



HAL
open science

**Etude optique de la surface libre de liquides nématiques,
d'une interface nématique isotrope et de films
monomoléculaires. Analyse de l'intensité réfléchie et du
spectre de la lumière diffusée**

Dominique Langevin

► **To cite this version:**

Dominique Langevin. Etude optique de la surface libre de liquides nématiques, d'une interface nématique isotrope et de films monomoléculaires. Analyse de l'intensité réfléchie et du spectre de la lumière diffusée. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1974. Français. NNT: . tel-00011821

HAL Id: tel-00011821

<https://theses.hal.science/tel-00011821>

Submitted on 8 Mar 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

UNIVERSITÉ DE PARIS

n° A.O. 10.019

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Dominique LANGEVIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ETUDE OPTIQUE DE LA SURFACE LIBRE DE LIQUIDES NEMATIQUES, D'UN
INTERFACE NEMATIQUE ISOTROPE ET DE FILMS MONOMOLECULAIRES. ANA-
LYSE DE L'INTENSITE REFLECHIE ET DU SPECTRE DE LA LUMIERE DIF-
FUSEE "

Soutenue le : 6 Juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BROSEL
A. KASTLER
Mme M.A. BOUCHIAT
MM. P.G. DE GENNES
M. CANDAU

Président

Examineurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
n° A.O.10019

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Dominique LANGEVIN

pour obtenir le grade de Docteur es Sciences

Sujet de la thèse : "ETUDE OPTIQUE DE LA SURFACE LIBRE DE LIQUIDES NEMATIQUES,
D'UN INTERFACE NEMATIQUE ISOTROPE ET DE FILMS MONOMOLECULAIRES. ANALYSE DE L'INTENSITE REFLECHIE ET DU SPECTRE
DE LA LUMIERE DIFFUSEE".

Soutenue le 6 Juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. BROSSSEL	}	Président
	A. KASTLER		
Mme	M.A. BOUCHIAT	}	Examineurs
MM.	P.G. DE GENNES		
	S. CANDAU		

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, dans le groupe de recherche de MM. les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL. Le sujet abordé était nouveau dans le groupe. Je les remercie de m'avoir offert d'excellentes conditions pour l'entreprendre.

Madame BOUCHIAT a dirigé ce travail. Son aide concernant la partie théorique, ses conseils et ses encouragements m'ont été très précieux. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie J. MEUNIER de m'avoir permis de mettre à profit un montage qu'il avait mis au point et de m'avoir fait bénéficier de conseils toujours judicieux.

Je remercie J.C. HERPIN d'avoir su entretenir une ambiance détendue et agréable dans la salle du réseau.

Je remercie également les autres chercheurs et les techniciens du groupe, en particulier M. LEGAUT pour l'analyseur de spectre en temps réel, Madame BERLAND pour l'équipement électronique, MM. CASSOU et GUILLAUME pour les nombreux dispositifs de chauffage d'échantillons.

M. le Professeur P.G. DE GENNES a été le premier instigateur de ces expériences sur les cristaux liquides. Je le remercie de l'intérêt constant qu'il leur a manifesté. Les contacts que j'ai eus avec son groupe de recherche d'Orsay m'ont permis de ne pas être isolée dans ce domaine en évolution rapide.

MM. KELKER, VIOVY, RONDELEZ, VILANOVE et LIEBERT m'ont donné des échantillons de cristaux liquides très purs. Je les en remercie.

Madame L. TER-MINASSIAN m'a donné d'utiles conseils sur les films monomoléculaires. Je lui exprime ma reconnaissance.

J'adresse enfin tous mes remerciements à Madame EMO, Mlle BRODSCHI, Mlle BERNARD et Madame AUDOIN qui se sont chargées avec beaucoup de gentillesse de la réalisation matérielle de cet exemplaire de thèse.

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES</u>	6
I) Classification	6
II) Théorie Elastique des nématiques- Fluctuations de l'orientation	8
III) Théorie Hydrodynamique des nématiques	11
IV) Transition nématique-isotrope	15
<u>CHAPITRE II : SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE LIBRE D'UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE</u>	20
I) Simplification de la théorie hydrodynamique pour résoudre le problème des ondes de surface	21
II) Puissance spectrale des fluctuations de la coordonnée verticale des points de la surface	25
III) Calcul explicite de $P_{\vec{q}}(\omega)$ en l'absence de distorsion d'orientation au voisinage de la surface libre	27
1) <u>Champ magnétique horizontal parallèle à \vec{q} et molécules parallèles à la surface libre</u>	28
2) <u>Champ magnétique horizontal perpendiculaire à \vec{q} et molécules parallèles à la surface libre</u>	32
3) <u>Champ magnétique vertical et molécules verticales à la surface libre</u>	32
IV) Comparaison des spectres relatifs à un liquide simple et à un liquide nématique	33
V) Influence d'une configuration d'orientation distordue au voisinage de la surface libre	35
VI) Champ magnétique nul	37
<u>CHAPITRE III : SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES D'UN LIQUIDE RECOUVERT D'UN FILM MINCE</u>	40
I) Propriétés viscoélastiques des films	41
II) Calcul du spectre des fluctuations	45
III) Modifications apportées par un film déposé sur un liquide	47
<u>CHAPITRE IV : CALCUL DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN INTERFACE LIQUIDE EN FONCTION DES PROPRIETES MOLECULAIRES</u>	54
I) Calcul de Born et Wolf de l'intensité réfléchie et réfractée par un milieu.	56

II) Diffusion de la lumière par les rugosités de surface	59
1) <u>Diffusion autour du faisceau réfracté</u>	59
2) <u>Diffusion autour du faisceau réfléchi</u>	62
3) <u>Intensité diffusée aux petits angles, par unité de surface et d'angle solide</u>	63
III) Diffusion par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire	65
IV) Diffusion par les fluctuations d'anisotropie dans un film monomoléculaire : nématique à deux dimensions	66
V) Diffusion par les fluctuations du coefficient de réflexion d'un liquide nématique	70
1) <u>Réflexion et réfraction par un milieu uniaxe</u>	70
2) <u>Diffusion par les fluctuations du coefficient de réflexion d'un nématique</u>	72
3) <u>Estimation de l'ordre de grandeur de l'intensité diffusée</u>	75
a) Fluctuations d'orientation dans le plan de la surface	75
b) Fluctuations de l'angle de l'axe optique avec la normale	76
VI) Diffusion par un film de savon	78
<u>CHAPITRE V : DESCRIPTION DU MONTAGE POUR L'ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE ET MISE AU POINT SUR QUELQUES CAS SIMPLES</u>	80
I) Système optique	80
II) Analyse en fréquence	82
III) Exemples des possibilités du montage	83
1) <u>Rapport signal sur bruit</u>	83
2) <u>Analyse des basses fréquences</u>	85
IV) Chauffage des échantillons	86
1) <u>Surface libre des cristaux liquides en champ magnétique horizontal</u>	86
2) <u>Surface libre du M.B.B.A en champ vertical</u>	87
3) <u>Interface nématique-isotrope du M.B.B.A. en champ horizontal</u>	88
4) <u>Interface nématique-isotrope du M.B.B.A. en champ vertical</u>	89
<u>CHAPITRE VI : RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA SURFACE LIBRE DE DIVERS CRISTAUX LIQUIDES</u>	91
I) Surface libre du methoxy-benzilidène-butyl-aniline (M.B.B.A.)	91
1) <u>Origine, pureté, évolution des échantillons étudiés</u>	91
2) <u>Détermination de l'orientation des molécules à la surface libre à partir des mesures de coefficients de réflexion</u>	92
3) <u>Analyse spectrale de la lumière diffusée</u>	94

a) Mesure de tension superficielle et de viscosité en présence d'un champ magnétique	94
b) Mesures en champ magnétique nul	98
c) Analyse spectrale de la lumière diffusée à basse fréquence	100
II) Surface libre du para-azòxy-anisole (PAA)	103
1) <u>Origine, pureté, évolution des échantillons étudiés</u>	103
2) <u>Détermination de l'orientation des molécules à la surface libre à partir des mesures du coefficient de réflexion</u>	103
3) <u>Analyse spectrale de la lumière diffusée dans un champ magnétique horizontal</u>	104
4) <u>Discussion des résultats</u>	107
III) Surface libre d'un cristal liquide cholestérique (CEEEC)	108
<u>CHAPITRE VII : INTERFACE NEMATIQUE-ISOTROPE</u>	112
I) Mesures de coefficients de réflexion	112
1) <u>Mesures dans un champ magnétique horizontal</u>	112
2) <u>Mesures en l'absence de champ magnétique</u>	114
3) <u>Dynamique de l'orientation et de la désorientation des molécules</u>	118
4) <u>Action d'un champ magnétique vertical</u>	118
II) Analyse spectrale de la lumière diffusée	123
1) <u>Calcul théorique du spectre</u>	123
2) <u>Résultats expérimentaux</u>	126
3) <u>Estimation de la longueur de cohérence à la température de transition</u>	127
<u>CHAPITRE VIII : ANISOTROPIE DE L'ABSORPTION LUMINEUSE DANS UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE ORIENTE</u>	129
I) Section efficace de diffusion dans un milieu anisotrope	130
II) Section efficace totale de diffusion pour un cristal liquide nématique	135
III) Résultats expérimentaux	136
IV) Turbidité de la phase isotrope	142
<u>CHAPITRE IX : FILMS MONOMOLECULAIRES A LA SURFACE DE L'EAU</u>	146
I) Surface libre de l'eau pure	147
II) Films d'acide myristique et stéarique sur l'eau	153

	1) Préparation des films	153
	2) Résultats	154
<u>CONCLUSION</u>		157
<u>APPENDICE A</u>	Composante basse fréquence du spectre de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques à la surface libre d'un nématique	
<u>APPENDICE B</u>	Influence d'une configuration d'orientation distordue au voisinage de la surface libre.	
<u>APPENDICE C</u>	Spectre des fluctuations thermiques des déplacements verticaux et horizontaux à la surface d'un liquide recouvert d'un film mince.	
<u>APPENDICE D</u>	Calcul d'intégrales par la méthode de la phase stationnaire	
<u>APPENDICE E</u>	Prévisions théoriques concernant la réflectivité de l'interface nématique-isotrope.	
<u>APPENDICE F</u>	Calcul de la section efficace totale de diffusion par les fluctuations thermiques d'orientation dans un nématique	
<u>APPENDICE G</u>	Calcul de l'aire d'une surface liquide, compte tenu de la courbure imposée par les parois d'un récipient cylindrique.	

I N T R O D U C T I O N

On connaît depuis longtemps l'existence d'un phénomène de diffusion au niveau d'une interface liquide, qui a pour origine les fluctuations thermiques de la position des molécules ⁽¹⁾. La surface ainsi continuellement déformée est soumise à une force de rappel due à la capillarité, qui tend à lui redonner sa forme plane. Le mouvement du liquide est amorti par sa viscosité. Les rides excitées thermiquement ont une très faible amplitude, de l'ordre de 10 \AA . La surface déformée se comporte comme une superposition de réseaux diffusant la lumière dans une direction qui dépend du pas p de chaque réseau. La répartition spectrale de la lumière diffusée dans cette direction reflète l'évolution temporelle des fluctuations de surface de longueur d'onde p .

Les premiers travaux expérimentaux ont porté sur l'intensité de la diffusion. Ce n'est que lorsque l'on a disposé de lasers comme sources lumineuses qu'il est devenu possible d'analyser le spectre de la lumière diffusée. Depuis 1967 cette étude fait l'objet de recherches détaillées dans notre laboratoire ⁽²⁾.

L'interprétation des résultats expérimentaux exige la connaissance de la forme théorique du spectre. Son calcul se ramène à la résolution des équations de l'hydrodynamique avec des conditions initiales déduites des propriétés du système à l'équilibre thermodynamique. ⁽³⁾ L'analyse des résultats expérimentaux permet de déduire, pour un liquide simple, la valeur de la tension superficielle σ et de la viscosité η . L'intérêt essentiel de ce nouveau procédé de mesure est de n'appliquer aucune contrainte au liquide autre que l'éclairement par un laser, alors que les procédés classiques introduisent des perturbations beaucoup plus importantes. On peut présager que dans le cas d'interfaces plus complexes, la forme spectrale contient des informations plus riches sur les mouvements moléculaires près de la surface qui ne se limitent pas à la seule détermination des paramètres σ et η .

Avant de commencer ce travail, nous avons collaboré avec J. MEUNIER, qui avait mis au point le montage expérimental, à l'étude de divers liquides simples afin de vérifier le bien fondé de la méthode. Il nous a semblé alors souhaitable de l'étendre à deux types de milieux pour lesquels l'interprétation des méthodes de mesures classiques est délicate : les cristaux liquides et les films monomoléculaires.

Depuis 1888, on connaît des matériaux qui ont la fluidité de l'eau et les propriétés optiques anisotropes d'un cristal, que l'on dénomme "cristaux liquides". Pendant longtemps, ces corps sont restés des curiosités

de laboratoire. On leur a découvert récemment des applications technologiques remarquables. En effet, leurs propriétés optiques sont très sensibles à de faibles perturbations extérieures : température, champs électriques et magnétiques, d'où la possibilité de les utiliser pour le télé-af-fichage. Ce renouveau d'intérêt a suscité de nombreux travaux théoriques portant sur les problèmes de structure, élasticité, hydrodynamique ⁽⁴⁾. En raison de la grande variété des phases qu'ils présentent, ils ont beaucoup enrichi les données expérimentales sur les changements de phase et stimulé de nouveaux travaux théoriques ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ dans ce domaine. Le champ des recherches expérimentales s'est très diversifié grâce aux travaux de chimistes qui ont permis de disposer de produits purs et présentant des phases mésomorphes à la température ambiante. Un grand nombre de problèmes ont pu être alors élucidés, en particulier en France sous l'impulsion de P.G. DE GENNES.

Lorsque ce travail a commencé, les propriétés hydrodynamiques des cristaux liquides nématiques étaient encore très mal connues. Il se posait alors le problème de la détermination de la viscosité. Dans la description de Eriksen et Leslie ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ du couplage entre le mouvement du liquide et l'orientation des molécules il fallait six coefficients pour décrire les propriétés de viscosité des nématiques. Parodi ⁽⁹⁾ a montré par la suite que seuls cinq de ces coefficients étaient indépendants. Depuis très longtemps des mesures de viscosité par des méthodes conventionnelles (viscosimètres à capillaire) avaient montré que les molécules s'orientent dans la direction de l'écoulement. En 1935 MIESOWICZ ⁽¹⁰⁾ fut le premier à mettre en évidence l'anisotropie de la viscosité en utilisant un champ magnétique pour orienter les molécules, grâce à la forte anisotropie de la susceptibilité magnétique, dans une direction différente de celle de l'écoulement. Mais dans toutes ces expériences les parois de verre modifient localement l'orientation des molécules. L'interprétation des coefficients mesurés dépend de la qualité de l'alignement des molécules qui peut difficilement être contrôlée.

Notre méthode de mesure de la viscosité basée sur l'analyse spectrale de la lumière diffusée par l'interface semblait mieux appropriée puisque son principal avantage est de ne pas introduire de perturbation dans le milieu étudié. Nous pouvions orienter le liquide nématique à l'aide d'un champ magnétique, et fixer la direction du vecteur d'onde \vec{q} des fluctuations étudiées vis à vis du champ. Nous nous attendions à ce que le spectre des fluctuations de surface soit anisotrope, c'est à dire dépende de l'angle de \vec{q} avec le champ. Nous espérons en déduire plusieurs paramètres : viscosités, tension superficielle. Signalons que les viscosités peuvent aussi se déduire d'expériences de diffusion en volume ⁽¹¹⁾ et d'absorption ultrasonore ⁽¹²⁾. Ceci a été fait dans d'autres laboratoires, simultanément à nos expériences. Les modes hydro-

dynamiques étudiés ne sont pas les mêmes dans les deux types d'expériences et il est intéressant de comparer les résultats obtenus par les divers procédés.

Il se posait également alors le problème de l'orientation des molécules à la surface libre. On savait qu'une surface solide oriente les molécules à son voisinage, et on pensait qu'il devait en être de même pour une surface libre. Les méthodes optiques dont nous disposions ont permis d'apporter une réponse à ce problème. Le liquide étant anisotrope on dispose en effet d'un type d'information supplémentaire : la variation de l'intensité et de la polarisation du faisceau réfléchi avec la direction de la polarisation du faisceau incident. Cette variation est reliée très simplement à l'angle d'inclinaison des molécules imposé par la surface libre.

Il est possible de créer des situations où l'orientation imposée par la surface libre est différente de l'orientation en volume imposée par l'application d'un champ magnétique. Il en résulte une distorsion des molécules au voisinage de la surface. On peut prévoir qu'il existe une analogie entre un film et la couche distordue. On verra dans la suite qu'il est possible de préciser cette analogie en dotant le film d'une viscosité de surface proportionnelle à l'épaisseur de la couche distordue.

Les méthodes dont nous disposions permettaient également d'étudier un type d'interface de caractère nouveau tel que l'interface nématique-isotrope, où les deux phases en contact ne diffèrent l'une de l'autre que par des propriétés d'ordre dans l'orientation des molécules. P.G. DE GENNES a calculé l'expression de la tension superficielle entre les deux phases et a relié sa valeur à la portée des corrélations dans la phase isotrope à la température de transition ⁽⁵⁾. Cette longueur est très faible, de l'ordre de 100 Å, et le nombre d'expériences qui permettent de l'atteindre est assez limité. L'interface nématique isotrope est obtenue en appliquant un gradient de température au liquide et il est difficile à stabiliser. D'autre part la tension superficielle n'est que de l'ordre de quelques 10^{-2} dynes/cm. Toutes ces raisons font que la mesure de γ est inaccessible par les procédés usuels.

Les problèmes rencontrés au début de ce travail étaient par maints aspects reliés à ceux de l'analyse spectrale de la lumière diffusée par un film. Ceci nous a conduit à nous intéresser à ces derniers. Nous avons choisi de commencer cette étude sur le plan expérimental par des systèmes simples et en principe bien connus : les films monomoléculaires d'acides gras sur l'eau. Nous nous attendions à ce que les propriétés viscoélastiques du film modifient le spectre de la lumière diffusée par la surface de l'eau pure. Nous comptions déterminer ainsi plusieurs coefficients viscoélastiques. Les procédés classiques de mesures de ces coefficients ne fournissent à l'heure actuelle que des résultats incomplets et d'interprétation très délicate.

L'étude de ces films devrait permettre d'aborder ensuite des systèmes plus compliqués. On a récemment postulé l'existence de phases nématiques à deux dimensions ⁽¹³⁾. Ici encore les méthodes optiques : analyse de la lumière réfléchie sous incidence de Brewster (ellipsométrie) ⁽¹⁴⁾, diffusion de la lumière ⁽¹⁵⁾ seront les procédés de choix pour l'étude de ces systèmes.

L'interprétation des résultats expérimentaux nécessite un certain nombre de calculs théoriques que l'on trouvera développés dans ce travail. En premier lieu, il faut calculer le spectre des fluctuations de surface, c'est à dire, comme dans le cas du liquide simple, résoudre un problème hydrodynamique, en se fixant des conditions initiales ⁽³⁾. Le spectre dépend d'un certain nombre de paramètres que l'analyse des résultats expérimentaux permet de déterminer. Pour les nématiques nous avons utilisé la nouvelle théorie hydrodynamique qui venait d'être élaborée ⁽⁴⁾. Dans le domaine de fréquences et de longueurs d'onde étudiées expérimentalement le spectre théorique dépend de la tension superficielle et de trois coefficients de viscosité, combinaisons linéaires des cinq coefficients de Leslie. Pour les films monomoléculaires, le spectre dépend, outre de la viscosité et de la tension superficielle du liquide support, de quatre coefficients visco-élastiques caractéristiques du film : pression de surface, compressibilité, et les deux viscosités associées.

Il se pose également le problème de l'intensité diffusée par les différents types de fluctuations présentes à la surface : fluctuations du déplacement vertical des points de la surface qui existent pour tous les interfaces, fluctuations de densité d'un film monomoléculaire, fluctuations d'orientation dans un film (nématique à deux dimensions) ou dans un nématique (fluctuations du coefficient de réflexion). Les calculs existants ⁽¹⁶⁾ de l'intensité diffusée par un interface liquide ne pouvaient s'appliquer qu'au premier type de fluctuations car ils utilisaient les propriétés de continuité du champ électromagnétique de part et d'autre de la surface déformée. Nous avons alors été amené à mettre au point une nouvelle méthode de calcul utilisant le champ rayonné par les dipôles induits, dans l'esprit de celle qui permet d'obtenir une formule du type Van Hove ⁽¹⁷⁾ pour la diffusion de la lumière en volume. Cette méthode apporte la solution aux problèmes posés aussi bien par les cristaux liquides que par les films.

Enfin au cours de ce travail nous avons été amenés à nous intéresser à un problème différent des problèmes de surfaces. Dans les expériences sur l'interface nématique-isotrope, nous observions les lumières réfléchie et diffusée par l'interface. Mais nous obtenions aussi une lumière réfléchie par le fond de la cellule contenant le liquide, ayant traversé la phase nématique. Ce faisceau présentait des variations d'intensité de caractère spectaculaire lorsque nous changions la direction de polarisation du faisceau incident vis à

vis de l'orientation des molécules. Nous avons montré que ceci résulte de la forte anisotropie de l'absorption de la phase nématique orientée. Le processus d'absorption a pour origine la diffusion par les fluctuations thermiques d'orientation des molécules, responsables de l'aspect trouble caractéristique de la phase nématique. Nous avons calculé la valeur théorique du coefficient d'absorption et montré que sa détermination sur un échantillon nématique orienté, dans trois géométries bien choisies, constitue un procédé de mesure des trois coefficients d'élasticité de Frank. L'intérêt de ce procédé est de fournir ces trois coefficients pour le même échantillon, alors que les autres techniques n'en donnent qu'au plus deux. Néanmoins, comme on le verra, l'interprétation des valeurs expérimentales des coefficients d'absorption est parfois difficile en raison des défauts d'orientation qui produisent des absorptions parasites.

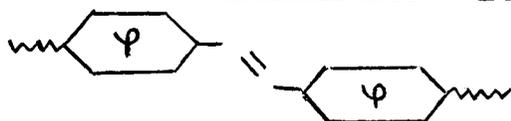
Nous commençons cet exposé par un chapitre d'introduction sur les cristaux liquides dans laquelle nous précisons les notions utiles par la suite. Dans le chapitre II nous calculons le spectre de la lumière diffusée par la surface libre d'un liquide nématique, puis par un film monomoléculaire au chapitre III. Dans le chapitre IV nous détaillons une nouvelle méthode de calcul de l'intensité diffusée par les fluctuations de surface, que nous appliquons à plusieurs cas particuliers : fluctuations du déplacement vertical des molécules, fluctuations de densité d'un film monomoléculaire, fluctuations d'orientation..... Le chapitre V est consacré à la description du montage expérimental. Les résultats expérimentaux sur la surface libre des cristaux liquides sont rapportés au chapitre VI et ceux relatifs à l'interface nématique-isotrope au chapitre VII. Le chapitre VIII concerne les résultats théoriques et expérimentaux sur la turbidité de la phase nématique. On trouvera au chapitre IX une amorce du travail expérimental sur les films monomoléculaires, dépassant le cadre de cette thèse, que nous espérons mener à bien dans les années à venir. Nous indiquons enfin les conclusions que l'on peut tirer de cette étude et décrivons des prolongements possibles.

GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

Le but de ce chapitre est de présenter les notions sur les cristaux liquides indispensables comme point de départ dans l'interprétation des phénomènes que nous avons étudiés. Nous commencerons par un bref rappel des propriétés générales de ces matériaux et de leur classification. Il existe de nombreux livres et articles généraux excellents sur ce sujet que l'on pourra consulter pour plus de détails ⁽⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. Nous insisterons ensuite sur l'élasticité et l'hydrodynamique des nématiques et sur la nature de la transition nématique-isotrope.

