on peut se demander comment raccorder le formalisme hautement non-conventionnel de cette théorie, qui permet de calculer des quantités physiques mesurables, à celui de la théorie statistique standard, qui permet en principe de calculer les mêmes quantités. Ce problème reste pour l'instant ouvert, mais la piste à suivre pour le résoudre semble claire. Elle est probablement contenue dans la forme postulée dans (III) pour le couplage entre les mouvements aléatoires microscopiques, lesquels sont décrits de façon uniquement statistique (à l'aide d'équations de diffusion), et les mouvements macroscopiques qui sont décrits de façon mécaniste. En d'autres termes, on introduit un indéterminisme fondamental dans la description du mouvement des objets. Le raccord avec la théorie standard ne pourra donc se faire qu'au niveau de la statistique quantique, qui elle aussi contient dans son essence un indéterminisme du même type. Une comparaison détaillée ne sera possible que dans un stade ultérieur du développement de la présente théorie, quand tous les aspects mécaniques, dont certains ont été évoqués plus haut, auront été explorés.

Il est espéré que ces informations préliminaires aideront le lecteur à la compréhension des articles (I) à (VI) proposés.

F. Volino

Bibliographie

- [1] Esnault P., Casquilho J.P. et Volino F., *Liq. Cryst.* **3** (1988) 1425.
- [2] Esnault P., Casquilho J.P., Volino F., Martins A.F., Blumstein A. et Blumstein R.B., *Liq. Cryst.* **5** (1990) 607.
- [3] Galland D., Gérard H., Ratto J.A. et Volino F., *Macromolecules* **25** (1992) 4519.
- [4] Gérard H., Avalos J., Galland D. et Volino F., *Liq. Cryst.* **12** (1992) 649.
- [5] Ferreira J.B., Gérard H., Galland D. et Volino F., *Liq. Cryst.* **13** (1993) 645.
- [6] Esnault P., Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France (1988).
- [7] Casquilho J.P., Thèse de l'Université Nova de Lisboa, Portugal (1989).
- [8] Gérard H., Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France (1993).
- [9] Abragam A., "Les Principes du Magnétisme Nucléaire" (Presses Universitaires de France, 1961).