I - Classification

Dans un cristal, il existe un ordre de position des molécules. Le matériau présente une résistance à la compression et au cisaillement. Il donne un phénomène de réflexion de Bragg. Dans une phase liquide, au contraire, le désordre est complet. Le matériau résiste à la compression, mais pas au cisaillement et ne donne pas lieu à une réflexion de Bragg. Certaines phases présentent des propriétés intermédiaires. On les rencontre souvent sur des composés formés de molécules allongées contenant deux noyaux benzéniques auxquels



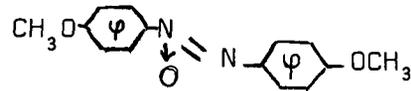
sont attachés deux chaînes carbonées (voir schéma). Les noyaux confèrent une rigidité à la molécule, alors que les chaînes lui

donnent de la flexibilité. Il a été mis au point une classification de ces nouvelles phases, dites cristaux liquides, suivant la nature de l'ordre de position des centres de gravité et de l'ordre d'orientation des molécules.

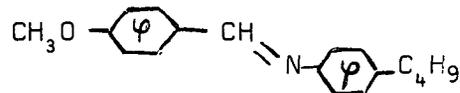
a) Nématiques

La phase nématique ne présente pas de réflexion de Bragg comme le font les cristaux, mais elle a des propriétés anisotropes : elle est très biréfringente et optiquement uniaxe. Les centres de gravité sont répartis au hasard, comme dans un liquide, mais les molécules s'alignent parallèlement les unes aux autres. La direction d'alignement est celle de l'axe optique du milieu. L'ordre dans l'orientation s'établit sur des distances de l'ordre de 0,1 μ. On a longtemps cru que le milieu présentait une structure en domaines analogue à celle des ferromagnétiques. Il est à présent établi ⁽⁴⁾ que l'orientation varie de manière continue dans le milieu. On adopte pour la décrire une fonction $\vec{n}(\vec{r})$ où \vec{n} , appelé directeur, est un vecteur unitaire parallèle à la direction

moyenne des molécules au point \vec{r} . Jusqu'ici, on n'a jamais observé de polarisation électrique macroscopique de ces liquides (alors que les molécules possèdent un moment dipolaire électrique) : \vec{n} et $-\vec{n}$ décrivent donc le même milieu. Des forces faibles : action des parois de l'échantillon, champs magnétiques de l'ordre de 1000 gauss, imposent la direction de \vec{n} . On peut alors réaliser une orientation complète de l'échantillon en traitant les surfaces du récipient par frottement ou par des détergents, ou encore à l'aide d'un champ magnétique. Les exemples classiques de composés nématiques sont le para-azoxyanisole (P.A.A ; domaine nématique 118 - 135 °C)



et le méthoxy-benzilidène-butyl-aniline (M.B.B.A., nématique de 20 à 46°C)



b) Cholestériques.

Certaines molécules allongées et chirales (distinctes de leur image dans un miroir) forment une phase assez analogue à la phase nématique à l'échelle de quelques distances moléculaires. Mais cette phase possède une torsion spontanée : les molécules qui ont en général une extrémité coudée, ne se disposent pas strictement parallèlement les unes aux autres. Elles adoptent une configuration en hélice, dont le pas est typiquement de l'ordre de 3000 Å. Il s'en suit que ces composés présentent un phénomène de réflexion de Bragg dans le visible.

Un champ magnétique ne peut pas servir à orienter un cholestérique comme un nématique. Il distord la structure et au dessus d'un seuil H_c inversement proportionnel au pas p ($H_c \sim 10^4$ G pour $p = 10 \mu$) le matériau devient nématique.

c) Smectiques

Dans cette phase les molécules se répartissent en couches dont l'épaisseur est de l'ordre de la taille de la molécule (20 à 30 Å). On obtient alors un système de réflexion de Bragg caractéristique de la structure en couches. A l'intérieur des couches, les centres de gravité des molécules sont disposés au hasard, mais les molécules sont parallèles entre elles. Les couches ont donc un caractère liquide : en effet on n'observe pas de système de Bragg relatif à une périodicité de la position des molécules à l'intérieur des couches. Ceci est également à l'origine de propriétés très particulières. Ces composés

forment des gouttes à gradins. Les gradins sont des ensembles de couches superposées, et glissent facilement les uns sur les autres.



II - Théorie Elastique des nématiques. Fluctuations de l'orientation.

Dans un crystal, un déplacement des centres de gravité des molécules provoque une variation d'énergie du milieu. Dans un nématique, comme dans un liquide simple, ce déplacement ne provoque pas de variation de la densité locale, donc pas de variation d'énergie. En revanche lorsqu'il apparaît une distorsion dans l'orientation, elle crée une variation d'énergie élastique du type :

$$F_d = \frac{1}{2} \int d^3r K_{ijkl} \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \frac{\partial n_k}{\partial x_l}$$

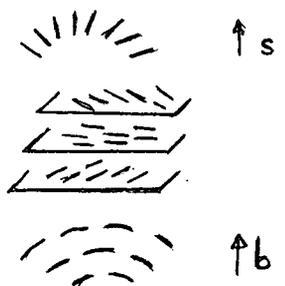
les coefficients K_{ijkl} sont des coefficients élastiques du milieu. Compte tenu de la symétrie du milieu, cette expression se réduit à : ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

$$F_d = \frac{1}{2} \int d^3r (K_{11}s^2 + K_{22}t^2 + K_{33}b^2 + K_s \nabla \cdot \vec{s} + K_B \nabla \cdot \vec{b}) \quad (1-1)$$

$\vec{s} = \vec{n}(\text{div } \vec{n})$ caractérise les déformations en éventail (splay)

$t = \vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n}$ caractérise les déformations de torsion

$\vec{b} = \vec{n} \wedge \text{rot } \vec{n}$ caractérise les déformations de flexion (bend)



Les deux derniers termes de (1-1) sont en fait des termes de surface et n'interviennent généralement pas dans la description des phénomènes observés. C'est pourquoi nous les laisserons de côté dans ce qui suit. K_{11} , K_{22} et K_{33} sont les trois constantes élastiques de Frank.

Si on applique un champ magnétique, il apparaît également une variation d'énergie dont la partie anisotrope est $F_m = -\frac{1}{2} \int d^3r (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \chi_a$ où χ_a est l'anisotropie de la susceptibilité magnétique : $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$. Pour tous les nématiques connus $\chi_a > 0$.

Au total, l'énergie libre du milieu est donnée par :

$$F = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \wedge \text{rot } \vec{n})^2 - \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \} \quad (1-2)$$

La configuration d'énergie minimale correspond à $\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0$, constant dans tout l'espace et parallèle à \vec{H} . Nous prendrons la direction de \vec{n}_0 comme axe Oz. L'agitation thermique fait apparaître de petites composantes $n_x(\vec{r})$, $n_y(\vec{r})$. Considérons ⁽²¹⁾ les transformées de Fourier de ces quantités :

$$n_\alpha(\vec{q}) = \int \vec{e}_\alpha \cdot \vec{n}(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad \alpha = 1, 2$$

\vec{e}_2 est un vecteur perpendiculaire à \vec{q} et à Oz ; $\vec{e}_1 = \vec{e}_2 \wedge \vec{n}_0$. L'énergie libre devient (pour un volume unité) :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha=1,2} |n_\alpha(\vec{q})|^2 (K_{33} q_z^2 + K_{\alpha\alpha} q_\perp^2 + \chi_a H^2) \quad q_\perp = \vec{q} \cdot \vec{e}_1$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne les moyennes thermiques :

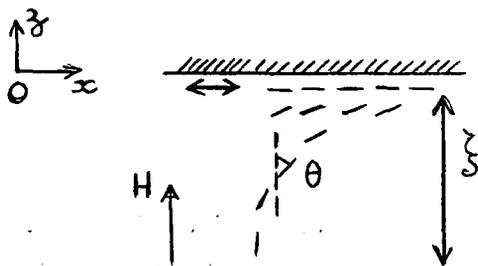
$$\langle |n_\alpha(\vec{q})|^2 \rangle = \frac{kT}{K_{33} q_z^2 + K_{\alpha\alpha} q_\perp^2 + \chi_a H^2} \quad (1-3)$$

Le cas $K_{11} = K_{22} = K_{33}$ est très simple. Par transformation de Fourier inverse, on peut calculer la fonction de corrélation :

$$\langle (\vec{n}(\vec{r}) - \vec{n}_0) \cdot (\vec{n}(\vec{r}') - \vec{n}_0) \rangle = \frac{kT}{2\pi K R} e^{-R/\xi} \quad \text{avec } R = |\vec{r} - \vec{r}'| \quad \text{et}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{\chi_a}} \frac{1}{H} \quad (1-4)$$

ξ est appelée longueur de corrélation magnétique. Typiquement $\xi \sim 1 \mu$ pour $H = 10^4$ G. La longueur ξ donne aussi la portée des effets perturbateurs dus aux surfaces de limitation de l'échantillon. Nous allons illustrer ceci sur un cas simple. Le schéma ci-dessous montre l'exemple d'une paroi traitée de façon



telle que les molécules s'alignent parallèlement à Ox à son contact, alors que le liquide est soumis à un champ parallèle à Oz.

Si θ désigne l'angle des molécules avec H, l'énergie élastique (eq 1-2) par unité de surface se met sous la forme :

$$\mathcal{F} = \int_{-\infty}^0 \left[\frac{1}{2} K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin^2 \theta \right] dz$$

Faisons varier $\theta(z)$ d'une quantité infinitésimale $\delta\theta(z)$; \mathcal{F} varie de

$$\delta \mathcal{F} \sim \int_{-\infty}^0 \left[K \frac{d\theta}{dz} \frac{d\delta\theta}{dz} + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta \delta\theta \right] dz$$

si l'on intègre par parties le premier terme, en tenant compte de ce que $\delta\theta(0) = \delta\theta(-\infty) = 0$ car les conditions aux limites sur l'orientation sont fixées :

$$\delta \mathcal{F} \sim \int_{-\infty}^0 \left[-K \frac{d^2\theta}{dz^2} + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta \right] \delta\theta(z) dz$$

La configuration physiquement réalisée est celle qui minimise l'énergie \mathcal{F} , soit $\delta \mathcal{F} = 0$ quelque soit $\delta\theta(z)$ (22) :

$$K \frac{d^2\theta}{dz^2} = \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta$$

En intégrant cette équation et en tenant compte des conditions aux limites

$$\theta = \frac{d\theta}{dz} = 0 \text{ pour } z = -\infty \text{ et } \theta = \frac{\pi}{2} \text{ pour } z=0, \text{ on obtient}$$

$$\frac{d\theta}{dz} = \sqrt{\frac{\chi_a}{K}} H \sin \theta = \frac{\sin \theta}{\xi}$$

et
$$\text{tg } \frac{\theta}{2} = e^{z/\xi}$$

En pratique $K_{11} \neq K_{22} \neq K_{33}$ et il faut substituer à (1-4) des formules plus compliquées. Mais ces propriétés subsistent qualitativement.

Le tenseur constante diélectrique du milieu contient une partie scalaire $\bar{\epsilon} \delta_{\alpha\beta}$ et une partie anisotrope :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \epsilon S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \right) \quad (1-5)$$

S est le paramètre d'ordre spécifiant le degré d'alignement: $S = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle$

où θ est l'angle entre l'axe d'une molécule et l'axe optique local. Par ailleurs $\epsilon = \frac{1}{3} (\epsilon_{//} + 2 \epsilon_{\perp})$ et $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$, ou $\epsilon_{//}$ et ϵ_{\perp} sont les constantes diélectriques respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe optique, d'un échantillon supposé parfaitement ordonné ($S = 1$). La valeur de S dépend de la température ; cette variation est assez bien décrite par le modèle de champ moyen

de Maier et Saupe (23).

L'équation (1-5) permet de prévoir que les fluctuations de \vec{n} et de S diffusent la lumière. Dans le premier cas, il y a localement fluctuation de la direction des axes de l'ellipsoïde des indices, dans le second cas les fluctuations portent sur la longueur relative de ces axes, ou encore sur la biréfringence du milieu. Dans la phase nématique la diffusion de loin la plus intense provient des fluctuations de l'orientation \vec{n} (environ 10^6 fois plus intense que la lumière diffusée par les fluctuations de densité dans un liquide simple). Cette diffusion est responsable de la turbidité caractéristique de la phase nématique et elle sera étudiée en détail au chapitre VIII.

III - Théorie hydrodynamique des nématiques

Le régime d'écoulement est plus complexe pour un liquide nématique que pour un liquide ordinaire du fait du couplage entre le mouvement de translation et l'orientation des molécules : un écoulement perturbe généralement l'alignement et inversement un changement d'orientation peut produire un écoulement. Une première approche de l'étude de ce couplage est due à Eriksen (7), Leslie (8) et Parodi (9).

Il fallait tout d'abord déterminer le nombre de variables hydrodynamiques indépendantes. Pour un liquide simple, ce sont la densité ρ , la vitesse \vec{v} et la densité d'énergie w , qui satisfont aux équations de conservation:

$$\frac{d\rho}{dt} = - \operatorname{div} (\rho \vec{v})$$

$$\frac{d}{dt} (\rho v_i) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$$

$$\frac{dw}{dt} = - \operatorname{div} \vec{j}$$

σ_{ij} est le tenseur des contraintes et \vec{j} la densité de courant relatif au flux d'énergie. Ces équations ne sont pas suffisantes lorsque le système est ordonné. Dans un liquide ordinaire le hamiltonien est invariant par rapport aux transformations appartenant au groupe continu des rotations. Dans un liquide nématique seule subsiste l'invariance par rotation autour d'un axe. On peut prévoir, par analogie avec les ondes de spins dans les ferromagnétiques qu'il existera des modes collectifs nouveaux, dont la fréquence tend vers 0 avec le vecteur d'onde, de caractère hydrodynamique. Ceci est lié à la propriété d'invariance de l'énergie lors d'une rotation d'ensemble de l'orientation \vec{n} (ou de l'aimantation \vec{M} d'un ferromagnétique) en champ nul. Une variation spatiale lente de \vec{n} (ou \vec{M}) demande donc peu d'énergie et est caractérisé par une évolution temporelle

lente. Cet argument implique qu'il y a deux variables hydrodynamiques supplémentaires, n_x et n_y par exemple lorsque à l'équilibre $n_z = 1^*$ (24)

Il faut alors déterminer des équations d'évolution pour ces variables tenant compte du couplage orientation-écoulement. Le couplage va se traduire par l'existence d'un couple élastique $\vec{\Gamma}'$ exercé sur le directeur par l'écoulement et d'un couple visqueux de friction $\vec{\Gamma}$ que les molécules exercent sur l'écoulement ; $\vec{\Gamma}$ est de caractère anisotrope, c'est à dire dépend de la direction du directeur vis à vis de l'écoulement. On peut envisager d'écrire une équation pour la rotation interne $\vec{\Omega} = \vec{n} \wedge \frac{d\vec{n}}{dt}$: si J est le moment d'inertie par unité de volume ; la conservation du moment cinétique implique : (25)

$$J \frac{d\vec{\Omega}}{dt} = \vec{\Gamma}' - \vec{\Gamma} \quad (1-6)$$

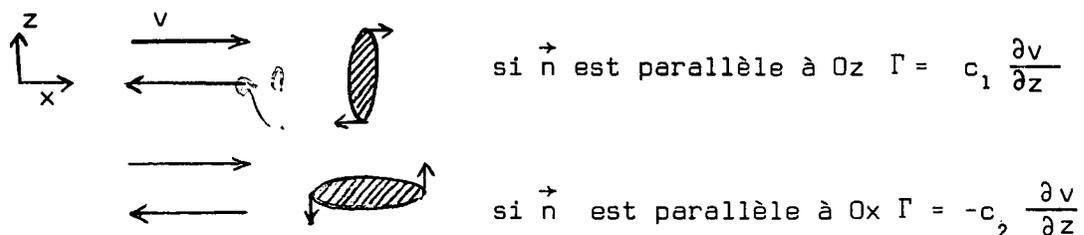
si l'on change \vec{n} en $\vec{n} + \delta\vec{n}$, l'énergie libre (eq. 1-2) varie de

$$\delta F = - \int d^3r (\delta\vec{n} \cdot \vec{h}) = - \int d^3r \vec{\Gamma}' \cdot (\vec{n} \wedge \delta\vec{n})$$

et par suite $\vec{\Gamma}' = \vec{n} \wedge \vec{h}$; \vec{h} est appelé le champ moléculaire. Dans le cas simple où les constantes élastiques sont égales ?

$$\vec{h} = K \nabla^2 \vec{n} + \chi_a \vec{H} (\vec{n} \cdot \vec{H}) \quad (1-7)$$

Le couple de friction $\vec{\Gamma}$ comporte un terme $\gamma_1 (\vec{\Omega} - \vec{\omega})$; γ_1 est un coefficient de viscosité, $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \vec{v}$, et $\vec{\Omega} - \vec{\omega}$ est donc la vitesse angulaire relative de la molécule par rapport au fluide qui l'entoure. Mais la molécule n'étant pas sphérique, il faut ajouter des termes supplémentaires. En effet considérons par exemple un écoulement suivant Ox avec un gradient de vitesse suivant Oz



On conçoit facilement que c_2 soit très inférieur à c_1 . Par ailleurs, pour tous les cas connus : $c_2 > 0$.

*) n_x, n_y et n_z ne sont pas indépendants : $|\vec{n}|^2 = 1$

La forme la plus générale de $\vec{\Gamma}$ pour un nématique incompressible a été écrite par Leslie :

$$\vec{\Gamma} = \gamma_1 (\vec{\Omega} - \vec{\omega}) + \gamma_2 \vec{n} \wedge (\vec{A} \vec{n})$$

où \vec{A} est la partie symétrique du tenseur gradient de vitesse

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1-8)$$

et

$$c_1 = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2} \quad c_2 = - \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \right)$$

Dans l'équation (1-6) le terme $J \frac{d\vec{\Omega}}{dt}$ introduit des modes de relaxation dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de 10^{-10} sec, incompatibles avec une théorie hydrodynamique. En pratique pour les fréquences et les longueurs d'onde compatibles avec un modèle hydrodynamique il est complètement négligeable.

Une formulation plus récente ⁽⁴⁾ de la théorie hydrodynamique des nématiques a permis de démontrer rigoureusement l'équation $\vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}'$, c'est-à-dire :

$$\vec{\Gamma} = \vec{n} \wedge \vec{h} \quad (1-9)$$

Dans cette approche on commence par formuler une équation donnant la dissipation d'énergie qui fera apparaître (on suppose le système isotherme) non seulement les processus de friction visqueuse comme dans un liquide ordinaire, mais aussi une dissipation associée à la rotation du directeur \vec{n} par rapport au fluide qui l'entoure. L'équation de conservation de l'énergie s'écrit : $\frac{dW}{dt} = -T\dot{S}$; S est l'entropie et $W = \frac{1}{2} \left(\int \rho v^2 d^3r \right) + F_0 + F$, où F_0 est une énergie libre interne, fonction de la densité, F l'énergie élastique et magnétique (eq. 1-2). Si l'on change \vec{n} en $\vec{n} + \delta\vec{n}$, et si l'on déplace les centres de gravité des molécules de \vec{u} , on peut mettre la variation de F sous la forme ⁽⁴⁾

$$\delta F = \int d^3r \left(-\vec{h} \cdot \delta\vec{n} - \left(\partial_j \sigma_{ij}^0 \right) u_i \right) + \text{termes de surface}$$

avec

$$\sigma_{ij}^0 = - \frac{\partial f}{\partial n_i n_k} \partial_j n_k \quad (1-10)$$

f désignant la densité d'énergie correspondant à F : $F = \int d^3r f$

On obtient ensuite :

$$T\dot{S} = \text{termes de surface} + \int d^3r \left(\vec{h} \cdot \frac{d\vec{n}}{dt} + \sigma'_{ij} \partial_j v_i \right)$$

σ' est la partie visqueuse du tenseur des contraintes σ :

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma_{ij}^0 + \sigma'_{ij} \quad (1-11)$$

p est la pression, σ' est relié au couple visqueux Γ par :

$$\Gamma_z = \sigma'_{xy} - \sigma'_{yx} \quad \text{ect, par permutation circulaire.}$$

On démontre alors l'équation (1-9) en écrivant que le milieu reste inchangé par rotation simultanée des axes et des centres de gravité des molécules. Si σ'_S est la partie symétrique de σ' , alors ⁽⁴⁾ :

$$T\dot{S} = \int d\vec{r} (\vec{h} \cdot \vec{N} + \sigma'_{Sij} A_{ij})$$

A est donné par l'équation (1-8) et :

$$\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} - \vec{\omega} \wedge \vec{n} \quad (1-14)$$

La fonction dissipative $T\dot{S}$ est mise sous la forme de produits de forces \vec{h} , σ'_S (fonctions paires du temps) par des flux (fonctions impaires du temps) \vec{N} , A . Dans la limite des faibles flux, les forces seront des fonctions linéaires des flux. Dans le cas d'un liquide incompressible et en tenant compte de la symétrie du milieu ⁽⁴⁾ :

$$h_k = \gamma_1 N_k + \gamma_2 n_i A_{ik} \quad (1-15)$$

$$\sigma'_{Sij} = \alpha_4 A_{ij} + \frac{\alpha_5 + \alpha_6}{2} (n_i A_{kj} + n_j A_{ki}) n_k + \alpha_1 n_i n_j n_k n_\ell A_{k\ell} +$$

$$\frac{1}{2} \gamma'_2 (n_i N_j + n_j N_i)$$

Les coefficients α et γ ont la dimension d'une viscosité. Les relations d'Onsager ⁽⁹⁾ imposent $\gamma'_2 = \gamma_2$.

On peut alors calculer σ' à l'aide de 1-9 et 12 et finalement

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} = & \alpha_4 A_{ij} + \alpha_1 n_i n_j n_k n_\ell A_{k\ell} + \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{kj} \\ & + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j \end{aligned} \quad (1-16)$$

avec les notations

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad \gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3$$

Les coefficients α sont couramment appelés les coefficients de Leslie. L'hydrodynamique d'un nématique incompressible fait intervenir 5 coefficients de viscosité indépendants. Pour les composés connus, l'expérience montre qu'ils sont du même ordre de grandeur (10^{-2} à 1 poise). On se ramène au cas du liquide ordinaire en annulant $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_5, \alpha_6$, et en prenant $\alpha_4 = 2\eta$, η désignant la viscosité ordinaire.

Prenons un exemple simple où il n'y a pas d'écoulement $\vec{v} = 0$ ni de

champ magnétique $\vec{H} = 0$. Alors $\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt}$ et $\vec{h} = K \nabla^2 \vec{n}$. L'équation (1-15) conduit à :

$$K \nabla^2 \vec{n} = \gamma_1 \frac{d\vec{n}}{dt}$$

C'est une équation de diffusion. Le coefficient de diffusion de l'orientation est $D_0 = K/\gamma_1$, typiquement de l'ordre de 10^{-5} cm²/s. On retrouve également des processus de diffusion en étudiant l'évolution temporelle des fluctuations thermiques de l'orientation. Ce problème est plus compliqué car la relaxation s'accompagne de mouvements hydrodynamiques ($\vec{v} \neq 0$). On montre ⁽²⁵⁾ qu'il existe deux modes d'évolution temporelle pour ces fluctuations :

- a) un mode rapide décrivant la diffusion de la vorticité avec un coefficient de diffusion $\nu \sim \eta / \rho \sim 10^{-1}$ cm²/s analogue à celui qui existe dans un fluide simple.
- b) un mode lent, où la configuration moléculaire distordue relaxe exponentiellement ; le coefficient de diffusion est $D_0 \sim K/\gamma_1$. Le mode lent a été étudié ⁽¹¹⁾⁽²⁶⁾ par des techniques de diffusion de la lumière en volume. On peut en principe déduire de cette étude les cinq coefficients de viscosité de Leslie.

Signalons enfin qu'il a été proposé récemment deux nouvelles théories hydrodynamiques des nématiques par Martin, Pershan and Swift ⁽²⁷⁾ et par Forster Lubenski, Martin, Pershan and Swift ⁽²⁸⁾. La première postulait que l'orientation \vec{n} n'était pas une variable hydrodynamique indépendante mais qu'elle pouvait être déduite des gradients de \vec{v} . Il est prouvé ⁽²⁶⁾ maintenant que ce modèle est insuffisant pour décrire la phase nématique. La deuxième théorie possède sous une présentation différente un contenu essentiellement identique à ce que nous venons d'exposer.

IV - Transition nématique-isotrope

Bien que la transition nématique-isotrope soit du premier ordre le composé se comporte dans sa phase isotrope comme s'il allait subir une transition du second ordre à une température légèrement inférieure à celle de la transition du premier ordre. Ce comportement a été mis en évidence en particulier par des mesures de biréfringence magnétique et de diffusion de la lumière ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾.

Ce phénomène peut être décrit par une théorie du type Landau ⁽⁵⁾ en introduisant le paramètre d'ordre S : $S = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$ où θ est l'angle entre l'axe de la molécule et l'axe optique local. Du point de vue thermodynamique, il est préférable de définir un paramètre d'ordre tensoriel $Q_{\alpha\beta}$ à partir d'une propriété macroscopique anisotrope du milieu, le tenseur susceptibilité magnétique par exemple :

$$\chi_{\alpha\beta} = \bar{\chi} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \Delta\chi Q_{\alpha\beta}$$

$\Delta\chi$ représenterait la différence entre les susceptibilités dans les directions parallèles et perpendiculaires aux molécules si le liquide était complètement ordonné. Si l'axe optique est parallèle à Oz :

$$\frac{\chi_{//} - \chi}{\Delta\chi} = \frac{2}{3} (Q_{zz} - Q_{xx}) = S$$

ce qui établit un lien entre la définition microscopique du paramètre d'ordre S et la définition macroscopique $Q_{\alpha\beta}$

Dans la phase isotrope $Q_{\alpha\beta}$ est faible. Si l'on postule que l'énergie libre par unité de volume est une fonction analytique de $Q_{\alpha\beta}$, cette énergie peut s'écrire, compte tenu de l'invariance par rotation du milieu :

$$\bar{\Phi} = \Phi_0 + \frac{1}{2} A Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} B' Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} - \frac{1}{3} Q_{\alpha\beta} \Delta\chi H_{\alpha} H_{\beta} + O(Q^4) \quad (1-17)$$

Remarquons qu'il y figure un invariant d'ordre Q^3 terme qui ne peut pas exister pour un système possédant un paramètre d'ordre vectoriel, un ferromagnétique par exemple. Ce terme d'ordre Q^3 est responsable comme nous allons le voir de l'existence d'une transition du premier ordre nématique-isotrope.

La matrice $Q_{\alpha\beta}$ est symétrique et de trace nulle : elle peut être diagonalisée. Pour un nématique uniaxe :

$$Q_{zz} = Q \quad Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{Q}{2} \quad Q_{xy} = Q_{xz} = Q_{yz} = 0$$

En champ nul et à l'ordre 4 :

$$\bar{\Phi} = \Phi_0 + \frac{3}{4} A Q^2 - \frac{1}{3} B Q^3 + \frac{1}{4} C Q^4 \quad (1-18)$$

On obtient l'équation d'état en minimisant l'énergie par rapport à Q :

$$0 = \frac{3}{2} A Q - B Q^2 + C Q^3$$

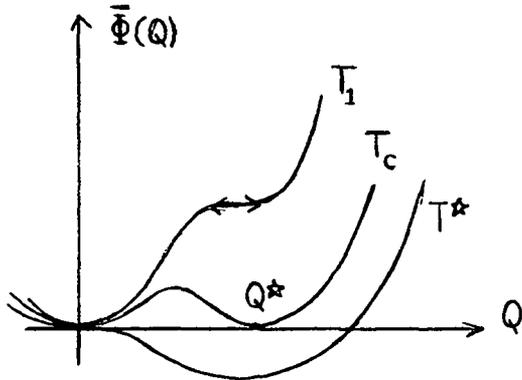
Φ est minimum pour $Q=0$ et pour une seconde valeur de Q telle que $\Phi < \Phi_0$

si $4B^2 > 27 AC$ et $\bar{\Phi} > \Phi_0$ pour $4B^2 < 27 AC$. Si A s'annule à une température T^* , on va poser, par analogie avec les théories de champ moyen, au voisinage de $T = T^*$

$$A = a (T - T^*)$$

B et C variant peu avec la température. Ce modèle conduit à une transition du premier ordre à la température

$$T_c = T^* + \frac{4B^2}{27aC}$$



On a représenté sur le schéma la variation de Φ avec Q , à différentes températures. Pour $T < T^*$, les courbes ne présentent plus de maximum : la phase isotrope est entièrement instable. Pour $T > T_1$, elles ne présentent plus de minimum : la phase nématique est entièrement instable.

Le paramètre d'ordre correspondant au minimum absolu de $\bar{\Phi}$ est pour $T = T_c$

$$Q^* = \frac{2B}{3C} \quad (1-19)$$

il est nul pour $T > T_c$. Q^* est de l'ordre de 0,4 pour les nématiques connus.

Dans un champ magnétique non nul, le minimum de $\bar{\Phi}$ (équation 1-17) correspond à Q non nul pour $T > T_c$. Toujours en minimisant $\bar{\Phi}$, il vient

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi}{3A} (H_\alpha H_\beta - \frac{1}{3} H^2 \delta_{\alpha\beta})$$

si H est parallèle à Oz , l'axe nématique est parallèle à Oz :

$$Q_{zz} = Q = - \frac{Q_{xx}}{2} = \frac{2\Delta\chi H^2}{9A} \quad (1-20)$$

Pour $H = 10^4 G$, $Q \sim 10^{-5} \ll Q^*$.

Ceci est responsable de l'apparition d'une anisotropie des propriétés optiques, mais beaucoup plus faible que celle qui existe dans la phase nématique. Au premier ordre en $Q_{\alpha\beta}$, on peut écrire du fait de l'invariance par rotation du milieu :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \Delta\epsilon Q$$

La biréfringence magnétique est donc :

$$\sqrt{\epsilon_{zz}} - \sqrt{\epsilon_{xx}} = \frac{\Delta\epsilon \Delta\chi H^2}{9\bar{\epsilon}^{-1/2} A} \sim (n_e - n_o) \frac{Q}{Q^*}$$

Toujours pour $H = 10^4 G$ la biréfringence est 10^5 fois plus faible que dans la phase nématique. D'autre part, les fluctuations thermiques du paramètre d'ordre provoquent des fluctuations de $\epsilon_{\alpha\beta}$, donc diffusent la lumière. A la différence de la phase nématique, les fluctuations d'orientation donnent une diffusion négligeable devant celles de $Q_{\alpha\beta}$ (voir chapitre VIII). L'intensité diffusée est proportionnelle à Q^2 donc à kT/A , en vertu du principe d'équipartition de l'énergie. Les résultats expérimentaux ⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ sont en bon accord avec ces prévisions. Ils montrent en particulier que la loi $A=a(T-T^*)$ est bien vérifiée et que $T_c = T^* + 1^\circ$. La biréfringence magnétique et la lumière diffusée par le

milieu augmentent donc considérablement quand on s'approche de T_c . La transition n'est que très faiblement du premier ordre et montre des effets pré-transitionnels marqués, analogues à ceux d'une transition du second ordre.

Jusqu'ici nous avons considéré des situations où $Q_{\alpha\beta}$ est le même dans tout le milieu. Dans l'étude de l'interface nématique-isotrope, obtenu grâce à un gradient vertical de température, on rencontre le problème des variations spatiales lentes de $Q_{\alpha\beta}$: Q va varier suivant Oz de la valeur $Q=Q^*$ pour $T = T_c$ à $Q = 0$ pour $T \gg T_c$. On est conduit à ajouter à l'énergie libre des termes supplémentaires. Les premiers termes permis par la symétrie sont quadratiques en gradient de Q :

$$\phi_g = \frac{1}{2} L_1 \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} L_2 \partial_\alpha Q_{\alpha\gamma} \partial_\beta Q_{\beta\gamma} \quad (1-21)$$

On peut donc calculer l'énergie de surface en faisant une certaine hypothèse sur l'orientation des molécules à l'interface. Si l'axe nématique est parallèle à Oz (à $T = T_c$, ceci correspondrait à un interface nématique-isotrope avec l'axe optique perpendiculaire à l'interface), et si Q ne dépend que de z on obtient :

$$\phi_g = \frac{3L_1 + 2L_2}{4} \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2$$

L'énergie totale est alors :

$$\phi = \bar{\phi} + \phi_g = \frac{3}{4} A \left\{ Q^2 + \xi_n^2 \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 \right\}$$

où

$$\xi_n^2 = \frac{L_1 + \frac{2}{3} L_2}{A} \quad (1-22)$$

ξ_n est la longueur de cohérence normale.

Si au contraire l'axe nématique est parallèle à Ox (molécules tangentes à l'interface nématique-isotrope)

$$\phi = \bar{\phi} + \phi_g = \frac{3}{4} A \left\{ Q^2 + \xi_t^2 \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 \right\}$$

$$\xi_t^2 = \frac{L_1 + \frac{1}{6} L_2}{A} \quad (1-23)$$

ξ_t est la longueur de cohérence tangentielle.

Si l'interface nématique isotrope coïncide avec le plan $z=0$,

Q varie de la valeur Q^* pour $z = -\infty$ à 0 pour $z = +\infty$. Ces variations ont lieu dans l'épaisseur $\xi(T_c)$, nettement supérieure à la dimension d'une molécule comme nous le verrons par la suite ; l'expérience conduit à $\xi \sim 100 \text{ \AA}$ à $T = T_c$. La tension interfaciale peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\bar{\Phi}(Q) + \frac{3}{4} A \xi^2 \left(\frac{dQ}{dz} \right)^2 \right]$$

en écrivant que la forme de $Q(z)$ minimise γ :

$$\gamma = \sqrt{3A} \xi \int_0^{Q^*} \sqrt{\bar{\Phi}(Q)} dQ \quad (1-24)$$

On en conclut que si $\xi_t < \xi_n$ la configuration molécules tangentes à l'interface est favorisée et inversement.

Il faut noter que cette théorie est entièrement basée sur une hypothèse de type champ moléculaire : c'est-à-dire qu'elle suppose la validité de l'équation 1-21 en tout point de la zone d'épaisseur ξ où prend place la variation de Q ($Q^* < Q < 0$).

CHAPITRE II

SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE LIBRE D'UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE.

Nous calculons dans ce chapitre le spectre des fluctuations thermiques de la coordonnée verticale des points de la surface libre d'un cristal liquide nématique placé dans un champ magnétique, en utilisant le théorème de fluctuation -dissipation. La fonction de réponse à une force de pression extérieure de caractère sinusoïdal s'exerçant à la surface est évaluée compte tenu de l'échelle macroscopique de temps et de distances qui caractérise l'évolution des fluctuations à partir des équations linéarisées de l'hydrodynamique. Nous avons utilisé la formulation nouvelle de la théorie hydrodynamique de Eriksen et Leslie présentée dans le chapitre I, dans laquelle interviennent 5 coefficients de viscosité. Cependant, pour le domaine des fréquences et de vecteurs d'onde qui nous intéresse, le tenseur des contraintes visqueuses a sa partie antisymétrique négligeable et s'exprime uniquement à l'aide de trois coefficients qui représentent les trois viscosités cinétiques typiques d'un milieu incompressible uniaxe. Le spectre des fluctuations dépend en outre de la tension superficielle que nous supposons isotrope. Nous indiquons explicitement la répartition spectrale, quelles que soient les conditions d'amortissement et pour plusieurs géométries correspondant à diverses orientations relatives de la direction des molécules vis à vis du vecteur d'onde \vec{q} des fluctuations. Enfin, nous envisageons l'effet d'une orientation des molécules en volume contrariant l'orientation imposée par la surface libre. La présence près de la surface d'une zone où l'orientation des molécules est distordue a le même effet qu'une viscosité de surface η_s lorsque son épaisseur est petite devant q^{-1} ; η_s peut s'évaluer pour chaque géométrie en fonction de l'épaisseur de la distorsion et des viscosités du liquide.

Le problème que nous traitons avait déjà été partiellement envisagé par Papoular et Rapini⁽³¹⁾, qui ont écrit l'équation de dispersion pour les ondes de surface en utilisant la théorie hydrodynamique de Eriksen et Leslie. Cependant, ils n'ont pas calculé la puissance spectrale des fluctuations thermiques. Ce dernier problème ne peut pas se réduire à celui de la détermination des racines de l'équation de dispersion. D'une part, parmi les racines, certaines peuvent être purement parasites, introduites par artifice de calcul et privées de sens physique; il ne leur correspondra rien de particulier dans le spectre.

D'autre part, on a constaté sur le cas du liquide simple ⁽³⁾ que même si on connaît les solutions physiques de l'équation de dispersion, du type $\Omega = 2\pi (-1/\tau \pm iv)$ on ne peut pas toujours en déduire le spectre en assimilant les fluctuations à un gaz libre de phonons de surface de fréquence ν et de durée de vie τ , des phénomènes de dissipation en volume pouvant affecter le spectre. L'expression de la puissance spectrale des fluctuations est indispensable pour l'interprétation correcte des expériences : c'est elle qui relie le signal mesuré aux paramètres du liquide, tension superficielle et viscosités. Le calcul présenté ici, aboutit à la forme explicite du spectre théorique quelles que soient les conditions d'amortissement des ondes. Pour y parvenir nous avons simplifié dès le départ les équations de l'hydrodynamique : nous avons remarqué que dans le domaine de longueurs d'onde et de fréquences qui nous intéresse, le tenseur des contraintes visqueuses a sa partie antisymétrique négligeable, il s'exprime uniquement à l'aide des trois coefficients qui représentent les trois viscosités cinétiques typiques d'un milieu incompressible uniaxe. Ceci nous a aussi permis de résoudre le problème dans le cas où l'arrangement moléculaire au voisinage de la surface est distordu.

Nous commençons par montrer comment l'on peut simplifier la théorie hydrodynamique des nématiques dans un domaine de longueurs d'onde et de fréquences correspondant aux ondes de surface détectées optiquement sur un liquide ordinaire de viscosité comparable ^(I). Nous rappelons la méthode de calcul du spectre des fluctuations ^(II) et nous l'appliquons pour différentes géométries : champ magnétique horizontal, parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde des fluctuations de surface, champ magnétique vertical ^(III). Nous présentons sur un exemple les différences que l'on peut attendre entre ces spectres théoriques et le spectre relatif au liquide ordinaire ^(IV). Nous envisageons l'effet produit par la distorsion dans l'arrangement des molécules au voisinage de la surface dans le cas où le champ magnétique est horizontal et les molécules verticales à la surface libre ^(V). Nous calculons enfin le spectre des fluctuations en champ nul en envisageant également l'effet d'une distorsion près de la surface ^(VI).

I - Simplifications de la théorie hydrodynamique pour résoudre le problème des ondes de surface.

Dans le domaine de longueurs d'onde et de fréquences correspondant aux ondes de surface que l'on étudie, on peut considérer le liquide comme incompressible. En effet, pour les longueurs d'onde étudiées, les fréquences caractéristiques des ondes de surface sont très inférieures à celles des fluctuations de densité (ces dernières fréquences se retrouvent dans les spectres de diffusion Brillouin du liquide).

Les équations de l'hydrodynamique dont nous partons sont alors, avec les notations du chapitre I § III.

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (2-1)$$

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} \quad (2-2)$$

$$\vec{h} = [\vec{n} \wedge (\gamma_1 \vec{N} + \gamma_2 \vec{A} \vec{n})] \wedge \vec{n} \quad (2-3)$$

Les équations (1-15) et (2-3) ne sont pas identiques, car dans (2-3) nous avons pris la composante de \vec{h} perpendiculaire à \vec{n} . Ceci ne change pas la situation physique car remplacer \vec{h} par $\vec{h} + \lambda \vec{n}$ revient à ajouter un terme proportionnel à \vec{n}^2 dans l'énergie libre ; ce terme est constant car $\vec{n}^2 = 1$; seule la composante de \vec{h} perpendiculaire à \vec{n} a une signification physique.

Rappelons que (equ. 1-8, 11, 14, 16) :

$$\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} - \frac{1}{2} \operatorname{rot} \vec{v} \wedge \vec{n} \quad A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \sigma_{ij}^0 + \sigma'_{ij}$$

$$\sigma'_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_\ell A_{k\ell} + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{kj} + \alpha_2 n_j N_i + \alpha_3 n_i N_j \quad (2-4)$$

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad \gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3$$

Lorsque l'on étudie des petits mouvements autour de la position d'équilibre et lorsque celle-ci correspond à une orientation uniforme des molécules, la partie élastique du tenseur des contraintes σ_{ij}^0 est une fonction quadratique des fluctuations de \vec{n} (cf eq. 1-10); nous négligerons ce terme :

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \sigma'_{ij} \quad (2-5)$$

soient \vec{q} et v le vecteur d'onde et la fréquence caractéristiques de l'évolution d'une fluctuation $\delta \vec{n} = \vec{n}(\vec{r}) - \vec{n}_0$ par rapport à l'orientation moyenne \vec{n}_0 . Nous allons estimer l'ordre de grandeur des différents termes figurant dans l'équation 2-3; si on évalue h à partir de l'équation 1-7 :

$$h \sim (Kq^2 + \chi_a H^2) \delta n$$

Nous verrons plus loin (§ III-1 , Appendice A) que les conditions aux limites à la surface libre imposent que les molécules fassent un angle constant avec la surface déformée. Ceci se traduira par $2\pi v \delta n \sim qv$. Par suite :

$$\gamma_2 A \sim 2\pi v \gamma \delta n \sim \gamma_1 N$$

Typiquement les ordres de grandeur sont les suivants (en C.G.S.) : $K \sim 10^{-6}$, $\gamma \sim 10^{-1}$, $\chi_a \sim 10^{-7}$, $q \sim 300$ (pour les ondes de surface détectées optiquement) et $H \sim 3000$ G. En utilisant ces valeurs on obtient : $Kq^2 \sim 10^{-1}$, $\chi_a H^2 \sim 1$, $2\pi v \gamma \sim v$ (en Hz). On voit que si la condition $v \gg 1$ Hz est satisfaite, on peut très bien négliger h devant les deux autres termes de l'équation 2-3. Or on doit s'attendre à retrouver dans le spectre des ondes de surface d'un liquide nématique des fréquences caractéristiques approximativement égales à celles d'un liquide ordinaire de viscosité comparable. L'ordre de grandeur de la viscosité des liquides nématiques (10^{-2} à 10^{-1} poise) nous amène à les comparer à un liquide pour lequel le régime des ondes est périodique mais très amorti :

$$v \sim \eta q^2 / \pi \rho \sim 10^3 \text{ Hz}$$

Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de cette partie du spectre pour laquelle la contribution de l'élasticité au mouvement hydrodynamique est entièrement négligeable.★)

L'équation 2-3 s'écrit alors, lorsque $v \gg 1$ Hz :

$$\vec{n} \wedge \left[\vec{n} \wedge (\gamma_1 \vec{N} + \gamma_2 \vec{A} \vec{n}) \right] = 0$$

En tenant compte de ce que $\vec{n} \cdot \vec{N} = 0$, on obtient :

$$\vec{N} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \left[\vec{n} \cdot (\vec{n} \vec{A} \vec{n}) - \vec{A} \vec{n} \right] \quad (2-6)$$

Le tenseur des contraintes (équation 2-4) peut se réécrire sous la forme :

$$\sigma'_{ij} = (\alpha_1 + \gamma_2^2 / \gamma_1) (\vec{n} \vec{A} \vec{n})_{ij} + \alpha_4 A_{ij} + (\alpha_5 - \alpha_2 \gamma_2 / \gamma_1) n_j n_k A_{ki} + (\alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2 / \gamma_1) n_i n_k A_{kj}$$

On a la relation $\alpha_5 - \alpha_2 \gamma_2 / \gamma_1 = \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2 / \gamma_1$ et on constate que σ' est maintenant un tenseur symétrique comme on s'y attendait puisqu'on a négligé le couple de friction $\vec{T} = \vec{n} \wedge \vec{h}$ qui s'exerce sur le fluide du fait de l'orientation des molécules (équation 1-9)

★) L'étude de la partie basse fréquence du spectre est traitée de manière approfondie dans l'appendice A. On montre en particulier que la fraction de l'intensité diffusée qui lui correspond dans le spectre est très faible.

Nous poserons :

$$2\eta_1 = \alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2/\gamma_1, \quad \eta_2 = \alpha_4/2, \quad \eta_3 = \alpha_1 + \gamma_2^2/\gamma_1$$

ce qui conduit à :

$$\sigma'_{ij} = \eta_3 (\vec{n} \vec{A} \vec{n}) n_i n_j + 2\eta_2 A_{ij} + 2(\eta_1 - \eta_2) (n_i n_k A_{kj} + n_j n_k A_{ki}) \quad (2-7)$$

Simplifié de cette manière le problème hydrodynamique est formulé exactement dans les mêmes termes que si l'on était parti de l'une ou de l'autre des théories hydrodynamiques des cristaux liquides proposées récemment par Martin Pershan and Swift [27] et Forster, Lubenski, Martin, Pershan and Swift [28]. La correspondance entre les coefficients de viscosité définis par les différents auteurs est rappelée dans le tableau ci-contre.

Leslie (8)	travail présent	M. P. S (27)	F.L.M.P.S. (28)
α_4	$2\eta_2$	$2\eta_4$	$2\nu_2$
$\alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2/\gamma_1$	$2\eta_1$	$2\eta_5$	$2\nu_3$
$\alpha_1 + 2\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_5$	$\eta_3 + 4\eta_1$	$\eta_4 + \eta_6$	$2(\nu_1 + \nu_2)$

En négligeant les termes d'énergie élastique et magnétique, la fonction dissipative (équation 1-13) peut maintenant s'écrire :

$$\begin{aligned} T \frac{dS}{dt} &= \sigma'_{ij} A_{ij} \\ &= \eta_3 (\vec{n} \vec{A} \vec{n})^2 + 2\eta_2 (\vec{A})^2 + 4(\eta_1 - \eta_2) (\vec{n} \cdot \vec{A})^2 \end{aligned}$$

Sans restreindre la généralité du problème nous pouvons prendre \vec{n} parallèle à Ox.

$$T \frac{dS}{dt} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) A_{xx}^2 + 4\eta_2 (A_{yy}^2 + A_{zz}^2) + 4\eta_1 (A_{xy}^2 + A_{xz}^2) + 4\eta_2 A_{yz}^2 \quad (2-8)$$

Cette expression est en fait la plus générale qui puisse décrire la fonction de dissipation de l'énergie cinétique dans un milieu uniaxe incompressible [27][28]. Elle doit être toujours positive ce qui impose les conditions :

$$\eta_2 > 0, \quad \eta_1 > 0, \quad \eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2 > 0 \quad (2-9)$$

Les mouvements hydrodynamiques considérés dans la suite seront décrits à l'aide

des équations (2-1) et (2-2), les contraintes étant définies par les équations (2-5) et (2-7). La seule différence par rapport à un liquide ordinaire incompressible réside dans l'introduction de trois coefficients de viscosité cinétique au lieu d'un seul.

Remarque : Les déformations de la surface de vecteur d'onde \vec{q} donné entraînent des fluctuations d'orientation de même vecteur d'onde $\delta\vec{n}_{\vec{q}}$. Nous avons vu que les fréquences qui caractérisent l'évolution de $\delta\vec{n}_{\vec{q}}$ en volume [25] sont de l'ordre de $u_S \sim Kq^2/\eta$ et $u_F \sim \eta q^2/\rho$; avec les ordres de grandeurs déjà utilisés $\frac{u_S}{2\pi} \sim 1\text{Hz}$ $\frac{u_F}{2\pi} \sim 10^4\text{Hz}$. Du fait du couplage entre l'écoulement et l'orientation, on peut s'attendre à retrouver ces fréquences dans le spectre des ondes de surface. Il faut noter qu'en faisant les approximations précédentes nous ne décrivons pas la partie très basse fréquence du spectre de $\zeta_{\vec{q}}$ qui peut résulter du couplage entre $\delta\vec{n}_{\vec{q}}$ et $\zeta_{\vec{q}}$. Cet aspect du problème est envisagé dans l'appendice A.

II - Puissance spectrale des fluctuations de la coordonnée verticale des points de la surface libre.

La position d'équilibre de la surface du liquide est un plan horizontal que nous désignons par $z=0$, le liquide de hauteur infinie se situant dans la région $z < 0$; ζ désigne le déplacement vertical d'un petit élément de surface par rapport à sa position d'équilibre ; comme on s'intéressera à des déplacements très petits (devant $1/q$, qui caractérise leur périodicité), ζ est relié à la vitesse du fluide à la surface par :

$$v_z(z=0, t) = \frac{\partial \zeta}{\partial t}$$

Nous écrivons l'énergie libre, par unité de surface, associé à la déformation ζ sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}_S = \frac{1}{2} \sigma \left\{ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right\} ,$$

σ désignant la tension superficielle. Cette expression implique certaines hypothèses sur les propriétés élastiques de la surface libre (isotropie, absence de modules de compression et de cisaillement) que nous justifions dans la remarque placée à la fin de ce paragraphe.

Il s'exerce une force verticale sur le liquide par unité de surface :

$$P_z = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right)$$

Les conditions aux limites à la surface libre imposent l'égalité entre les composantes de cette force et les forces de viscosité :

$$\sigma_{xz} (z = 0) = 0 \quad (2-10)$$

$$\sigma_{yz} (z = 0) = 0 \quad (2-11)$$

$$\sigma_{zz} (z = 0) = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) \quad (2-12)$$

Supposons qu'à l'aide d'une source extérieure, on exerce sur la surface une force de pression verticale $\Pi(\vec{r}, t)$. Il apparaît dans l'énergie de surface un terme de perturbation $\int d^2r \zeta(\vec{r}, t) \Pi(\vec{r}, t)$. L'équation aux limites (2-12) devient :

$$\sigma_{zz} (z = 0) = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) + \Pi \quad (2-13)$$

A l'aide des équations de l'hydrodynamique linéarisée (2-1) (2-2) et des conditions aux limites (2-10) et (2-13) on peut calculer la fonction de réponse linéaire du système à la perturbation Π :

$$\zeta(\vec{r}, t) = \int_S d^2\rho \int_0^{+\infty} d\tau \chi(\vec{\rho}, \tau) \Pi(\vec{r} - \vec{\rho}, t - \tau)$$

ou en introduisant les transformées de Fourier sur \vec{r} et t :

$$\begin{aligned} \zeta(\vec{r}, t) &= \int d^2\vec{q} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\zeta}(\vec{q}, t) e^{i\omega t} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ \tilde{\zeta}_{\vec{q}}(\omega) &= \tilde{\chi}_{\vec{q}}(\omega) \tilde{\Pi}_{\vec{q}}(\omega) \end{aligned}$$

On sait que les fluctuations d'une grandeur physique caractéristique d'un système à l'équilibre peuvent être reliées au phénomène de dissipation associé à la réponse de ce système lorsqu'il est soumis à une force extérieure, d'après le théorème de fluctuation-dissipation dans la limite classique [32] :

$$P_{\vec{q}}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \text{Im} \chi_{\vec{q}}(\omega) \quad (2-14)$$

Remarque : On a négligé l'énergie élastique de distorsion et l'énergie magnétique qui accompagnent l'apparition de la déformation ζ . Montrons que ceci est bien justifié. Comme nous le verrons dans la suite, les conditions aux limites imposent que les molécules restent parallèles à la surface déformée, ou encore $|\delta\vec{n}| \sim q \zeta$; ce qui entraîne pour variation d'énergie élastique :

$$\mathcal{F}_d \sim \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 K(\Delta \vec{n})^2 dz \sim \frac{Kq}{2} [\delta \vec{n}(z=0)]^2 \sim \frac{Kq}{\sigma} \mathcal{F}_s$$

K désigne un coefficient d'élasticité moyen, avec $K \sim 10^{-6}$, $q \sim 300$, $\sigma \sim 30$ CGS on trouve $\mathcal{F}_d \sim 10^{-5} \mathcal{F}_s$.

On peut aussi estimer la variation d'énergie magnétique

$\mathcal{F}_{\text{mag}} \sim \frac{\chi_a H^2}{\sigma q} \mathcal{F}_S \sim 10^{-4} \mathcal{F}_S$ pour $H = 3000$ G. L'énergie de la surface n'est donc pratiquement pas modifiée par l'application d'un champ magnétique. En l'absence de champ, la surface a la symétrie axiale autour de la normale si on l'observe à une échelle de l'ordre de $1/q$, grande devant la portée des corrélations d'orientation en surface.

III- Calcul explicite de $P_{\vec{q}}(\omega)$ en l'absence de distorsion d'orientation au voisinage de la surface libre.

On s'intéresse aux fluctuations du déplacement vertical, de vecteur d'onde \vec{q} donné. Dans la suite on choisit l'axe Ox parallèle au vecteur d'onde \vec{q} . En utilisant les transformées de Fourier par rapport à x et t , les équations de volume (2-1) et (2-2) s'écrivent :

$$iq\tilde{v}_x + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z = 0 \quad (2-15)$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_x = iq\tilde{\sigma}'_{xx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{xz} - iq\rho \quad (2-16)$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_y = iq\tilde{\sigma}'_{yx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{yz} \quad (2-17)$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_z = iq\tilde{\sigma}'_{zx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{zz} - \frac{\partial}{\partial z} \tilde{p} \quad (2-18)$$

L'élimination de la pression conduit à :

$$-i\omega\rho \left(\frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_x - iq\tilde{v}_z \right) = iq \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{\sigma}'_{xx} - \tilde{\sigma}'_{zz}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{\sigma}'_{zx} \quad (2-19)$$

Les conditions aux limites (équations 2-10, 11, 13) deviennent :

$$\tilde{\sigma}'_{xz}(z=0) = 0 \quad (2-20)$$

$$\tilde{\sigma}'_{yz}(z=0) = 0 \quad (2-21)$$

et $\tilde{\sigma}'_{zz}(z=0) - \tilde{p}(z=0) = -\sigma q^2 \tilde{\zeta} + \tilde{\Pi}$

Nous récrivons la dernière en exprimant p en fonction de la vitesse à l'aide de (2-18) :

$$-i\omega\rho \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz - iq \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz + \sigma q^2 \tilde{\zeta} = \tilde{\Pi} \quad (2-22)$$

Il faut y ajouter la condition qui exprime que tous les déplacements considérés s'annulent en profondeur

$$\vec{v} \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad z \rightarrow -\infty \quad (2-23)$$

Pour poursuivre le calcul, il est nécessaire d'explicitier σ' , donc de préciser l'orientation moyenne par rapport à \vec{q} . Nous considérons plusieurs cas géométriques simples.

1) Champ magnétique horizontal parallèle à Ox et molécules parallèles à la surface libre.

La configuration d'énergie minimale correspond à une orientation en tout point parallèle à Ox. Nous la repérerons par un vecteur unitaire \vec{n}_0 . Pour de petites fluctuations $\delta\vec{n} = \vec{n}(\vec{r}) - \vec{n}_0$ on peut remplacer \vec{n} par \vec{n}_0 dans le tenseur σ' (équation 2-7) :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}'_{xx} &= (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \tilde{A}_{xx} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) iq \tilde{v}_x \\ \tilde{\sigma}'_{yy} &= 2\eta_2 \tilde{A}_{yy} = 0 \\ \tilde{\sigma}'_{zz} &= 2\eta_2 \tilde{A}_{zz} = 2\eta_2 \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z \\ \tilde{\sigma}'_{zx} &= 2\eta_1 \tilde{A}_{zx} = \eta_1 (iq \tilde{v}_z + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_x) \\ \tilde{\sigma}'_{yx} &= 2\eta_1 \tilde{A}_{yx} = \eta_1 iq \tilde{v}_y \\ \tilde{\sigma}'_{yz} &= 2\eta_2 \tilde{A}_{yz} = \eta_2 \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_y \end{aligned} \quad (2-24)$$

L'équation 2-17 compte tenu de 2-24 est une équation différentielle linéaire par rapport à $\tilde{v}_y(z)$ et on vérifie facilement que la seule solution satisfaisant les conditions 2-21 et 2-23 est identiquement nulle.

Si on élimine \tilde{v}_x entre les équations (2-15) et (2-19) et si l'on pose $u = \tilde{v}_z(z)$ on obtient :

$$\eta_1 u'''' - \{ q^2 (\eta_3 + 2\eta_1) - i\omega\rho \} u'' + (\eta_1 q^2 - i\omega\rho) q^2 u = 0 \quad (2-25)$$

Cette équation différentielle linéaire d'ordre 4 admet pour solution générale une superposition d'exponentielles e^{mz} où m est racine de l'équation :

$$i\omega\rho m^4 + \{ q^2(\eta_3 + 2\eta_1) - i\omega\rho \} m^2 - (\eta_1 q^2 - i\omega\rho) q^2 = 0 \quad (2-26)$$

Il existe deux solutions pour m^2 vérifiant :

$$m_1^2 m_2^2 = q^4 - \frac{i\omega\rho}{\eta_1} q^2$$

$$m_1^2 + m_2^2 = - \frac{i\omega\rho}{\eta_1} + (A+2)q^2 \quad \text{avec } A = \eta_3/\eta_1$$

Parmi les 4 valeurs de m satisfaisant l'équation (2-26), on ne gardera que celles m_1 et m_2 à partie réelle positive, pour satisfaire la condition aux limites 2-23. On peut montrer* que ceci revient à choisir m_1 et m_2 satisfaisant l'ensemble des conditions suivantes :

$$m_1 m_2 = \epsilon q^2 \sqrt[4]{1 - i\omega\rho/\eta_1 q^2} \quad (2-27)$$

$$m_1 + m_2 = q \sqrt[4]{2 + A - i\omega\rho/\eta_1 q^2 + 2\epsilon \sqrt[4]{1 - i\omega\rho/\eta_1 q^2}} \quad (2-28)$$

avec $\sqrt[4]{}$ désignant la détermination de la racine à partie réelle positive et ϵ tel que :

$$\epsilon = \text{signe } \Re \left\{ \sqrt[4]{2+A+2S+2\sqrt[4]{1+2S}} - \sqrt[4]{2+A+2S-2\sqrt[4]{1+2S}} \right\}_{S=-i\omega\tau_0} \quad (2-29)$$

\tilde{v}_z est de la forme :

$$\tilde{v}_z = A_1 e^{m_1 z} + A_2 e^{m_2 z}$$

A_1 et A_2 sont déterminés par les conditions aux limites (2-20) et (2-22) :

*) Pour simplifier les notations, nous poserons :

$$m_1 m_2 = \epsilon X, \quad m_1^2 + m_2^2 = Z$$

$$(m_1 + m_2)^2 = \sqrt[4]{Z+2\epsilon X} \quad \text{et} \quad (m_1 - m_2)^2 = Z - 2\epsilon X$$

$$\text{donc } m_1 + m_2 = \sqrt[4]{Z+2\epsilon X} \quad \text{car } \Re(m_1 + m_2) > 0$$

Si l'on décide de désigner les racines de telle sorte que $\Re m_1 > \Re m_2$

$$m_1 - m_2 = \sqrt[4]{Z - 2\epsilon X}$$

La condition $\Re m_2 > 0$ conduit à

$$\epsilon = \text{signe } \Re \{ \sqrt[4]{Z + 2X} - \sqrt[4]{Z - 2X} \}$$

Elle est équivalente à l'équation 2-29.

$$\left[-\frac{\omega^2 \rho}{m_1} - i\omega \eta_1 \frac{m_1^2 + q^2}{m_1} + \sigma q^2 \right] \frac{A_1}{i\omega} + \left[-\frac{\omega^2 \rho}{m_2} - i\omega \eta_1 \frac{m_2^2 + q^2}{m_2} + \sigma q^2 \right] \frac{A_2}{i\omega} = \tilde{\Pi}$$

$$(m_1^2 + q^2) A_1 + (m_2^2 + q^2) A_2 = 0$$

En résolvant ce système on obtient :

$$A_1 = -i\omega \frac{m_2^2 + q^2}{D_1(\omega)} \tilde{\Pi} \quad , \quad A_2 = i\omega \frac{m_1^2 + q^2}{D_1(\omega)} \tilde{\Pi}$$

avec

$$D_1(\omega) = -\omega^2 \rho \left(\frac{m_2^2 + q^2}{m_1} - \frac{m_1^2 + q^2}{m_2} \right) - i\omega \eta_1 (m_1^2 + q^2)(m_2^2 + q^2) \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) + \sigma q^2 (m_2^2 - m_1^2)$$

(2-30)

m_1 et m_2 vérifiant les relations (2-27) à (2-29)

$D_1(\omega) = 0$ représente l'équation de dispersion des ondes de surface. On en déduit la fonction de réponse du système :

$$\tilde{\chi}_1(\omega) = \frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\Pi}} = -\frac{1}{i\omega} \frac{A_1 + A_2}{\tilde{\Pi}} = \frac{m_2^2 - m_1^2}{D_1(\omega)}$$

(2-31)

Si on introduit les paramètres réduits :

$$y_1 = \frac{\sigma \rho}{4\eta_1^2 q} \quad , \quad \tau_1 = \frac{\rho}{2\eta_1 q^2} \quad , \quad A = \eta_3 / \eta_1$$

on obtient finalement d'après l'équation 2-14, la puissance spectrale des fluctuations :

$$P_1(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \omega} \frac{\tau_1^2 q}{\rho} \int_m \left\{ \frac{1}{D_1(-i\omega \tau_1)} \right\}$$

(2-32)

avec

$$D_1(S) = y_1 + \frac{S^2 + \epsilon [S + (2+A/2)] S \sqrt{1+2S}}{\sqrt{2+A+2S} + 2\epsilon \sqrt{1+2S}}$$

$$\epsilon = \text{signe } \text{Re} \left\{ \sqrt{2+A+2S+2} \sqrt{1+2S} - \sqrt{2+A+2S-2} \sqrt{1+2S} \right\}_{S=-i\omega\tau_1}$$

On peut montrer que $\epsilon = +1$ quelque soit ω si $A > -2$ ou encore si $\eta_2 > \eta_1$ (compte tenu des inégalités 2-9 que doivent satisfaire les coefficients η). Il se trouve que la condition $\eta_2 > \eta_1$ est satisfaite pour les liquides nématiques sur lesquels les mesures correspondantes ont été faites [10][11][12][33]

A ce stade on peut faire plusieurs remarques :

- La condition aux limites (2-20) implique que les molécules restent parallèles à la surface déformée. En effet $\tilde{\sigma}_{xz}(z=0)=0$ entraîne $\tilde{A}_{xz}(z=0) = 0$. Si on évalue \tilde{N}_z en utilisant l'équation (2-6) on trouve :

$$\tilde{N}_z = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \tilde{A}_{zx}$$

La condition (2-20) entraîne donc $\tilde{N}_z(z=0)=0$. Evaluons \tilde{N}_z :

$$\tilde{N}_z = -i\omega\tilde{n}_z + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial z} - iq\tilde{v}_z \right) = -i\omega\tilde{n}_z + \tilde{A}_{zx} - iq\tilde{v}_z$$

Pour $z=0$ on obtient : $i\omega\tilde{n}_z(z=0) = iq\tilde{v}_z$ soit encore $n_z(z=0) = \partial\zeta/\partial x$ qui exprime bien le fait que \vec{n} reste parallèle à la surface déformée.

- La fonction de réponse de la surface considérée comme fonction analytique de la variable complexe ω possède le même type de singularité qu'un liquide ordinaire, deux pôles et un point de branchement sur l'axe imaginaire (pour $\omega = -i/2\tau_0$) ; elle n'a pas d'autre singularité, car on constate qu'il n'existe aucune valeur de ω telle que $m_1 + m_2 = 0$.

Dans le cas d'un liquide ordinaire on peut décrire le mouvement du fluide associé à la perturbation $\tilde{\Pi}(\omega)$ comme la superposition de deux écoulements, l'un de type potentiel $\tilde{v}_{z,1} = A_1 e^{qz}$, l'autre de type rotationnel $\tilde{v}_{z,2} = A_2 e^{mz}$ ($m = q\sqrt{1-2i\omega\tau_0}$) seul le second présente un déphasage par rapport à l'écoulement en surface, auquel correspond une dissipation d'énergie [3]. Pour le liquide nématique dans le cas où \vec{q} est parallèle à \vec{n}_0 notre calcul montre que ce résultat ne demeure pas valable, les deux écoulements $\tilde{v}_{z,1} = A_1 e^{m_1 z}$ et $\tilde{v}_{z,2} = A_2 e^{m_2 z}$ sont de type rotationnel si $n_3 \neq 0$; $\tilde{v}_{z,1}$ et $\tilde{v}_{z,2}$ sont déphasés par rapport à la vitesse en surface. On voit donc qu'il n'existe pas de composante spécifique d'un liquide nématique, seules sont modifiées les propriétés de dissipation en volume qui se reflètent assez indirectement sur le spectre.

- L'équation de dispersion $D_1(\omega)=0$ (voir équation 2-30) admet comme solution évidente les valeurs de ω telles que $m_1 - m_2 = 0$, ce qui a fait conclure à tort qu'il existait à ces fréquences une composante spécifique des liquides nématiques [31]. En fait pour ces valeurs particulières de ω , la solution de l'équation (2-25) devient du type $\tilde{v}_z = e^{mz} (A_1 + A_2 z)$ et l'équation de dispersion n'a plus de sens. Il n'est pas nécessaire de développer le calcul dans ce cas particulier, on vérifie directement sur l'expression de $\chi_1(\omega)$ (équation 2-31) que ces valeurs de ω ne correspondent à aucune singularité de la fonction de réponse et à rien de particulier dans le spectre.

2) Champ magnétique horizontal parallèle à Oy et molécules parallèles à la surface libre.

Dans ce cas \vec{n}_0 est parallèle à Oy dans tout le volume de l'échantillon. La relation entre σ' et A est la même que dans le cas précédent (équations 2-24) à condition d'intervenir x et y. Comme précédemment on montre que \tilde{v}_y est identiquement nul. Ecrivons l'expression des seules contraintes visqueuses intervenant dans la suite du problème :

$$\tilde{\sigma}'_{xx} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xx}, \quad \tilde{\sigma}'_{zz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{zz}, \quad \tilde{\sigma}'_{xz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xz}$$

On remarque que \vec{n}_0 étant normal à la vitesse et à son gradient il n'existe aucun couplage entre l'orientation et l'écoulement. Les propriétés de viscosité du fluide nématique deviennent alors identiques à celles d'un liquide ordinaire de viscosité η_2 . Nous ne détaillerons pas la suite du calcul en tout point identique à celui relatif au liquide ordinaire [3], ou encore au précédent, si l'on fait $\eta_3 = 0$ et $\eta_1 = \eta_2$.

On obtient pour la puissance spectrale des fluctuations :

$$P_2(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \omega} \frac{\tau_2^2 q}{\rho} \Im_m \left\{ \frac{1}{D_2(-i\omega\tau_2)} \right\} \quad (2-33)$$

avec $D_2(S) = y_2 + (1+S)^2 - \sqrt{1+2S}$

en utilisant les paramètres réduits :

$$y_2 = \frac{\sigma\rho}{4\eta_2^2 q}, \quad \tau_2 = \frac{\rho}{2\eta_2 q^2}$$

3) Champ magnétique vertical et molécules verticales à la surface libre.

On considère maintenant le cas où \vec{n}_0 serait parallèle à Oz en tout point de l'échantillon. En pratique comme nous le montrerons dans la suite (V) le résultat que nous allons obtenir est aussi valable lorsque la surface libre impose aux molécules d'être horizontales et que l'application d'un champ vertical crée une zone distordue pourvu que l'épaisseur ξ de cette zone soit suffisamment faible pour que la condition $q\xi \ll 1$ soit réalisée. La nouvelle expression de σ se déduit simplement de celle que nous avons écrite (équation 2-24) dans le cas où \vec{n}_0 était parallèle à Ox: les rôles de x et z sont échangés. Comme précédemment on peut encore montrer que \tilde{v}_y est identiquement nul et les contraintes qui interviennent dans le problème s'écrivent :

$$\tilde{\sigma}'_{xx} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xx} = 2\eta_2 i q \tilde{v}_x$$

$$\tilde{\sigma}'_{zz} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \tilde{A}_{zz} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z}$$

$$\tilde{\sigma}'_{xz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xz}$$

D'où on déduit $\tilde{\sigma}'_{xx} - \tilde{\sigma}'_{zz} = -(\eta_3 + 4\eta_1) \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z$

(compte tenu de $\text{div } \vec{v} = 0$)

On remarque que cette expression et celle de $\tilde{\sigma}'_{xz}$ sont les mêmes que dans le cas $\vec{n}_0 // Ox$. L'équation 2-19 conduit donc à la même équation différentielle en $\tilde{v}_z(z)$ (2-25), avec mêmes conditions aux limites.

La puissance spectrale des fluctuations est donc donnée par $P_1(\omega)$ (équation 2-32) comme dans le cas du champ magnétique horizontal parallèle au vecteur d'onde \vec{q} .

IV- Comparaison des spectres relatifs à un liquide et à un liquide nématique

Considérons le cas où les molécules sont en tout point parallèles à un champ magnétique horizontal, (nous verrons que ces résultats demeurent vrais en pratique lorsqu'il existe une zone distordue au voisinage de la surface libre d'épaisseur ξ telle que $q\xi \ll 1$, cf § V).

Le spectre des fluctuations est $P_1(\omega)$ (équation 2-32) pour \vec{q} parallèle à \vec{H} , et $P_2(\omega)$ (équation 2-33) pour $\vec{q} \perp \vec{H}$. Le premier résultat important qui résulte de cette analyse est que l'anisotropie de la viscosité entraîne une anisotropie du spectre.

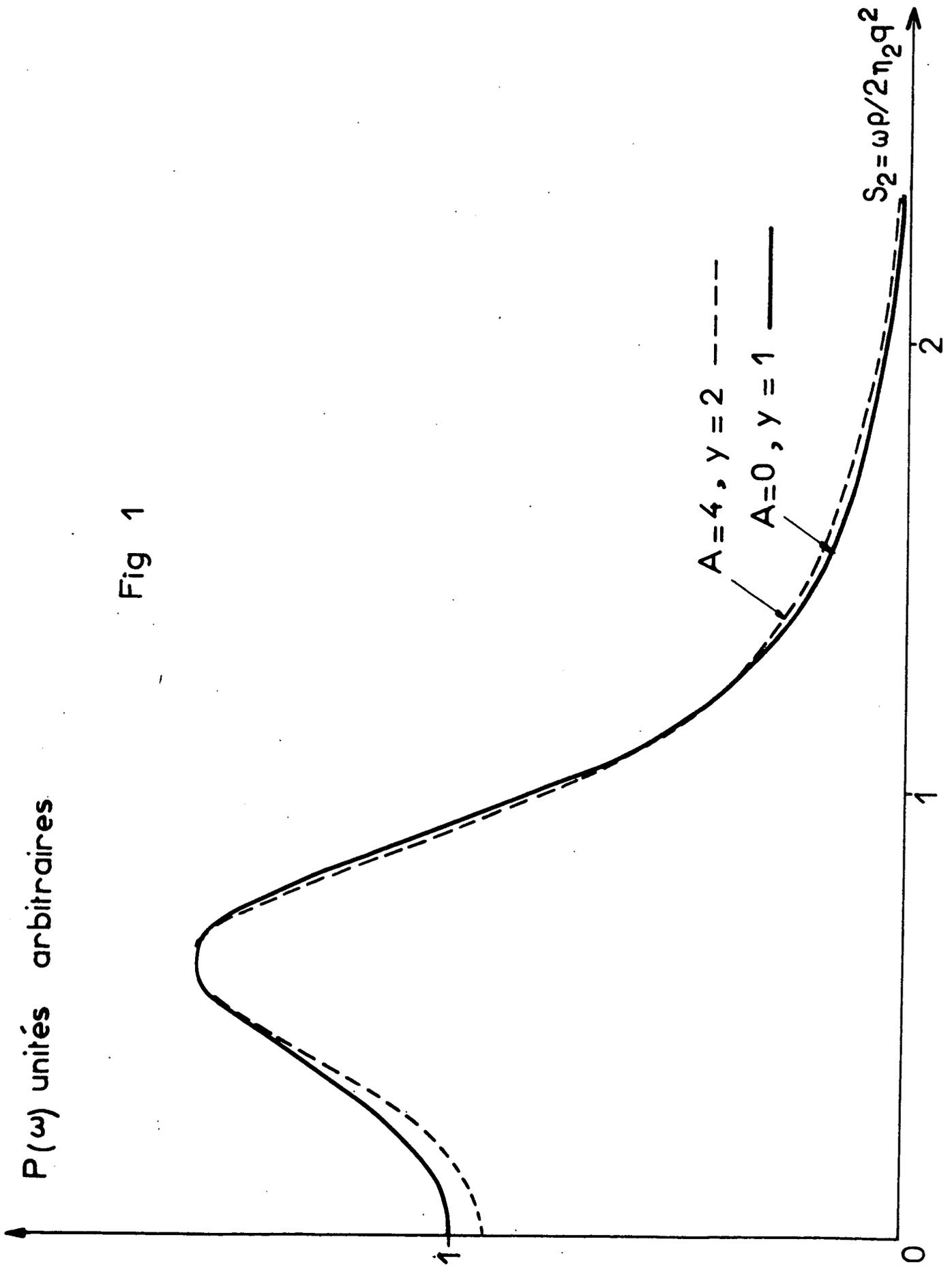
Examinons les cas particuliers d'un liquide peu ou très visqueux ($y_1, y_2 \gg 1$ ou $\ll 1$).

Si le liquide est peu visqueux, les spectres P_1 et P_2 deviennent très simples. Ils se composent de deux Lorentziennes centrées aux mêmes fréquences:

$$v_q = \pm \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma q^3}{\rho}} \quad (2-34)$$

mais dont les demi-largeurs sont différentes:

$$\Delta v_1 = \frac{1}{\pi} \left(\eta_1 + \frac{\eta_3}{8} \right) \frac{q^2}{\rho} \quad \text{si } \vec{q} // \vec{H} \quad (2-35)$$



$$\Delta v_2 = \frac{1}{\pi} \eta_2 \frac{q^2}{\rho} \quad \vec{q} \perp \vec{H} \quad (2-36)$$

Le spectre expérimental permet donc de mesurer la tension superficielle, de vérifier qu'elle est isotrope, et de mesurer deux coefficients de viscosité η_2 et $\eta_1 + \eta_3$.

Si le liquide est très visqueux, le spectre est constitué d'une Lorentzienne centrée à la fréquence 0, de demi-largeur :

$$\Delta v_1 = \frac{\sigma q}{4\pi\eta_1 \sqrt{1 + \eta_3/4\eta_1}} \quad \text{si } \vec{q} // \vec{H}$$

$$\Delta v_2 = \frac{\sigma q}{4\pi\eta_2} \quad \vec{q} \perp \vec{H}$$

Le spectre est moins riche en informations que dans le cas précédent, il ne permet de mesurer que deux paramètres σ/η_2 et $\sigma/\eta_1 \sqrt{1+A/4}$.

Le régime d'amortissement le plus intéressant se situe au voisinage de $y_1, y_2 \sim 1$. La première forme de raie (spectre $P_1(\omega)$) est légèrement sensible à la valeur de A. Nous avons tracé sur la figure 1 deux spectres $P_1(\omega)$ correspondant aux valeurs $A=0$ (liquide simple) et $A' = 4$ (liquide nématique pour lequel $\eta_3 = 4\eta_1$). Nous avons choisi les valeurs de y_1 pour ces deux spectres de telle sorte que le rapport de la fréquence de leur maximum à leur largeur soit le même, ce qui signifie qu'ils sont les mieux adaptés à décrire la même courbe expérimentale. On a choisi $y_1 = 1$ pour le premier ce qui nous a amené à prendre $y'_1 = 2$ pour le second. Sur la figure 1, nous avons pris la même échelle pour ω , ce qui conduit à $\tau_1/\tau'_1 = 0,75$, et nous avons réduit la hauteur de l'un par rapport à l'autre de manière à faire coïncider leur maximum. Pour q fixé, on est donc amenés à comparer deux liquides pour lesquels $\eta_1'\rho/\eta_1\rho = 0,75$ et $\sigma\rho'/\sigma\rho = 2 \times 0,75^2 = 0,89$. On voit qu'il apparaît des différences significatives entre les deux spectres sur l'aile et au voisinage de la fréquence 0. En fait, il faudrait un excellent rapport signal sur bruit pour pouvoir déduire les valeurs précises des trois paramètres σ, η_1 et A d'un seul type de spectre expérimental. En pratique, on connaît la tension superficielle à partir des spectres $\vec{q} \perp \vec{H}$ et il devient possible de déduire η_1 et A des spectres $\vec{q} // \vec{H}$ sans analyser la forme de raie de manière détaillée. On améliore ensuite la détermination de σ, η_1 et A en minimisant l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques correspondant à des valeurs voisines de ces paramètres.

En conclusion on peut déduire deux paramètres σ et η_2 des spectres expérimentaux pour $\vec{q} \perp \vec{H}$ (spectre $P_2(\omega)$) et trois paramètres σ, η_1, η_3 des spectres pour $\vec{q} // \vec{H}$ (spectre $P_1(\omega)$)

Nous verrons au Chapitre VI lors de la description des résultats expé-

rimentaux qu'ils nous a été effectivement possible d'observer l'anisotropie du spectre pour la surface libre du M.B.B.A. et de déterminer les trois coefficients n_1 , n_2 et n_3 .

V- Influence d'une configuration d'orientation distordue au voisinage de la surface libre.

On peut imaginer de nombreuses configurations dans lesquelles l'orientation imposée par la surface libre est distincte de l'orientation en profondeur que détermine le champ magnétique appliqué.

Supposons par exemple que les molécules à la surface libre fassent un angle θ avec la normale. Lorsqu'on applique un champ magnétique horizontal la configuration d'équilibre correspond à un vecteur \vec{n}_0 situé dans le plan normal à la surface libre contenant \vec{H} avec une orientation qui est fonction de z : pour $z=0$, \vec{n}_0 fait l'angle θ avec la normale, en profondeur \vec{n}_0 est parallèle à \vec{H} . L'épaisseur de la zone sur laquelle l'orientation des molécules varie de manière appréciable est de l'ordre de $\xi = \sqrt{K/H\sqrt{\chi_a}}$, cf équation 1-4. Une distorsion dans l'arrangement moléculaire d'un type semblable est à attendre chaque fois que l'orientation en volume (produite par \vec{H}) contrarie l'orientation imposée par la surface libre. Le résultat des calculs étant toujours analogue, nous allons présenter ici un des cas les plus simples : nous supposons que les molécules sont verticales à la surface libre et le champ magnétique horizontal et perpendiculaire au vecteur d'onde \vec{q} .

Nous adopterons une variation de \vec{n}_0 avec z du type \star) :

$$n_{0z} = e^{z/2\xi} \quad n_{0y} = \sqrt{1 - e^{z/\xi}} \quad n_{0x} = 0 \quad (H // O_y)$$

Si l'on suppose qu'à une échelle de distance de l'ordre de $1/q$ les deux valeurs de n_{0y} sont équiprobables on pourra remplacer dans le tenseur des contraintes (2-7) les produits $n_{0i}n_{0j}$ par 0 si $i \neq j$.

\star) En fait la variation de \vec{n}_0 avec z doit être un peu différente. Dans le cas où les constantes élastiques sont égales et si θ désigne l'angle des molécules avec le champ magnétique on a vu que (chapitre I § II)

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = e^{-z/\xi}.$$

Nous avons choisi la forme de $\vec{n}_0(z)$ la plus proche de celle-ci nous permettant de mener les calculs jusqu'au bout. Le résultat final faisant intervenir ξ de manière très simple, il est raisonnable de penser qu'il est qualitativement assez proche du résultat exact.

Le mouvement suivant Oy est alors entièrement découplé du mouvement dans le plan xOz. De même que dans les cas déjà étudiés, on montre que $\underline{v_y}$ est identiquement nul.

Les contraintes qui nous intéressent s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}\sigma'_{xx} &= 2\eta_2 A_{xx} \\ \sigma'_{zz} &= \left[\eta_3 \eta_{0z}^4 + 2\eta_2^{-4} (\eta_2 - \eta_1) \eta_{0z}^2 \right] A_{zz} \\ \sigma'_{zx} &= \left[2\eta_2 - 2(\eta_2 - \eta_1) \eta_{0z}^2 \right] A_{zx}\end{aligned}\quad (2-37)$$

Le problème hydrodynamique peut être résolu dans le cas où $q\xi$ est petit devant 1, ce qui correspond à une situation physique intéressante : par exemple si $q = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\xi = \sqrt{K/H} \sqrt{\chi_a} \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ et $q\xi \sim 10^{-1}$. Le calcul est détaillé dans l'appendice B au premier ordre en $q\xi$.

On montre en particulier que \tilde{v}_z se met sous la forme $\tilde{v}_{0z}(z) + \delta\tilde{v}_z(z)$.

$$\delta\tilde{v}_z(z) = e^{qz} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^1 e^{nz/\xi} + e^{mz} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 e^{nz/\xi}, \quad m = q \sqrt{1 - \frac{i\omega\rho}{\eta_2 q^2}}$$

et

$$\tilde{v}_{0z} = A_0^1 e^{qz} + A_0^2 e^{mz}$$

\tilde{v}_{0z} a la forme trouvée en l'absence de distorsion [§ III-2] et $\delta\tilde{v}_z$ s'annule pratiquement pour z_0 tel que $\xi \ll z_0 \ll q^{-1}$.

La présence de la zone d'épaisseur ξ ajoute au voisinage de la surface une cause supplémentaire de variation en fonction de z aux composantes de \vec{v} et des diverses contraintes. On montre que la variation $\delta\tilde{v}_z$ apportée à \tilde{v}_z est de l'ordre de $(q\xi)^3$ pour $z=0$; $\delta\tilde{v}_x$ est donc de l'ordre de $(q\xi)^2$ (puisque $\text{div } \vec{v} = 0$) et $\delta\tilde{\sigma}'_{xx}$, $\delta\tilde{\sigma}'_{zz}$ sont également de l'ordre de $(q\xi)^2$, tandis que $\tilde{\sigma}'_{xz}$ est de l'ordre de $q\xi$. Par suite la dérivée par rapport à z de $\tilde{\sigma}'_{xz}$ présente une discontinuité à la surface ce qui équivaut à une force s'exerçant par unité de surface selon Ox. L'influence de la zone de distorsion présente donc une analogie avec celle d'un film déposé à la surface d'un liquide, problème que nous traiterons en détail au chapitre suivant. De manière plus précise, les ordres de grandeur précédents permettent de vérifier que les modifications apportées par la distorsion aux différents termes de l'équation aux limites (2-22) :

$$\int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz, \quad \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz, \quad \tilde{\zeta}$$

sont respectivement de l'ordre de $(q\xi)^4$, $(q\xi)^2$ et $(q\xi)^3$ donc négligeables au premier ordre en $q\xi$. A cet ordre il n'y a donc à apporter de modification qu'à la deuxième équation aux limites (équation 2-20). Le calcul développé dans l'appendice B et la comparaison avec le spectre des fluctuations à la surface d'un film recouvrant un liquide (chapitre III) donne le résultat suivant ; tout se passe comme si se trouvait déposé à la surface du liquide nématique non distordu un film ayant la viscosité de surface

$$\eta_S = \left(\frac{\eta_3}{2} - 4\eta_2 + 4\eta_1 \right) \xi$$

On peut noter que $\eta_S = 0$ pour $\eta_3 = 0$ et $\eta_2 = \eta_1$, ce qui correspond au liquide ordinaire. Signalons toutefois une différence essentielle par rapport au problème du film : η_S peut être négatif dans certaines configurations. Ceci signifie en fait que l'orientation des molécules en surface par rapport aux vitesses et aux gradients de vitesse est telle que la dissipation produite dans la zone distordue est plus faible que celle qui se produirait si les molécules étaient orientés parallèlement au champ dans cette zone. En effet, la dissipation d'énergie par unité de temps et par unité de surface est modifiée du fait de l'existence de la distorsion de la quantité (ch. III § I)

$$\delta\psi = \frac{1}{2} \eta_S q^2 (v_x(z=0))^2$$

qui peut être positive ou négative suivant le signe de η_S .

En pratique, il faut réaliser la condition $q\xi \gg 1$ pour que l'effet de la distorsion soit observable sur les spectres expérimentaux. Dans nos expériences sur le M.B.B.A. (Chapitre VI) où une distorsion était présente dans certaines géométries utilisées, nous avons pu négliger cet effet car $q\xi$ était de l'ordre de 0,1.

VI- Champ magnétique nul

En champ nul, l'ordre nématique au sein du liquide ne subsiste que dans des domaines de dimensions de l'ordre de $0,1\mu$ alors que la distance $1/q$ caractéristique d'évolution des fluctuations est de l'ordre de 30μ . Pour ce qui est relatif à l'écoulement du liquide loin de la surface on pourra donc traiter le problème hydrodynamique en moyennant les composantes de l'orientation dans le tenseur des contraintes (2-7) :

$$\sigma'_{ij} = \eta_3 (\vec{n} \cdot \vec{A} \cdot \vec{n}) n_i n_j + 2\eta_2 A_{ij} + 2(\eta_1 - \eta_2) \left[n_i n_k A_{kj} + n_j n_k A_{ki} \right]$$

Pour une orientation complètement aléatoire :

$$n_i n_j = \frac{1}{3} \delta_{ij} \quad n_i^2 n_j n_k = \frac{1}{15} \delta_{jk} (1 + 2\delta_{ij})$$

et :

$$\sigma'_{ij} = [2\eta_2 + \frac{4}{3} (\eta_1 - \eta_2) + \frac{2}{15} \eta_3] A_{ij}$$

Le tenseur des contraintes visqueuses est donc identique à celui d'un liquide simple (spectre $P_2(\omega)$ eq 2-33) de viscosité $\eta_V = \eta_2 - \frac{2}{3} (\eta_1 - \eta_2) + \frac{\eta_3}{15}$.

Lès molécules à la surface libre ont toujours une orientation imposée alors que loin de la surface l'orientation est aléatoire. Il y a donc toujours une zone distordue au voisinage de la surface, d'épaisseur ξ_S . Dans l'appendice B, on calcule au premier ordre en $q \xi_S$, le spectre des fluctuations lorsque les molécules sont verticales à la surface. On montre que le spectre est identique à celui d'un liquide simple de viscosité η_V , recouvert d'un film de viscosité de surface

$$\eta_S = [\frac{4}{3} (\eta_1 - \eta_2) + \frac{11}{15} \eta_3] \xi_S$$

Lorsque $q \xi_S \ll 1$, quel que soit l'orientation imposée à la surface, le spectre se réduit au spectre d'un liquide ordinaire de viscosité η_V . Dans ce calcul nous avons choisi de décrire les fonctions de \vec{n} figurant dans le tenseur des contraintes par des expressions se raccordant aux valeurs limites pour $z=0$ et $-\infty$ à l'aide d'exponentielles e^{z/ξ_S} . On peut également faire un calcul plus compliqué, en adoptant une variation de \vec{n} avec Oz analogue à celle du paragraphe précédent, et en la moyennant de manière à retrouver les mêmes valeurs limites. On obtient ainsi une viscosité de surface différente :

$$\eta_S = [\frac{4}{3} (\eta_1 - \eta_2) + \frac{\eta_3}{10}] \xi_S$$

Lorsque $q \xi_S \ll 1$, la conclusion reste la même : le spectre est celui d'un liquide ordinaire de viscosité η_V .

Comme nous le verrons au chapitre VI, les résultats expérimentaux tendent à prouver que cette condition n'est pas réalisée pour toutes les valeurs du vecteur d'onde q . Il ne faudra pas s'attendre à pouvoir déduire des résultats expérimentaux autre chose que l'ordre de grandeur de ξ_S : en effet il faudrait alors non seulement tenir compte de la variation exacte de \vec{n} avec z , mais aussi ne pas se limiter au calcul du spectre au premier ordre en $q \xi_S$.

Conclusion

Le problème auquel nous nous sommes finalement ramenés diffère du problème relatif au liquide simple :

1) par l'existence d'une anisotropie de la viscosité qui se traduit par une anisotropie du spectre.

2) éventuellement par l'existence d'une viscosité de surface lorsque l'arrangement moléculaire imposé par la surface libre diffère de celui qui règne en volume.

SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES D'UN LIQUIDE RECOUVERT D'UN FILM MINCE ISOTROPE.

Il est bien connu que les ondes de surface sur un liquide sont amorties considérablement lorsqu'on ajoute au liquide de petites quantités de substances actives, se déposant sous forme de film à la surface libre [35]. Cet effet est dû à l'apparition de forces tangentielles à la surface qui modifient le mouvement hydrodynamique, alors que pour un liquide simple, il n'existe à la surface libre que les forces verticales dues à la capillarité (ou à la gravité). Ainsi lorsqu'une onde se propage à la surface du liquide, le film s'étire sur les crêtes de l'onde et se contracte dans les creux. Il se produit une variation de la concentration de l'agent surfactant dans le film, et par suite il apparaît des forces de compression tendant à redonner au film une épaisseur uniforme. Par ailleurs, le mouvement donne lieu à une dissipation d'énergie, non seulement dans le liquide mais aussi dans le film, et on peut parler de viscosité de surface. Cependant, lorsque les films sont formés d'une seule couche de molécules, la dissipation d'énergie dans cette couche est généralement faible devant celle qui se produit en volume.

L'étude expérimentale des propriétés viscoélastiques des films [14][36] comporte essentiellement des résultats sur les mesures de pression de surface (abaissement de tension superficielle du liquide produite par le film) et sur les mesures de viscosité de cisaillement de surface. Les mesures du premier type faites à l'aide de tensiomètres conventionnels sont assez précises. Pour les mesures de viscosité les principaux procédés utilisés sont :

- a) le viscosimètre à canal, analogue à deux dimensions du viscosimètre à capillaire usuel ; le film s'écoule, à travers une fente ou canal placée sur la surface du liquide, d'une région où la pression de surface est Π_1 vers une région où la pression de surface a une valeur plus faible Π_2 .
- b) les méthodes mesurant l'amortissement du mouvement d'un objet sur la surface.

Dans ces mesures, les corrections dues à l'entraînement du liquide sous-jacent par l'écoulement du film sont délicates à effectuer, et il n'est pas rare de constater des écarts d'un ordre de grandeur ou plus entre les résultats des différents auteurs [37].

On obtient aussi des informations sur les pressions de surface en mesurant la vitesse de propagation et l'amortissement des ondes de surface excitées mécaniquement [38]. Cependant la résolution de la méthode est trop limitée pour permettre l'étude complète des propriétés viscoélastiques des films.

Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser la méthode d'analyse spectrale de la lumière diffusée qui par sa grande résolution en fréquence et par l'absence de perturbation de la surface est très bien adaptée à l'étude des films.

Dans ce chapitre nous calculerons théoriquement le spectre de la lumière diffusée par un tel système. Nous montrerons qu'il se compose de deux parties : le spectre de diffusion par les rugosités de la surface dues aux fluctuations de la cote u_z des points de la surface, analogue à celle du liquide ordinaire, et le spectre de diffusion par les variations de densité du film, dues aux fluctuations du déplacement horizontal u_x .

Dans une première partie, nous rappellerons certains résultats sur les propriétés viscoélastiques des films. Nous calculons ensuite le spectre des fluctuations de u_z et u_x , en généralisant la méthode employée dans le cas du liquide simple [3]. Nous montrons que le résultat obtenu satisfait au théorème de fluctuation-dissipation. Dans la troisième partie, nous analysons sur quelques exemples les types de modifications introduites dans le spectre du liquide simple par le film.

Notons que le problème traité ici avait déjà été envisagé par L. KRAMER [39]. Mais celui-ci utilisait une formule pour la section efficace de diffusion incorrecte pour un interface. Un autre auteur, CHUNG-PEN FAN [40] a résolu le problème dans un cas plus complexe, film anisotrope, en utilisant uniquement le théorème de fluctuation-dissipation.

I- Propriétés viscoélastiques des films

Considérons un film mince, isotrope et insoluble recouvrant un liquide. Nous choisirons le plan xOy comme position d'équilibre de l'interface. La symétrie du système est de révolution autour d'un axe vertical ; elle correspond à celle d'un cristal hexagonal, dont la densité d'énergie élastique est de la forme : [41]

$$f = \frac{1}{2} k_1 (u_{xx} + u_{yy})^2 + \frac{1}{2} k_2 u_{zz}^2 + k_3 (u_{xx} + u_{yy}) u_{zz} + \frac{k_4}{2} \{ (u_{xx} - u_{yy})^2 + 4u_{xy}^2 \} + 2k_5 (u_{xz}^2 + u_{yz}^2)$$

\vec{u} est le vecteur caractérisant le déplacement du film et $u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$. Nous supposons que l'épaisseur du film est faible devant la distance caractéristique de variation de \vec{u} . On peut alors négliger la variation de \vec{u}

avec z et écrire l'énergie élastique du film par unité de surface sous la forme [39] :

$$\mathcal{F}_S = \frac{1}{2} K(u_{xx} + u_{yy})^2 + 2S(u_{xy}^2 - u_{xx} u_{yy}) + 2\Pi(u_{xz}^2 + u_{yz}^2)$$

en posant $K = (k_1 + k_4)d$ $S = k_4d$ $\Pi = k_5d$

Afin de préciser la signification physique des coefficients K, S et Π plaçons nous dans le cas simple où u ne dépend pas de y :

$$\mathcal{F}_S = \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} S \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \Pi \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \quad (3-1)$$

Par analogie avec un système à trois dimensions on introduit un tenseur des contraintes $T_{ij} = \frac{\partial \mathcal{F}_S}{\partial u_{ij}}$. Le film est soumis à une force par unité de surface [41]

$$P_i = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial \mathcal{F}_S}{\partial u_{ij}}$$

qui a pour composantes :

$$P_x = K \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \quad P_y = S \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} \quad P_z = \Pi \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \quad (3-2)$$

En l'absence de film la force qui s'exerce sur le liquide est (chapitre II eq. 2-12) $P_z = \sigma \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$, σ étant la tension superficielle. En présence du film la tension superficielle est donc modifiée, elle devient $\sigma' = \sigma + \Pi$; $|\Pi|$ est appelé pression de surface. Pour les films monomoléculaires d'acides gras sur l'eau typiquement $\Pi = -20$ dynes/cm pour une aire par molécule dans le film $A = 20 \text{ \AA}^2$ et $\Pi \sim 0$ pour $A > 25 \text{ \AA}^2$.

K et S jouent respectivement le rôle de modules de compressibilité et de cisaillement. K est relié à la variation de Π avec la concentration dans le film. En effet, au déplacement u_x va être associée une variation de l'épaisseur du film, donc une variation de tension superficielle. La force P_x est analogue à la force de volume qui s'exerce dans un milieu où la pression n'est pas uniforme. Son module est déterminé par le gradient de tension superficielle $P_x = \partial \sigma' / \partial x$. Ceci indique que le film se déplace vers les régions où la tension superficielle est la plus grande, autrement dit que Π doit être négatif pour que le film s'étale spontanément. Soit Γ la concentration de l'agent surfactant dans le film : $P_x = \frac{\partial \sigma'}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial x}$. La conservation de la matière dans le film s'écrit, pour de petites fluctuations de concentration

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \Gamma \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$$

soit :

$$\left(- \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_{z=0} = - \Gamma \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \quad \text{et}$$

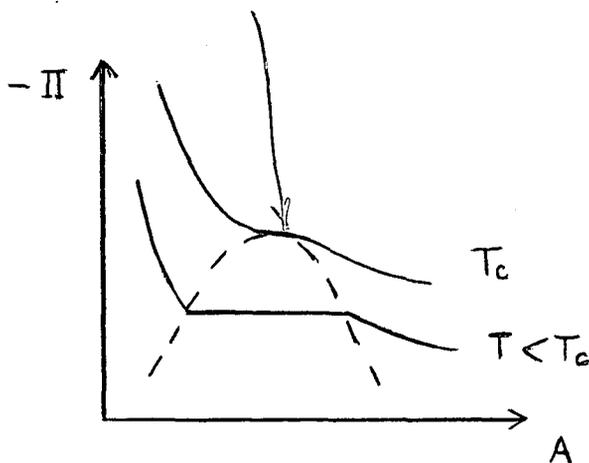
$$P_x = - \Gamma \frac{\partial \sigma'}{\partial \Gamma} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \quad (3-3)$$

En comparant les deux expressions (3-2) et (3-3) pour P_x , on obtient :

$$K = - \Gamma \frac{d\sigma'}{d\Gamma} = \Gamma \frac{d|\Pi|}{d\Gamma} = - A \frac{d|\Pi|}{dA} \quad (3-4)$$

Il existe une analogie entre certaines grandeurs relatives à un film monomoléculaire et à un fluide usuel à trois dimensions : la pression de surface $-\Pi$ et la pression dans le fluide p , la concentration Γ et la densité ρ , ou l'aire par molécule A et le volume V . Les isothermes $-\Pi=f(A)$ ont une ressemblance frappante avec les isothermes $p=f(v)$. Comme à trois dimensions, un film peut exister sous différentes phases [14] [36] : solide, liquide, gazeuse, suivant le type d'arrangement des molécules dans le film. Il présente des transitions entre ces différentes phases qui se traduisent par des paliers des isothermes $-\Pi=f(A)$ (schéma). Il a été observé [42] des points critiques à deux dimensions pour lesquels la pente des isothermes est nulle :

$$K = A \frac{d\Pi}{dA} = 0$$



Les trois coefficients K, S et Π ne suffisent pas toujours à décrire le comportement du film. Si par exemple la concentration du film est modifiée à une certaine vitesse, le film peut ne pas se placer dans sa configuration d'équilibre immédiatement, mais seulement au bout d'un certain temps de réponse caractéristique, et la tension superficielle pendant cet intervalle de temps diffère elle aussi de la valeur à l'équilibre.

On peut définir une viscosité de surface N par :

$$\Delta\sigma' = N \frac{1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dt} \quad \text{où } \Delta\sigma' \text{ est l'écart par rapport à la tension}$$

superficielle d'équilibre et $d\Gamma/dt$ est la vitesse de variation de la concentration. On peut alors caractériser le comportement viscoélastique du film par une pression de surface complexe $\tilde{\Pi} = \Pi + i\omega N$ lorsque l'on étudie des modes de déformation de fréquence ω . De même on introduit des modules de compressibilité et de cisaillement complexes $\tilde{K} = K + i\omega M$, $\tilde{S} = S + i\omega L$. Typiquement pour les films monomoléculaires d'acide stéarique sur l'eau $L \sim 10^{-3}$ CGS pour $|\Pi| = 10$ dynes/cm.

La fonction de dissipation du film par unité de surface est [41] :

$$\psi = \frac{1}{2} M \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{1}{2} L \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{1}{2} N \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \quad (3-5)$$

et la force par unité de surface devient la somme d'un terme élastique et d'un terme dissipatif :

$$P_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \frac{\partial \mathcal{F}_S}{\partial u_{ij}} + \frac{\partial \psi}{\partial u_{ij}} \right\} \quad (3-6)$$

Considérons à présent un mode de surface de vecteur d'onde \vec{q} parallèle à Ox :

$$\vec{u}(x, y, z, t) = \vec{u}(t) e^{iqx}$$

L'énergie totale du système film + liquide est :

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} Kq^2 u_x^2 + \frac{1}{2} Sq^2 u_y^2 + \frac{1}{2} \sigma q^2 u_z^2 \quad (3-7)$$

obtenue en ajoutant à \mathcal{F}_S (équation 3-1) l'énergie de surface du liquide seul :

$$\frac{1}{2} \sigma \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}$$

La probabilité d'avoir un déplacement \vec{u} du fait de l'agitation thermique est proportionnelle à $\exp[-\mathcal{F}(\vec{u}) / k_B T]$. On en déduit que u_x , u_y , u_z sont statistiquement indépendants, avec, pour l'élément de surface unité :

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{Kq^2} \quad \langle u_y^2 \rangle = \frac{k_B T}{Sq^2} \quad \langle u_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sigma q^2} \quad (3-8)$$

Si on éclaire la surface par un faisceau lumineux, aux déplacements u_x et u_y vont être associés des variations locales de densité donc d'indices de réfraction, et par suite une diffusion de la lumière. Au déplacement transversal u_z (i.e. perpendiculaire à q) au contraire, ne correspond aucune variation d'indice, donc aucune intensité diffusée. Nous verrons au

chapitre IV que l'intensité de la lumière diffusée par les fluctuations de u_z est toujours très supérieure à celle qui est diffusée par les fluctuations de u_x . Il semble difficile de pouvoir mettre en évidence expérimentalement les fluctuations de densité du film, bien que les deux spectres se situent dans des domaines de fréquences nettement distincts, comme nous le verrons dans la suite.

II - Calcul du spectre des fluctuations

Si on suppose le film étalé sur un fluide incompressible, si on appelle p la pression, ρ la densité et η la viscosité du fluide, les équations linéarisées de l'hydrodynamique s'écrivent :

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad \rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \eta \Delta \vec{v} - \text{grad } p \quad (3-9)$$

A l'interface liquide-film la vitesse \vec{v} du liquide et le déplacement \vec{u} sont liés par la relation :

$$\vec{v}(z=0, t) = \frac{\partial \vec{u}(t)}{\partial t} \quad (3-10)$$

On a vu que le système était soumis à la force par unité de surface (équation 3-6)

$$P_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial u_{ij}} + \frac{\partial \psi}{\partial u_{ij}} \right\}$$

où \mathcal{F} et ψ sont données respectivement par les équations 3-7 et 3-5. Les conditions aux limites à la surface imposent l'équilibre entre les contraintes

$\sigma_{ij} = \eta u_{ij} - p \delta_{ij}$ à la cote $z=0$ et les forces P_i . Pour un mode de vecteur d'onde \vec{q} , $\vec{u} = \vec{u}(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}}$, et par projection sur Ox , Oz :

$$\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + i q v_z \right)_{z=0} = -K q^2 u_x - M q^2 \frac{\partial u_x}{\partial t} \quad (3-11)$$

$$2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} - p(z=0) = -\sigma' q^2 u_z - N q^2 \frac{\partial u_z}{\partial t}$$

De plus :

$$\vec{v} \rightarrow 0 \quad \text{quand } z \rightarrow -\infty \quad (3-12)$$

Notons que le mouvement suivant Oy est entièrement découplé du mouvement dans le plan xOz .

Nous avons reporté la solution détaillée du problème hydrodynamique dans l'appendice C. On montre en particulier que le problème est entièrement

spécifié par la donnée des valeurs initiales $u_x(t=0), u_z(t=0), v_z(z,t=0)$. Ces trois variables sont statistiquement indépendantes ($\langle u_i(0)v_j(z,0) \rangle = 0$, à cause de l'invariance par rapport au sens du temps du hamiltonien microscopique [3]). D'après une remarque faite dans la référence [3] on peut construire les spectres de u_z (ou u_x) à partir de la solution $\vec{u}(t)$ du problème hydrodynamique correspondant aux conditions initiales $v_z(z,0) = 0$ et $u_x(0) = 0$ (ou $u_z(0) = 0$) :

$$P_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\langle \tilde{u}_i(s) u_i^*(0) \right\rangle_{s=-i\omega}$$

$\tilde{u}_i(s)$ désignant la transformée de Laplace de $u_i(t)$, $\tilde{u}_i(s) = \int_0^\infty e^{-st} u_i(t) dt$.

La solution générale des équations de l'hydrodynamique satisfaisant à la condition $\tilde{v}_z(z, t=0) = 0$, s'exprime en fonction de sa transformée de Laplace, $\tilde{v}_z(z, s) = A_1(s) e^{qz} + A_2(s) e^{mz}$ ou $m = q \sqrt{1 + sp/nq^2}$, $\sqrt{\quad}$ désignant la détermination de la racine à partie réelle positive ; A_1 et A_2 sont déterminées à partir des équations aux limites suivantes :

$$\rho s \tilde{v}_z(0, s) + \eta \left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2q \frac{\partial}{\partial z} + q^2 \right] \tilde{v}_z(z, s) \Big|_{z=0}$$

$$+ (Nq^3 + \frac{\sigma' q^3}{s}) \tilde{v}_z(0, s) = -\frac{\sigma' q^3}{s} u_z(0)$$

$$\left[\eta \left(\frac{\partial}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{v}_z(z, s) + (Mq^2 + \frac{Kq^2}{s}) \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z}(z, s) \right]_{z=0} = \frac{iKq^3}{s} u_x(0)$$

Pour calculer le spectre de u_z il faut annuler le second membre de la deuxième équation, pour le spectre de u_x il faut annuler le second membre de la première. Il est intéressant de remarquer que ces deux calculs sont formellement identiques à celui du déplacement $u_i(\omega)$ correspondant à l'action d'une force extérieure sinusoïdale exercée à la surface, soit suivant Oz, soit suivant Ox. On peut ainsi vérifier (voir appendice C) comme dans le cas d'un liquide simple, que les spectres calculés satisfont bien au théorème de fluctuation - dissipation, c'est-à-dire qu'ils s'expriment à l'aide des fonctions de réponse $\chi_i(\omega)$ à l'action de ces forces extérieures par [32] :

$$P_i(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \omega} \operatorname{Im} \{ \chi_i(\omega) \}$$

Les résultats s'expriment en fonction des quantités réduites suivantes :

$$\tau_0 = \frac{\rho}{2\eta q^2} ; S = -i\omega\tau_0 ; y = \frac{\sigma'\rho}{4\eta^2 q} ; \alpha = \frac{K}{\sigma'} ; \beta = \frac{Mq}{2\eta} ; \gamma = \frac{Nq}{2\eta} ;$$

$$P(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2 q}{\rho} \operatorname{Im} \left\{ \frac{S^2 + (\alpha y + \beta S)(\sqrt{1+2S} - 1)}{D(S)} \right\} = \langle |u_z(\omega)|^2 \rangle \quad (3-13)$$

$$P'(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2 q}{\rho} \operatorname{Im} \left\{ \frac{S^2 \sqrt{1+2S} + (y + \gamma S)(\sqrt{1+2S} - 1)}{D(S)} \right\} = \langle |u_x(\omega)|^2 \rangle \quad (3-14)$$

$$D(S) = S^2[(1+S)^2 + y - \sqrt{1+2S}] + (\alpha y + \beta S)[S^2 \sqrt{1+2S} + (y + \gamma S)(\sqrt{1+2S} - 1)] + \gamma S \quad (3-15)$$

$D(S) = 0$ est l'équation de dispersion du système.

III - Modifications apportées par un film déposé sur un liquide

Les spectres $P(\omega)$ et $P'(\omega)$ font intervenir les quatre coefficients visco-élastiques Π, K, M, N . Le premier représente l'abaissement de tension superficielle. Il ne provoque pas de modifications de la forme spectrale $P(\omega)$: ce spectre reste celui d'un liquide simple de même viscosité que le liquide support, mais de tension superficielle plus faible. En revanche, les trois autres coefficients modifient la forme de $P(\omega)$. Nous allons analyser les modifications du spectre $P(\omega)$ lorsque le liquide support du film est peu visqueux, comme c'est le cas pour l'eau par exemple.

Nous verrons au chapitre suivant que le spectre $P'(\omega)$ est très difficile à observer expérimentalement sauf peut être dans le cas d'un point critique à deux dimensions lorsque le module de compressibilité K tend vers 0 [★]). Nous préciserons ci-après, toujours dans le cas où le liquide support est peu visqueux, l'allure du spectre $P'(\omega)$.

★) Nous verrons dans la suite que si d est l'épaisseur du film, le rapport de l'intensité diffusée par les fluctuations de densité du film et celle qui est diffusée par les fluctuations du déplacement vertical u_z est de l'ordre de $\frac{\sigma}{K} (qd)^2$, soit pour un film pour lequel

$K = \sigma$, $q = 1000 \text{ cm}^{-1}$ et $d = 10 \text{ \AA}$: $(\sigma/K)(qd)^2 \sim 10^{-8}$ (cf chap. IV § III).

Lorsque le liquide support est peu visqueux, le paramètre y est grand devant 1. L'équation de dispersion du liquide pur ($D(S)=0$ avec $\alpha = \beta = \gamma = 0$, équation 3-15) a deux solutions voisines de $\pm i\sqrt{y}$ (hormis la racine triviale $S=0$). Si l'on dépose un film à la surface du liquide, l'équation de dispersion conserve deux racines voisines de $\pm i\sqrt{y}$. Lorsque $K/\sigma \gg 1$, elle possède deux autres racines voisines de $\sqrt[3]{2\alpha^2 y^2} e^{\pm \frac{2i\pi}{3}}$. Les deux premières racines décrivent la propagation et l'amortissement des ondes de capillarité à la surface, les deux dernières sont relatives aux ondes de compression du film.

Nous allons nous limiter dans ce qui suit à chercher une forme approchée de $P(\omega)$ et de $P'(\omega)$ dans le domaine de fréquences $\omega\tau_0 \sim \sqrt{y}$ et $\omega\tau_0 \sim \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2}$ pour lesquels les spectres vont présenter une singularité. Nous nous assurerons que la forme approchée est correcte en confrontant les résultats avec le spectre exact calculé numériquement.

$P(\omega)$ et $P'(\omega)$ sont de la forme (voir équation 3-13 et 3-14):

$$P(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \left\{ \frac{N(S)}{D(S)} \right\}_{S=-i\omega\tau_0} \quad P'(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \left\{ \frac{N'(S)}{D(S)} \right\}_{S=-i\omega\tau_0}$$

Les racines $S_0 \sim \pm i\sqrt{y}$ de $D(S) = 0$ ne sont pas racines de $N(S)=0$ mais sont racines de $N'(S)=0$. Inversement les racines $S'_0 \sim \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2} e^{\pm \frac{2i\pi}{3}}$ sont racines de $N(S)$ et ne sont pas racines de $N'(S)=0$. Il s'en suit que le spectre $P(\omega)$ ne va présenter de singularité que pour $\omega\tau_0 \sim \sqrt{y}$ et $P'(\omega)$ que pour $\omega\tau_0 \sim \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2}$.

On aura :

$$P(\omega) \sim \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{(S + i\omega\tau_0)(S^* + i\omega\tau_0)} \right\}$$

ainsi que la même expression pour P' en remplaçant S_0 par S'_0 . Si l'on pose $S_0 = i S_i - S_r$ ($S_i \sim \sqrt{y}$ et $S_r \ll S_i$)

$$P(\omega) \propto \frac{1}{(|S|^2 - \omega^2\tau_0^2)^2 + 4\omega^2\tau_0^2 S_r^2} \quad (3-16)$$

ou encore :

$$P(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_q)^2 + \Delta\omega_q^2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \omega_q \tau_0 = |S_0| \\ \Delta\omega_q \tau_0 = S_r \end{cases} \quad (3-17)$$

En première approximation $P(\omega)$ et $P'(\omega)$ sont de forme Lorentzienne. La fréquence du pic est $|S_0|/\tau_0$ (resp $|S'_0|/\tau_0$) et sa demi largeur S_r/τ_0 (resp. S'_r/τ_0).

1) Spectre P(ω)

Il suffit de calculer les racines de $D(S) = 0$ voisines de $\pm i\sqrt{y}$ pour caractériser le spectre $P(\omega)$. Nous allons poser $S = i\sqrt{y} + x$, et effectuer un développement limité de $D(S)$ de manière à déterminer la solution de $D(S) = 0$ au premier ordre en $1/\sqrt{y}$

Nous envisagerons successivement plusieurs types de films en commençant par revoir les résultats relatifs au liquide simple

a) liquide simple

$$D(S) = y + (1+S)^2 - \sqrt{1+2S} \approx 2i\sqrt{y} - \sqrt{2i\sqrt{y}} + 2i\sqrt{y}x$$

soit

$$x = -1 + \frac{y}{2}^{-1/4} (1-i)$$

On obtient donc

$$|S_0| = \sqrt{y} - \frac{y}{2}^{-1/4} \tag{3-18}$$

$$S_r = 1 - \frac{y}{2}^{-1/4}$$

A la limite, pour $y \gg 1$, on retrouve bien $\omega_q \tau_0 = \sqrt{y}$, $\Delta\omega_q = \tau_0^{-1}$ c'est-à-dire les lois $\omega_q = \sqrt{\frac{\sigma q^3}{\rho}}$ et $\Delta\omega_q = \frac{2\eta q^2}{\rho}$.

A titre d'exemple, estimons les corrections apportées à ces lois pour $y = 400$, qui correspond au cas de l'eau pure pour $q = 450 \text{ cm}^{-1}$. Alors $\frac{y}{2}^{-1/4} = 0,11$

$$|S_0| = 19,89 \qquad S_r = 0,89$$

au lieu $|S_0| = 20$ $S_r = 1$ données par la loi limite $y \gg 1$ des valeurs

La correction est très faible pour ω_q (0,5%) mais non négligeable pour $\Delta\omega_q$ (10%)

b) Film non visqueux sans module de compression $\alpha = \beta = \gamma = 0$
 $P(\omega)$ se réduit au spectre du liquide support, pour lequel on aurait remplacé σ par $\sigma' = \sigma + \Pi$. La fréquence du maximum du spectre diminue, mais sa largeur n'est pas sensiblement modifiée. Reprenons l'exemple précédent $q = 450 \text{ cm}^{-1}$; pour un film tel que $\Pi = -20 \text{ dynes/cm}$ déposé sur l'eau : $y = 340$ et

$$|S_0| = 18,30 \qquad S_r = 0,88$$

c) Film visqueux et élastique avec $\gamma = 0$

L'équation de dispersion 3-15 devient :

$$D(S) = S^2 \left[y + (1+S)^2 - \sqrt{1+2S} \right] + (\alpha y + \beta S) \left[S^2 \sqrt{1+2S} + y(\sqrt{1+2S} - 1) \right] = 0$$

$$\approx 2i\sqrt{y}x \left[-y + (\alpha y + i\beta\sqrt{y}) \sqrt{2i\sqrt{y}} \right] - 2yi\sqrt{y} + y\sqrt{2i\sqrt{y}} - \alpha y^2 - \beta yi\sqrt{y}$$

$$D'où : \quad x = \frac{y(1+\beta/2) + \alpha y^2/2i\sqrt{y} - y\sqrt{2i\sqrt{y}}/2i\sqrt{y}}{-y + (\alpha y + i\beta\sqrt{y})\sqrt{2i\sqrt{y}}}$$

Toujours pour $y=400$ et pour un film non visqueux de module de compressibilité $K = \sigma'$: $\alpha = 1$ $\beta = 0$

$$|S_0| = 18,78 \quad S_r = 1,29$$

Il y a abaissement de la fréquence du pic ainsi qu'élargissement du spectre Pour un film sans module de compressibilité ($K=0$) et de viscosité $M=10^{-3}$ CGS ($\beta = 20$)

$$|S_0| = 19,02 \quad S_r = 1,20$$

La figure 2 illustre ces exemples. On a tracé les spectres théoriques calculés numériquement, dans les trois cas $\alpha = \beta = 0$; $\alpha = 1$ $\beta = 0$; $\alpha = 0$, $\beta = 20$; pour $y = 400$ et $\gamma = 0$. On vérifie que les spectres obtenus sont Lorentziens. Pour le premier la fréquence du pic est telle que $\omega\tau_0 = 19,88$ sa demi-largeur $\Delta\omega\tau_0 = 0,89$ en très bon accord avec les formules approchées 3-18. Pour le second $\omega\tau_0 = 18,80$ et $\Delta\omega\tau_0 = 1,40$, le troisième $\omega\tau_0 = 19$ et $\Delta\omega\tau_0 = 1,28$. L'accord est encore très bon pour $\omega\tau_0$, mais il faudrait pousser le calcul approché à un ordre supérieur pour obtenir des valeurs plus précises en ce qui concerne la largeur.

Lorsque α et β deviennent grands, l'équation 3-19 devient :

$$x = - \frac{y^{1/4}}{4} (1+i)$$

Elargissement et abaissement du pic ne dépendent plus de α et β . Pour $y=400$:

$$|S_0| = 18,88 \quad S_r = 1,12$$

Afin d'élucider l'origine de ce résultat, nous allons reprendre les conditions aux limites 3-11 et les simplifier pour α et β grands. On a posé

$$\tilde{v}_z = A_1 e^{qz} + A_2 e^{mz}$$

On obtient alors pour $z=0$ (équation C-14, appendice C)

$$A_1 + \sqrt{1+2S} A_2 = 0 \quad (3-20)$$

Le liquide est incompressible : $\text{div } \vec{v} = 0$, donc :

$$\vec{v}_x = -\frac{1}{q} \frac{\partial \vec{v}_z}{\partial z} = -\frac{1}{q} (q A_1 e^{qz} + m A_2 e^{mz}) \text{ avec } m = q \sqrt{1+2S}$$

On arrive à la conclusion : $(\vec{v}_x)_{z=0} = 0$

Cette condition signifie que pour des valeurs suffisamment grandes du coefficient d'élasticité K ou de la viscosité M , le film sur la surface liquide se comporte comme une plaque solide incompressible. Lorsque la surface se déforme, la plaque fléchit ; elle ne se contracte pas au creux de l'onde et ne se dilate pas à son sommet. On a atteint un nouveau type d'écoulement avec un nouveau mécanisme de dissipation qui ne dépend plus des valeurs exactes de α et β dans la mesure où celles-ci sont grandes devant l'unité. Dans le cas du film solide, on peut calculer le rotationnel de la vitesse qui est dirigé suivant Oy :

$$\text{rot}_y \vec{v} = 2S q A_2 e^{mz}$$

ainsi l'importance du mouvement rotationnel ($\text{rot } \vec{v} \neq 0$) au mouvement potentiel ($\text{rot } \vec{v} = 0$) est caractérisé par le rapport (A_2/A_1) . Pour un liquide pur, en reprenant l'équation C-14 en y faisant $\alpha = \beta = 0$, on a :

$$\frac{A_2}{A_1} \sim \frac{1}{S} \sim y^{-1/2}$$

Dans le cas d'une surface recouverte d'un film solide, ce rapport compte tenu de 3-20 est :

$$\frac{A_2}{A_1} \sim \frac{1}{\sqrt{S}} \sim y^{-1/4}$$

Il est plus grand que dans le cas précédent. Ceci signifie que le mouvement rotationnel augmente en présence du film solide car la composante tangentielle de la vitesse s'annule à la surface. Le changement de vitesse à travers le film est plus rapide que dans le cas d'une surface libre. L'accroissement de l'amplitude du mouvement rotationnel conduit à une dissipation supplémentaire et à un amortissement des ondes de surface.

2) Spectre $P'(\omega)$. Cas d'un film non visqueux.

Nous avons vu que lorsque $\alpha \gg 1$ en première approximation le spectre $P'(\omega)$ a un pic à la fréquence $|S'_0| / \tau_0 \sim \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2} / \tau_0$, ayant pour demi-largeur $S'_R / \tau_0 \sim \frac{1}{2} \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2} / \tau_0$.

Pour $y = 400$ et pour un film de module de compressibilité $K = \sigma'$

$$|S'_0| = 68,5$$

$$S'_R = 34,2$$

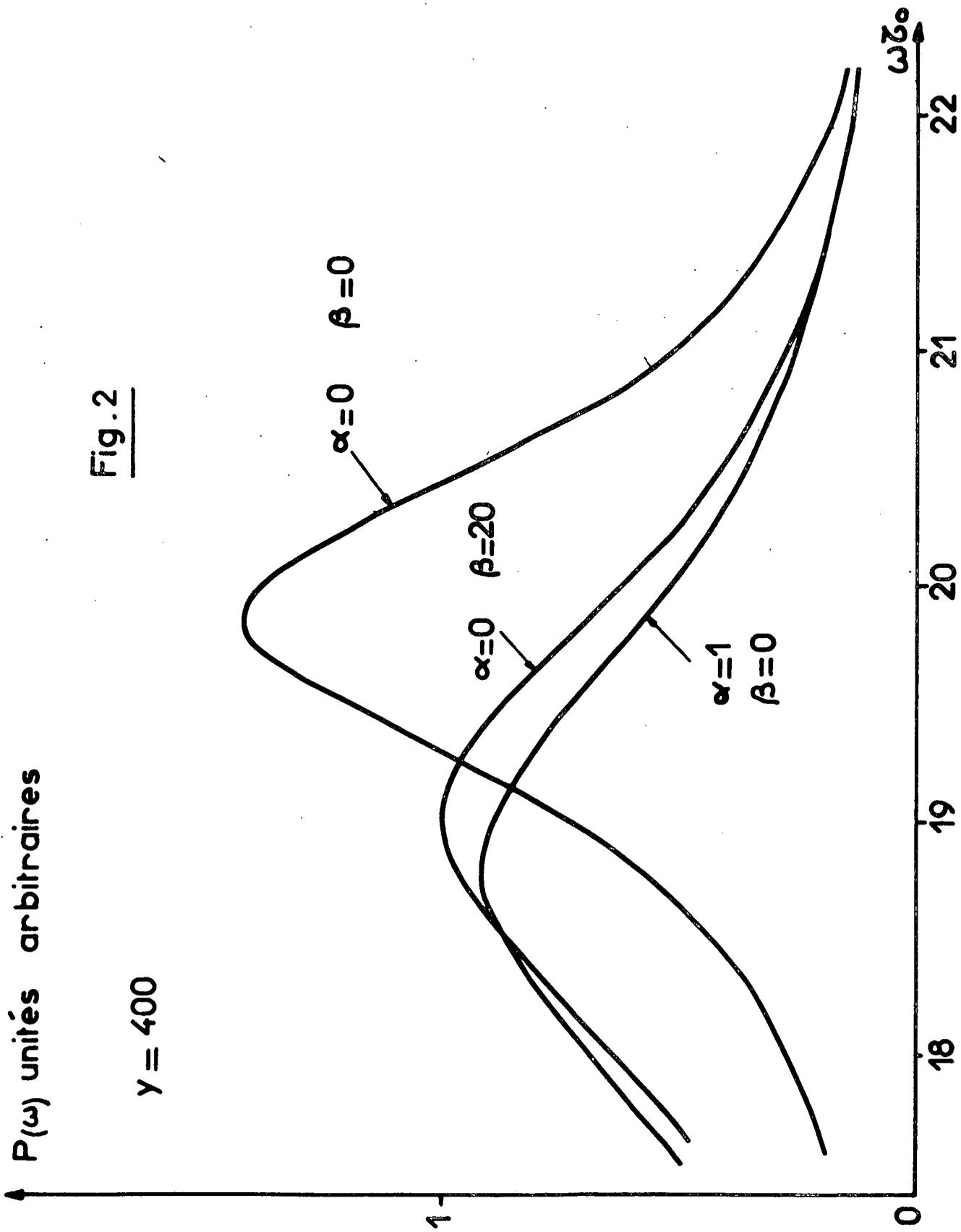


Fig. 2

$\gamma = 400$

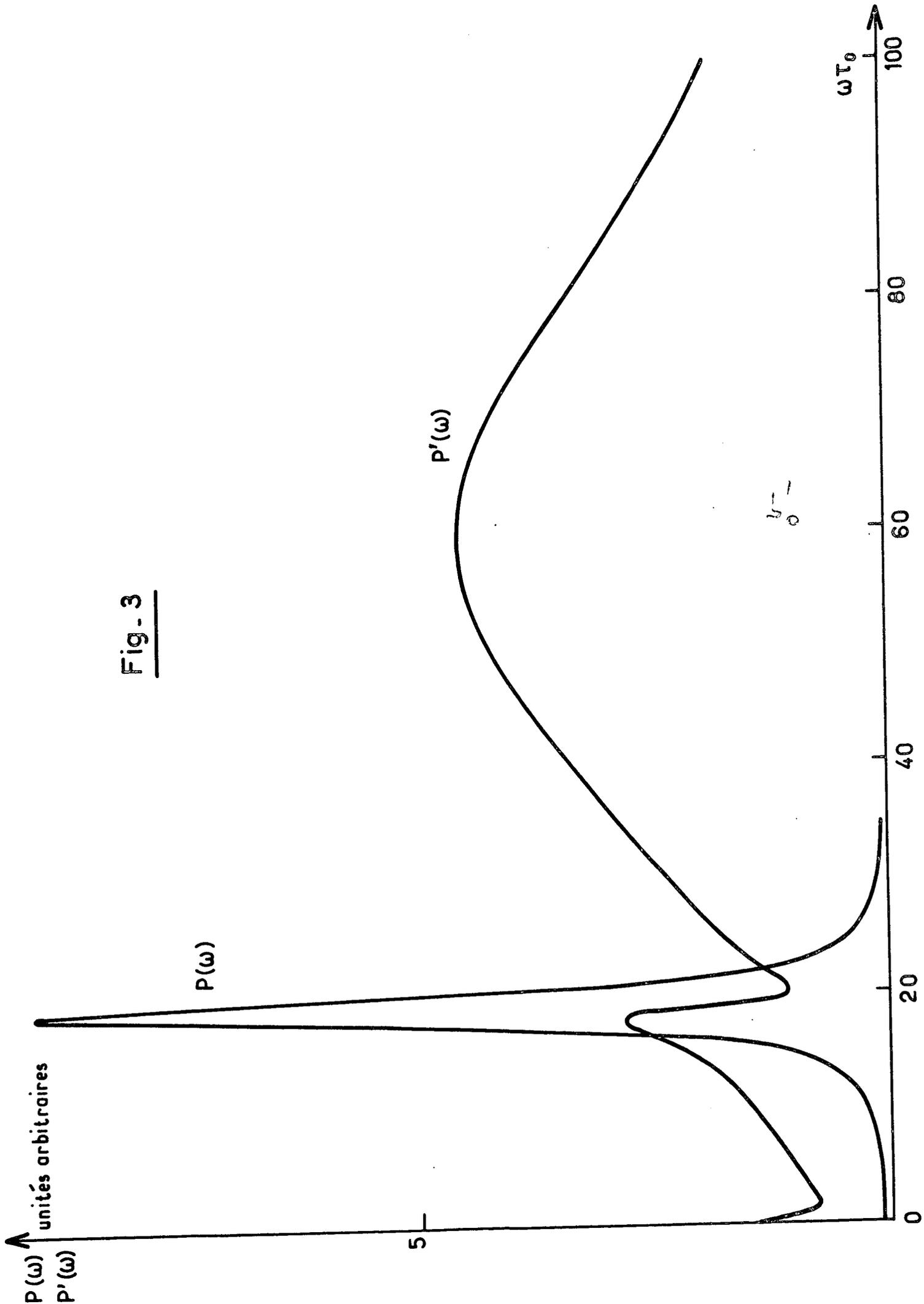


Fig. - 3

La figure 3 illustre cet exemple. On a tracé les spectres théoriques $P(\omega)$ et $P'(\omega)$ calculés numériquement. On remarque que $P'(\omega)$ a une petite singularité pour $\omega\tau_0 \sim \sqrt{y}$ correspondant au maximum de $P(\omega)$. Ceci provient sans doute du fait que les racines de $N'(S)$ et de $D(S)$ voisines de $\pm i\sqrt{y}$ ne sont pas rigoureusement identiques. En revanche, le spectre $P(\omega)$ calculé numériquement ne présente aucune singularité pour $\omega\tau_0 \sim |S'_0|$. Le maximum de $P'(\omega)$ a lieu pour $\omega_q \tau_0 = 60$, sa demi largeur est $\Delta\omega' \tau_0 = 36$. L'accord avec les formules approchées établies plus haut ($\omega'_q \tau_0 = \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2}$, $\Delta\omega' \tau_0 = \frac{1}{2} \sqrt[3]{2\alpha^2 y^2}$) n'est pas excellent surtout pour ω'_q . Mais elle rendent bien compte des caractéristiques essentielles de $P'(\omega)$ lorsque $\alpha \gg 1$:

- fréquence du pic supérieure à celle du pic de $P(\omega)$; le rapport de ces deux fréquences est de l'ordre de $y^{1/6}$.
- largeur du spectre $P'(\omega)$ très supérieure à celle de $P(\omega)$ et comparable à la fréquence du pic de $P'(\omega)$.

Lorsque α tends vers 0 la solution S'_0 de l'équation de dispersion devient très différente : $S'_0 \sim -\alpha y$. $P'(\omega)$ sera alors un spectre Lorentzien centré à la fréquence 0 et de demi largeur $S'_R/\tau_0 = Kq/2\eta$. On rencontre cette situation pour un film au voisinage de son point critique. Signalons que récemment HAWKINS [42] a étudié de manière très soignée les isothermes $\Pi(A)$ au voisinage d'un point critique d'un film d'acide pentadécilique sur l'eau correspondant à la transition film liquide-film gazeux. Il a obtenu des isothermes jusqu'à des températures $T_c - T = 0,3^\circ$ pour lesquelles $K \sim 1/300$ dynes/cm. Alors pour $q = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $S'_R/\tau_0 \sim 20\text{Hz}$. Par ailleurs le rapport de l'intensité diffusée par les fluctuations de u_x à celle des fluctuations de u_z devient moins défavorable dans ce cas ($(qd)^2/\alpha \sim 10^{-4}$)

Conclusion

Le spectre des fluctuations thermiques du déplacement vertical à la surface d'un liquide recouvert d'un film mince fait intervenir la valeur de quatre coefficients viscoélastiques du film : la pression de surface, le module de compressibilité et les deux viscosités associées. Le premier, qui représente l'abaissement de tension superficielle du liquide produite par le film, ne provoque pas de modifications de la forme spectrale : le spectre reste celui d'un liquide simple de tension superficielle plus faible. Lorsque le liquide est peu visqueux (par exemple l'eau), le spectre est Lorentzien, de même largeur que celui du liquide pur, mais centré à une fréquence plus basse. En revanche, les trois autres coefficients modifient la forme spectrale. Mais lorsque le liquide est peu visqueux,

cette modification est négligeable. Le spectre reste Lorentzien mais sa fréquence et sa largeur sont modifiées d'une manière complexe qui dépend de l'angle de diffusion. Il semble donc à priori possible de mesurer les quatre coefficients visco-élastiques avec la technique de diffusion de surface.

Il semble également possible de mettre en évidence la diffusion par les fluctuations de densité du film à condition de se placer très près d'un point critique où le module de compressibilité tend vers 0. Le spectre correspondant se situe alors dans un domaine de basses fréquences nettement distinct du domaine de fréquence du spectre précédent.

Signalons enfin que dans le cas d'un film soluble, on peut prévoir une modification intéressante du spectre lorsque le temps de diffusion en volume [35] de la substance active devient de l'ordre du temps d'évolution propre des ondes de surface.

C H A P I T R E I V

CALCUL DE L' INTENSITE DIFFUSEE PAR UN INTERFACE LIQUIDE
EN FONCTION DES PROPRIETES MOLECULAIRES

La surface libre d'un liquide à l'équilibre n'est pas rigoureusement plane : elle est continuellement déformée par l'agitation thermique et présente par suite un certain nombre d'aspérités. En 1913, L. Mandelstam [⁴³] calcula l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations à l'aide de formules classiques de thermodynamique. Il utilisa ensuite une théorie de Rayleigh [⁴⁴] concernant la réflexion diffuse par une surface irrégulière pour calculer l'intensité de la lumière diffusée dans le plan d'incidence. Plus tard, A.A. Andronov et M.A. Leontovich, et indépendamment R. Gans [¹⁶], complétèrent le calcul de Mandelstam et donnèrent les formules permettant de calculer l'intensité de la diffusion dans toutes les directions de l'espace. Dans tous les cas, le calcul faisait appel aux conditions classiques de continuité du champ électromagnétique de part et d'autre de la surface déformée, utilisées auparavant par Fresnel pour obtenir les lois de réflexion et réfraction.

Ce calcul ne peut pas s'appliquer à la diffusion par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire, car ces fluctuations ne produisent pas de déformation de la surface. Elles ne s'appliquent pas non plus aux fluctuations d'orientation des molécules qui constituent un interface, lorsque celles-ci sont anisotropes. Ceci nous a conduit à rechercher une autre méthode de calcul de l'intensité diffusée tenant mieux compte de la nature du milieu diffusant et dans lequel le champ électrique diffusé soit directement relié aux propriétés moléculaires de la surface diffusante. En ce qui concerne le problème de la diffusion en volume, un tel objectif est atteint en considérant que le champ électrique incident crée dans le milieu diélectrique traversé, une distribution de dipôles dont on calcule le rayonnement. Le calcul [¹⁷] est considérablement simplifié du fait que toutes les dimensions du milieu diffusant peuvent être supposées très supérieures à la longueur d'onde et l'on montre très simplement que l'onde plane incidente se propage sans aucune déformation si la distribution des dipôles est uniforme. Dans le problème qui nous intéresse ici, la diffusion est produite au niveau même de la surface de séparation de 2 milieux et il est avant tout nécessaire d'être capable de retrouver

les lois de réflexion et de réfraction lorsque les distributions moléculaires des 2 milieux sont parfaitement uniformes et l'interface non déformé. Nous nous sommes inspirés d'un calcul dû à Ewald et Oseen présenté et complété par Born et Wolf [45] permettant de retrouver les propriétés de réflexion et de réfraction d'un milieu isotrope transparent. Les dipôles induits par le champ électrique incident rayonnent dans tout l'espace : à l'extérieur du milieu, le champ rayonné constitue le champ réfléchi; à l'intérieur du milieu, le champ rayonné comprend 2 termes : le premier annule le champ incident (théorème d'extinction), le second se propage à la vitesse c/n (n étant l'indice du milieu) et constitue le champ réfracté. Ce calcul permet en outre de démontrer rigoureusement la relation de Lorentz-Lorentz. Bien qu'assez complexe, nous avons montré qu'il peut s'étendre facilement au problème de la diffusion. Il nous a permis d'obtenir d'une manière très naturelle l'expression de l'intensité diffusée par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire, les fluctuations d'anisotropie d'une surface, etc..., ce qui était impossible par la première méthode. Dans chaque cas, les propriétés du champ diffusé s'expriment à l'aide de la fonction de corrélation d'une grandeur microscopique.

Nous commencerons par rappeler brièvement le calcul de Born et Wolf (§ I). Puis nous traiterons la diffusion par les rugosités de surface (§ II) et nous montrerons que, dans ce cas, les résultats obtenus dans le cas des petits angles de diffusion sont compatibles avec ceux de Rayleigh - Mandelstam - Leontovich - Gans. Nous étudierons ensuite la diffusion par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire étalé sur la surface d'un liquide simple (§ III), par les fluctuations d'anisotropie dans un film (§ IV), par les fluctuations du coefficient de réflexion d'un liquide nématique (§ V) et par une membrane mince (film de savon par exemple) (§ VI).

I. Calcul de Born et Wolf [45]. Intensités réfléchies et réfractées par un milieu

Considérons la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu homogène, isotrope et non magnétique, limité par une surface Σ . Le champ électrique effectif \vec{E}^* , qui agit sur les dipôles comprend le champ incident \vec{E}_i et le champ rayonné par les dipôles induits \vec{E}_d :

$$\vec{E}^* = \vec{E}_i + \vec{E}_d \quad (4-1)$$

si α désigne la polarisabilité des molécules, N le nombre de molécules par unité de volume, le vecteur polarisation du milieu est :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}^* \quad (4-2)$$

Le champ dipolaire \vec{E}_d a pour expression :

$$\vec{E}_d(\vec{r}, t) = \int \text{rot rot } \frac{\vec{P}}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3r' \quad \text{avec } R = |\vec{r} - \vec{r}'| \quad (4-3)$$

si le point d'observation est à l'extérieur du milieu, l'intégrale doit être prise sur tout le milieu. S'il est à l'intérieur, on doit exclure le petit domaine occupé par l'atome; nous considérerons qu'il a la forme d'une petite sphère σ , de rayon a , que l'on pourra faire éventuellement tendre vers 0 par la suite.

En combinant (4-1), (4-2) et (4-3), on obtient une équation intégrale pour \vec{P} :

$$\vec{P} = N\alpha \left\{ \vec{E}_i + \int_{\sigma} \text{rot rot } \frac{\vec{P}}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3r' \right\}$$

si le champ incident est de la forme $\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{A}_1(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ et se propage à la vitesse c , nous chercherons pour \vec{P} une solution de la forme $\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ se propageant à une vitesse différente, disons c/n . Nous supposons en outre que le milieu n'est pas chargé : $\text{div } \vec{P} = 0$.

Si l'on pose $G(R) = \frac{e^{ik_0 R}}{R}$ avec $k_0 = \frac{\omega}{c}$, on obtient [45] :

$$\left(1 - \frac{4\pi N\alpha}{3} \frac{n^2+2}{n^2-1} \right) \vec{Q}(\vec{r}) = \alpha \left\{ \vec{A}_1(\vec{r}) + \frac{\text{rot rot}}{k_0^2(n^2-1)} \int_{\Sigma} \left[\vec{Q}(\vec{r}') \frac{\partial G(R)}{\partial \nu'} - G \frac{\partial \vec{Q}}{\partial \nu'} \right] d^2r' \right\}$$

où $\frac{\partial}{\partial \nu'}$ représente la dérivation suivant la normale sortante de la surface Σ .

Dans cette équation, l'intégrale de surface va dépendre de \vec{r} par l'intermédiaire de G, c'est-à-dire va donner un terme se propageant à la vitesse c comme le champ incident. Les termes figurant dans chacun des 2 membres de cette équation se propagent donc à des vitesses différentes. L'égalité ne sera possible que s'ils sont tous les deux nuls, soit :

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4-4)$$

et

$$\vec{A}_i(\vec{r}) + \frac{\text{rot rot}}{k_0^2 (n^2 - 1)} \int_{\Sigma} \left\{ \vec{Q} \frac{\partial G}{\partial v'} - G \frac{\partial \vec{Q}}{\partial v'} \right\} d^2 r' = 0 \quad (4-5)$$

La relation (4-5) exprime l'extinction de l'onde incidente $\vec{E}_i = \vec{A}_i e^{-i\omega t}$ en tout point du milieu par une partie du champ des dipôles. L'onde incidente est remplacée par une autre onde $\vec{E}^* = \vec{P}/N\alpha$ qui se propage à la vitesse c/n. Dans l'équation (4-4), en laquelle on reconnaît la formule de Lorentz-Lorentz, n est exprimé en fonction d'une grandeur de caractère microscopique : la polarisabilité α des molécules.

Le champ électrique est tel que $\vec{E} = 4\pi\vec{P}/n^2 - 1$. Il est relié au champ effectif par :

$$\vec{E} = \vec{E}^* - \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

En dehors du milieu $\vec{P} = 0$, donc $\vec{E} = \vec{E}^* = \vec{E}_i + \vec{E}_r$. Le champ réfléchi \vec{E}_r est donc le champ rayonné par les dipôles :

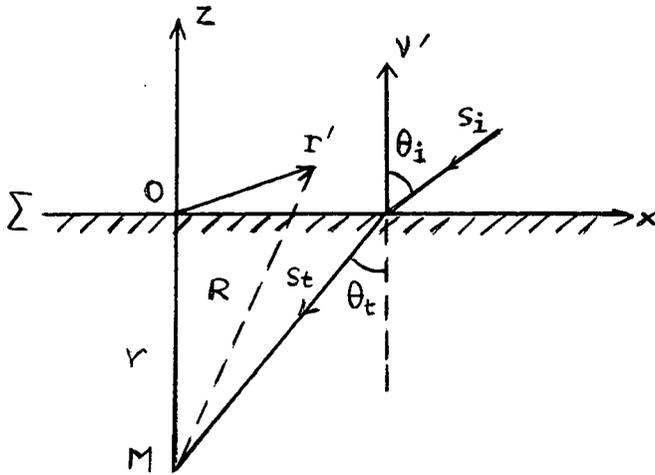
$$\vec{E}_r = \int \text{rot rot} \frac{\vec{P}}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r} \right) d^3 r'$$

qui peut se mettre sous la forme [45] :

$$\vec{E}_r = \frac{e^{-i\omega t}}{k_0^2 (n^2 - 1)} \text{rot rot} \int_{\Sigma} \left(\vec{Q} \frac{\partial G}{\partial v'} - G \frac{\partial \vec{Q}}{\partial v'} \right) d^2 r' \quad (4-6)$$

On va maintenant considérer le cas où le milieu occupe le demi-espace $z < 0$, et retrouver les lois de la réflexion et de la réfraction. L'onde incidente sera écrite sous la forme :

$$\vec{E}_i = \vec{A}_i e^{i [k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_i - \omega t]}$$



\vec{s}_i ayant pour composantes $(-\sin\theta_i, 0, -\cos\theta_i)$, est le vecteur unitaire dans la direction de propagation (voir schéma). On cherchera pour l'onde transmise une solution de la forme :

$$\vec{E} = \frac{4\pi\vec{P}}{n^2-1} = \vec{A}_t e^{i[k_0\vec{n}\vec{r}\cdot\vec{s}_t - \omega t]}$$

\vec{s}_t ayant pour composantes $(-\sin\theta_t, 0, -\cos\theta_t)$.

La solution de l'équation (4-5) peut être obtenue facilement si on considère des points d'observation situés à des distances de la surface $z = 0$ grandes devant la longueur d'onde, i.e. $k_0 \gg 1/R$. On peut alors effectuer l'intégrale de surface par la méthode de la phase stationnaire [45] :

$$0 = \vec{A}_i e^{ik_0\vec{r}\cdot\vec{s}_i} - \frac{1}{2k_0^2} \text{rot rot } \vec{A}_t \frac{\sin(\phi + \theta_t)}{\cos\phi \sin\theta_t} e^{ik_0\vec{r}\cdot\vec{s}}$$

où \vec{s} est un vecteur de composantes $(-\sin\phi, 0, -\cos\phi)$ et ϕ est déterminé par $n \sin\theta_t = \sin\phi$. L'égalité ci-dessus n'est vérifiée que si $\vec{s} = \vec{s}_i$. On retrouve ainsi la loi de la réfraction : $n \sin\theta_t = \sin\theta_i$ et :

$$\vec{A}_i = -\frac{1}{2} \frac{\sin(\theta_i + \theta_t)}{\sin\theta_t \cos\theta_i} \vec{s}_i \wedge (\vec{s}_i \wedge \vec{A}_t) \quad (4-7)$$

Après un calcul analogue à partir de l'équation (4-6), le champ réfléchi se met sous la forme :

$$\vec{E}_r = \vec{A}_r e^{i[k_0\vec{r}\cdot\vec{s}_r - \omega t]}$$

\vec{s}_r étant le vecteur de composantes $(-\sin\theta_r, 0, -\cos\theta_r)$ avec $\theta_r = \pi - \theta_i$, et :

$$\vec{A}_r = -\frac{1}{2} \frac{\sin(\theta_t - \theta_i)}{\sin\theta_t \cos\theta_i} \vec{s}_r \wedge (\vec{s}_r \wedge \vec{A}_t) \quad (4-8)$$

On peut retrouver très facilement les formules de Fresnel à partir des équations (4-7) et (4-8) [45].

Remarque :

On a supposé que la transition entre le milieu et le vide est abrupte et que la valeur de \vec{P} à la surface Σ ne diffère pas de la valeur à l'intérieur du milieu : $\vec{P} = (n^2 - 1) \vec{E} / 4\pi$. Or dans le vide $\vec{P} = 0$, et en réalité la valeur de \vec{P} à la surface peut être intermédiaire entre ces 2 valeurs. Le calcul exact de P exigerait la connaissance détaillée de la nature de la distribution des molécules au voisinage de la surface.

Signalons que dans le cas des lois de la réflexion, l'hypothèse d'une couche de transition permet de rendre compte de la légère ellipticité de la lumière réfléchie au voisinage de l'incidence de Brewster (lorsque la polarisation de la lumière incidente est rectiligne). On est conduit à attribuer à la couche de transition une épaisseur de une ou deux longueurs moléculaires. Mais on ne sait pas encore actuellement interpréter cet effet de manière rigoureuse.

Dans ce qui suit, nous conserverons l'hypothèse d'une transition abrupte à la surface.

II. Diffusion de la lumière par les rugosités de surface

Nous prendrons pour position d'équilibre de la surface le plan $z = 0$ et nous appellerons $\zeta(\vec{r}, t)$ le déplacement vertical du point de la surface dont la projection sur le plan horizontal a pour coordonnées $\vec{r} : (x, y, 0)$. Nous considérerons une fluctuation de surface de vecteur d'onde \vec{q} : $\zeta(\vec{r}, t) = \zeta_q(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$, d'amplitude très faible devant la longueur d'onde : $k_0 \zeta_q \ll 1$. Nous représenterons les valeurs d'équilibre des variables du problème par un indice 0 et leur variations dues à la fluctuation ζ par le symbole δ . Nous chercherons enfin la solution pour les champs diffusés au premier ordre en $k_0 \zeta_q$.

1) Diffusion autour du faisceau réfracté

Les équations (4-1) à (4-3) deviennent :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \delta\vec{P} = N\alpha (\vec{E}_i + \vec{E}_{od} + \delta\vec{E}_d)$$

soit :

$$\delta\vec{P} = N\alpha\delta\vec{E}_d \tag{4-9}$$

et :

$$\vec{E}_{od} + \delta\vec{E}_d = \int_{\sigma}^{\Sigma'} \text{rot rot} \frac{(\vec{P}_0 + \delta\vec{P})}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}'\right) d^3r'$$

Σ' désignant la surface déformée. Au premier ordre en $k_0 \zeta$ *) :

*)

Dans le premier terme, on a intervertit le signe intégrale et l'opérateur rot rot car la fonction \vec{P}_0/R ne présente pas de singularité

$$\delta \vec{E}_d = \text{rot rot} \int_{\Sigma} \zeta(\vec{r}, t) \frac{\vec{P}_0}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^2 r' + \int_{\Sigma} \text{rot rot} \delta \vec{P} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3 r' \quad (4-10)$$

Σ désigne la surface non déformée.

On remarque dans δE_d la contribution de 2 termes : le premier terme représente le champ électrique diffusé par les dipôles situés au voisinage de la surface perturbée (on l'évalue au 1er ordre en $k_0 \zeta$ en négligeant la variation du champ effectif à la surface); le second terme représente la variation du champ électrique diffusé par l'ensemble de tous les dipôles qui voient une modification du champ effectif du fait de la déformation de la surface.

En combinant (4-9) et (4-10), on obtient une équation intégrale pour $\delta \vec{P}$, de même que dans le paragraphe précédent on en avait obtenu une pour \vec{P}_0 .

$$\delta \vec{P} = N\alpha \left\{ \text{rot rot} \int_{\Sigma} \zeta(\vec{r}, t) \frac{\vec{P}_0}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^2 r' + \int_{\Sigma} \text{rot rot} \delta \vec{P} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3 r' \right\} \quad (4-11)$$

$\delta \vec{P}$ va correspondre à une onde de fréquence ω se propageant à la vitesse c/n : $\delta \vec{P} = \delta \vec{Q}(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ avec $\text{div} \delta \vec{P} = 0$ ^{*)}. Si l'on transforme la deuxième intégrale comme dans le paragraphe précédent, compte tenu de la formule de Lorentz-Lorentz, on obtient :

$$0 = \text{rot rot} \int_{\Sigma} \left\{ \zeta(\vec{r}') \vec{Q}_0(\vec{r}') G(R) + \frac{1}{k_0^2 (n^2 - 1)} \left[\delta \vec{Q}(\vec{r}') \frac{\partial G(R)}{\partial v'} - G(R) \frac{\partial \delta Q(\vec{r}')}{\partial v'} \right] \right\} d^2 r'$$

On va chercher pour champ électrique de l'onde transmise une solution de la forme :

$$\vec{E} = \vec{A}_{ot} e^{i(k_0 n \vec{r} \cdot \vec{s}_t - \omega t)} + \delta \vec{A}_t e^{i(k_0 n \vec{r} \cdot \vec{s}_d - \omega t)}$$

\vec{s}_d est le vecteur unitaire dans la direction de propagation de l'onde diffusée. Nous choisirons pour ses composantes $(-\sin \theta_d, 0, -\cos \theta_d)$. Remarquons que, avec ce choix, ZOX n'est plus le plan d'incidence, sauf si la diffusion se produit dans ce plan.

*) En fait, l'équation (4-11) montre que la dépendance sur le temps de $\delta \vec{P}$ est déterminée par $\zeta(t) e^{-i\omega t}$. Mais les fréquences caractéristiques d'évolution de ζ sont très inférieures à ω . On peut facilement vérifier que cette approximation ne modifie pas sensiblement le résultat final.

Compte tenu de $\vec{E} = 4\pi\vec{P}/n^2 - 1$, on obtient :

$$0 = \text{rot rot} \int_{\Sigma} \left\{ \zeta_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} (n^2-1) \vec{A}_{ot} \frac{e^{ik_0(n\vec{r}'\cdot\vec{s}_t+R)}}{R} + \frac{1}{k_0^2} \delta\vec{A}_t e^{i(k_0 n \vec{s}_d \cdot \vec{r}' + R)} \frac{ik_0}{R} \left[\frac{\partial R}{\partial v'} - n \frac{\partial(\vec{s}_d \cdot \vec{r}')}{\partial v'} \right] \right\} d^2r' \quad (4-12)$$

Ces intégrales ont été effectuées par la méthode de la phase stationnaire. Ce calcul a été reporté dans l'appendice D. Le résultat est le suivant :

$$\vec{s}_d \cdot \vec{r}' = (\vec{s}_t + \frac{\vec{q}}{nk_0}) \cdot \vec{r}'$$

équation traduisant la conservation de l'impulsion dans le plan de la surface Σ .

$\vec{k}_t = nk_0\vec{s}_t$ est le vecteur d'onde de l'onde réfractée, $\vec{k}_d = nk_0\vec{s}_d$ celui de l'onde diffusée; si $\vec{k}_{t\Sigma}$ et $\vec{k}_{d\Sigma}$ désignent leur projection sur le plan de la surface :

$$\vec{k}_{d\Sigma} = \vec{k}_{t\Sigma} + \vec{q} \quad (4-13)$$

par ailleurs \vec{k}_d et \vec{k}_t ont même module $n\omega/c$ puisqu'on a négligé la dépendance temporelle des fluctuations de surface.

Si l'on introduit le vecteur unitaire $\vec{s}(-\sin \theta, 0, -\cos \theta)$, où θ est l'angle d'incidence relatif à l'angle de réfraction θ_d : $n \sin \theta_d = \sin \theta$, l'équation (4-12) se met sous la forme :

$$0 = \text{rot rot} \left\{ (n^2-1) \vec{A}_{ot} \zeta_q \frac{1}{\cos \theta} + \frac{i\delta\vec{A}_t}{k_0} \frac{\sin(\theta + \theta_d)}{\sin \theta_d \cos \theta} \right\} e^{ik_0\vec{r}\cdot\vec{s}}$$

On obtient donc l'équation suivante pour le module du champ diffusé :

$$0 = \vec{s} \wedge \left\{ \vec{s} \wedge \left[\zeta_q (n^2-1) ik_0 \vec{A}_{ot} - \frac{\sin(\theta+\theta_d)}{\sin \theta_d} \delta\vec{A}_t \right] \right\}$$

soit :

$$\delta\vec{A}_t = ik_0 \zeta_q (n^2-1) \frac{\sin \theta_d}{\sin(\theta+\theta_d)} \left\{ \vec{A}_{ot} - \frac{\vec{s}(\vec{s}_d \cdot \vec{A}_{ot})}{\cos(\theta-\theta_d)} \right\} \quad (4-14)$$

Pour des angles de diffusion petits : $q \ll k_0$, \vec{s}_d est voisin de \vec{s}_t ($\theta \approx \theta_1$, $\theta_d \approx \theta_t$); l'équation ci-dessus montre que $\delta\vec{A}_t$ est sensiblement parallèle à \vec{A}_{ot} , donc :

$$\delta \vec{A}_t = ik_0 \zeta_q (n^2-1) \frac{\sin \theta_t}{\sin (\theta_i + \theta_t)} \vec{A}_{ot}$$

ou encore :

$$\delta \vec{A}_t = ik_0 \zeta_q \frac{\sin (\theta_i - \theta_t)}{\sin \theta_t} \vec{A}_{ot} \quad (4-15)$$

Cette équation redonne bien le résultat des références 16 et 43.

2) Diffusion autour de la réflexion

Nous avons vu au paragraphe I que le champ réfléchi est le champ rayonné par les dipôles à l'extérieur du milieu :

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{or} + \delta \vec{E}_r = \text{rot rot} \int \frac{(\vec{P}_0 + \delta \vec{P})}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3 r'$$

Toujours au premier ordre en $k_0 \zeta$, on en déduit :

$$\delta \vec{E}_r = \text{rot rot} \int_{\Sigma} \zeta(\vec{r}') \frac{\vec{P}_0}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^2 r' + \text{rot rot} \int \delta \vec{P} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3 r'$$

En transformant la deuxième intégrale de la même manière qu'au § I :

$$\delta \vec{E}_r = e^{-i\omega t} \text{rot rot} \int_{\Sigma} \left\{ \zeta_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \vec{Q}_0(\vec{r}') G(R) + \frac{1}{k_0^2 (n^2-1)} \left[\delta \vec{Q} \frac{\partial G}{\partial V'} - G \frac{\partial \delta \vec{Q}}{\partial V'} \right] \right\} d^2 r' \quad (4-16)$$

Ces intégrales ont été effectuées par la méthode de la phase stationnaire (cf. Appendice D). Avec les notations du § II-1, on obtient :

$$\delta \vec{E}_r = \frac{1}{2} \text{rot rot} \left[\frac{1}{k_0} \frac{n^2-1}{\cos \theta} \zeta_q \vec{A}_{ot} + \frac{1}{k_0^2} \delta \vec{A}_t \frac{\sin (\theta_d - \theta)}{\sin \theta_d \cos \theta} \right] e^{i(k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}' - \omega t)} \quad (4-17)$$

\vec{s}' est le vecteur unitaire sur la direction de réflexion diffuse : il correspond à une onde incidente réfractée suivant la direction de \vec{s}_d , vecteur unitaire pour la réfraction diffuse :

$$\vec{s}' \cdot \vec{r}' = \left(\vec{s}_r + \frac{\vec{q}}{k_0} \right) \cdot \vec{r}'$$

cette équation traduit la conservation de l'impulsion dans le plan de la surface. $\vec{k}_r = k_0 \vec{s}_r$ est le vecteur d'onde de l'onde réfléchi régulièrement, $\vec{k}' = k_0 \vec{s}'$ celui de l'onde diffusée autour du faisceau réfléchi et :

$$\vec{k}'_{\Sigma} = \vec{k}_{r\Sigma} + \vec{q} \quad (4-18)$$

Si l'on pose $\delta \vec{E}_r = \delta \vec{A}_r e^{i(k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}' - \omega t)}$, $\delta \vec{A}_r$ est solution de l'équation déduite de (4-17) :

$$\delta \vec{A}_r = -\frac{1}{2} \vec{s}' \wedge \left\{ \vec{s}' \wedge \left[ik_0 \frac{(n^2-1)}{\cos \theta} \zeta_q \vec{A}_{ot} + \delta \vec{A}_t \frac{\sin(\theta_d - \theta)}{\sin \theta_d \cos \theta} \right] \right\}$$

Si on exprime $\delta \vec{A}_t$ en fonction de \vec{A}_{ot} en utilisant (4-14) :

$$\delta \vec{A}_r = -\vec{s}' \wedge \left\{ \vec{s}' \wedge \left[ik_0 (n^2-1) \frac{\sin \theta_d}{\sin(\theta + \theta_d)} \right] \left[\vec{A}_{ot} - \frac{\text{tg}(\theta_d - \theta)}{2 \cos \theta \sin \theta_d} \vec{s} (\vec{s}_d \cdot \vec{A}_{ot}) \right] \right\} \quad (4-19)$$

Dans l'approximation des petits angles de diffusion $q \ll k_0$ ($\vec{s}' \sim \vec{s}_r$, $\theta_d \sim \theta_t$, $\theta \sim \theta_i$), on obtient :

$$\delta \vec{A}_r = -\vec{s}_r \wedge \left\{ \vec{s}_r \wedge \left[ik_0 \zeta_q (n^2-1) \frac{\sin \theta_t}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \vec{A}_{ot} \right] \right\}$$

puis, en exprimant \vec{A}_{ot} en fonction de \vec{A}_{or} d'après (4-8) :

$$\boxed{\delta \vec{A}_r = -2 ik_0 \zeta_q \cos \theta_i \vec{A}_{or}} \quad (4-20)$$

Cette équation redonne également le résultat des références 16 et 43. Remarquons que l'on peut mettre $\delta \vec{A}_r$ également sous la forme :

$$\delta \vec{A}_r = -\vec{s}_r \wedge (\vec{s}_r \wedge \delta \vec{A}_t) \quad (4-21)$$

3) Intensité diffusée dans un angle solide $d\Omega$, pour la diffusion à petit angle

La déformation réelle de la surface est une superposition de déformations de vecteurs d'onde \vec{q} :

$$\zeta(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \zeta_{\vec{q}}(t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q}$$

Si on considère le champ diffusé autour de la réfraction, par les déformations dont le vecteur d'onde varie dans un petit domaine $dq_x dq_y$ autour d'une valeur donnée \vec{q} , ce champ diffusé sera, d'après (4-15) :

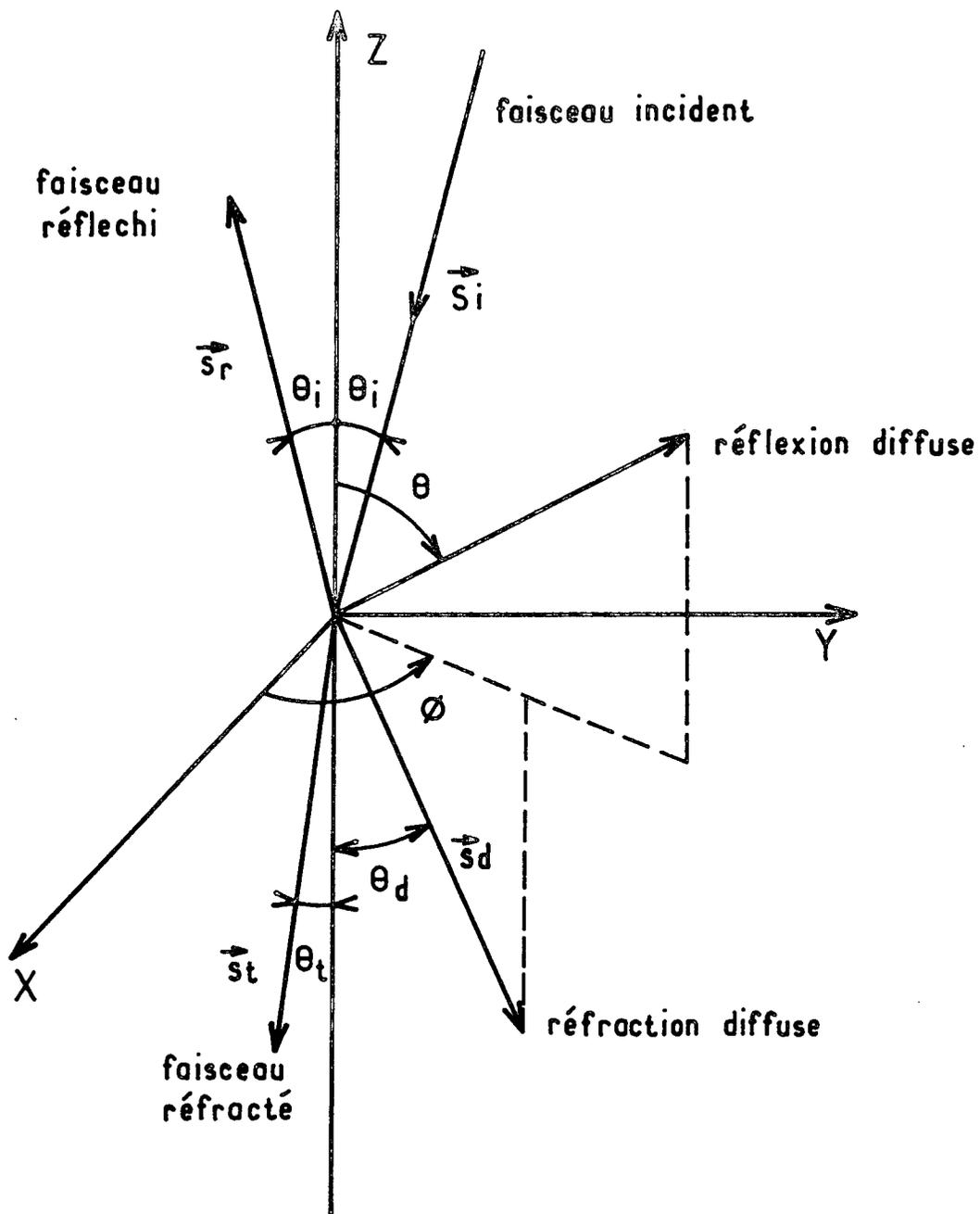


Fig. 4

$$d\vec{A} = \delta\vec{A}_q \frac{dq_x dq_y}{(2\pi)^2} = -ik_0 \zeta_q \frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin \theta_t} \vec{A}_{ot} \frac{dq_x dq_y}{(2\pi)^2}$$

L'intensité diffusée par seconde est $dI = \frac{1}{2} \epsilon \frac{c}{n} < |\delta\vec{A}_q|^2 > \frac{dq_x dq_y}{(2\pi)^2}$, ϵ

étant la constante diélectrique du milieu, alors que l'intensité transmise est $I_t = \frac{1}{2} \epsilon \frac{c}{n} |A_{ot}|^2$:

$$dI = I_t k_0^2 < |\zeta_q|^2 > \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2 \theta_i} \frac{dq_x dq_y}{(2\pi)^2}$$

Autour de la réflexion, on aura de même, d'après (4-20) :

$$dI = 4I_R k_0^2 < |\zeta_q|^2 > \cos^2 \theta_i dq_x dq_y / (2\pi)^2$$

Dans le cas où zOx est le plan d'incidence, et si on désigne par ϕ l'azimut du plan de diffusion (figure 4), on obtient d'après les équations de conservation de l'impulsion (4-13) et (4-18) :

. dans le milieu diélectrique :

$$\begin{aligned} -n k_0 \sin \theta_t + q_x &= -n k_0 \sin \theta_d \cos \phi \\ q_y &= -n k_0 \sin \theta_d \sin \phi \end{aligned}$$

. à l'extérieur du milieu :

$$\begin{aligned} -k_0 \sin \theta_i + q_x &= -k_0 \sin \theta \cos \phi \\ q_y &= -k_0 \sin \theta \sin \phi \end{aligned}$$

Soient $d\Omega_d$ et $d\Omega$ les angles solides contenant l'ensemble des directions de réfraction et de réflexion diffuses relatives au petit domaine $dq_x dq_y$: $d\Omega_d = \sin \theta_d d\theta_d d\phi$, $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$. On trouve, d'après les équations ci-dessus :

$$\begin{aligned} dq_x dq_y &= n^2 k_0^2 \cos \theta_d d\Omega_d \sim n^2 k_0^2 \cos \theta_t d\Omega_d \\ &= k_0^2 \cos \theta d\Omega \sim k_0^2 \cos \theta_i d\Omega \end{aligned}$$

Par suite, l'intensité diffusée par unité d'angle solide autour du faisceau réfracté a pour expression :

$$\frac{dI}{d\Omega_d} = I_t \frac{k_0^4}{4\pi^2} < |\zeta_q|^2 > \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2 \theta_t} n^2 \cos \theta_t \quad (4-22)$$

De même l'intensité diffusée par unité d'angle solide autour du faisceau réfléchi est :

$$\frac{dI}{d\Omega} = I_R \frac{k_0^4}{\pi^2} \langle |\zeta_q|^2 \rangle \cos^3 \theta_i \quad (4-23)$$

III. Diffusion par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire

Nous allons à présent appliquer cette méthode au cas de la diffusion par les fluctuations de densité d'un film monomoléculaire.

Soit $\delta\Gamma$ une fluctuation de la concentration superficielle (ou densité) du film. Elle crée une variation de la densité de dipôles dans le film $\delta\vec{P}_f = \frac{\delta\Gamma}{\Gamma_0} \vec{P}_{of}$, \vec{P}_{of} et Γ_0 désignant la polarisation et la concentration dans le film à l'équilibre. Nous avons vu au chapitre III, § I que pour un film insoluble, on pouvait écrire une équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} + \text{div}(\Gamma\vec{V}) = 0. \text{ On a, pour un vecteur d'onde } \vec{q} \text{ dirigé suivant Ox :}$$

$\partial\hat{\Gamma} + \Gamma_0 iq \hat{\xi} = 0$, où ξ représente le déplacement horizontal du film suivant Ox. Alors :

$$\delta\vec{P}_f = -iq \xi \vec{P}_{of}$$

Ces fluctuations vont créer des variations du champ effectif à l'intérieur du liquide qui supporte le film, donc des fluctuations du vecteur \vec{P} : $\delta\vec{P} = N\alpha\delta\vec{E}_d$ (éq. 4-0). Par suite, on va avoir l'équation intégrale suivante pour $\delta\vec{P}$:

$$\delta\vec{P} = N\alpha \left\{ \int_{\Sigma} \text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^3r' + \int_{\Sigma} d \text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}_f}{R} \left(t - \frac{R}{c}, \vec{r}' \right) d^2r' \right\}$$

d étant l'épaisseur du film. Cette épaisseur, de l'ordre de 10 \AA pour les films monomoléculaires usuels (acides gras sur l'eau par exemple) est très inférieure à la longueur d'onde optique. Le champ effectif est donc sensiblement le même dans le film et dans le liquide sous-jacent très près de la surface. Alors :

$$\delta\vec{P}_f = -iq \xi N_f \alpha_f \vec{E}_0^* = -iq \xi \frac{N_f \alpha_f}{N \alpha} \vec{P}_0$$

α_f étant la polarisabilité des molécules constituant le film, N_f le nombre de molécules par unité de volume.

Si l'on pose $\xi(r,t) = \xi_q(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$, le calcul du champ diffusé devient formellement identique à celui du paragraphe II à condition de remplacer

ζ_q par $\xi_q i q d \frac{N_f \alpha_f}{N \alpha}$ encore égal à $\xi_q i q \frac{\alpha_S}{N \alpha}$, α_S désignant la polarisabilité par unité de surface du film.

En particulier, pour de petits angles de diffusion, le champ diffusé a pour expression, d'après (4-15) et (4-20) :

$$\text{autour de la réfraction : } \delta \vec{A}_t = k_0 \xi_q q d \frac{N_f \alpha_f}{N \alpha} \frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin \theta_t} \vec{A}_{ot}$$

$$\text{autour de la réflexion : } \delta \vec{A}_r = -2 k_0 \xi_q q d \frac{N_f \alpha_f}{N \alpha} \cos \theta_i \vec{A}_{or}$$

Quel que soit l'angle de diffusion, nous avons vu au §II (éq. 4-14 et 4-19) que le champ diffusé est proportionnel à ζ_q . Donc, en transmission comme en réflexion, le rapport de l'intensité I_z diffusée par les fluctuations d'amplitude du film dont nous avons calculé le spectre au chapitre III (spectre $P(\omega)$: éq. 3-13) et de l'intensité I_x diffusée par les fluctuations de densité du film (spectre $P'(\omega)$: éq. 3-14) est le même :

$$\frac{I_z}{I_x} = \frac{\langle |\xi_q|^2 \rangle}{\langle |\zeta_q|^2 \rangle} (q d)^2 \left(\frac{N_f \alpha_f}{N \alpha} \right)^2 = \frac{\sigma'}{K} (q d)^2 \left(\frac{N_f \alpha_f}{N \alpha} \right)^2$$

d'après l'équation 3-8; σ' désigne la tension superficielle du liquide en présence du film : $\sigma' = \sigma + \Pi$, K le module de compressibilité du film.

Dans ce rapport, le facteur $q d$ est typiquement de l'ordre de 10^{-4} ($q = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $d = 10 \text{ \AA}$) et I_z/I_x est en général très petit. Il sera donc très difficile en pratique d'observer la diffusion par les fluctuations de densité du film, qui sera masquée par la diffusion par les fluctuations d'amplitude, sauf peut-être au voisinage d'un point critique à 2 dimensions. Le module de compressibilité K tend alors vers 0 et l'intensité diffusée par les fluctuations de densité devient très grande près de ce point critique. Il se peut qu'elles soient alors détectables optiquement (cf. chapitre précédent, § III).

IV. Fluctuations d'anisotropie dans un film monomoléculaire : nématiques à 2 dimensions

Dans les phases liquide et solide de nombreux films monomoléculaires formés de molécules longues et rigides, possédant des groupements hydrophiles et hydrophobes (acides gras par exemple), il semble certain que, lorsque ces films sont étalés à la surface de l'eau, les molécules sont sensiblement verticales [14]. On peut envisager des situations où l'on aurait également des films

formés de molécules longues et rigides couchées horizontalement sur la surface (en étalant les films sur le mercure par exemple). On peut alors concevoir que de tels films possèdent une phase nématique à 2 dimensions dans un domaine de pression convenable, intermédiaire entre les phases solide et liquide. Cette phase nématique présentera cependant une différence essentielle par rapport aux nématiques à 3 dimensions : dans les systèmes à 2 dimensions, il ne peut pas exister d'ordre à longue portée en l'absence de champs extérieurs [32]. L'ordre à longue portée est détruit par les fluctuations d'orientation des molécules d'origine thermique. P.G. de Gennes [15] a calculé la forme détaillée des corrélations d'orientation dans un tel système. Il a montré que la transformée de Fourier $\langle \delta n_q^2 \rangle$ de la fonction de corrélation $\langle \delta \vec{n}(\vec{r}) \delta \vec{n}(0) \rangle$ a une variation très particulière avec q . Alors que à 3 dimensions $\langle \delta n_q^2 \rangle$ varie en q^{-2} (éq. 1-3), à 2 dimensions $\langle \delta n_q^2 \rangle$ varie en q^{x-2} où $x = \frac{2kT}{\pi K}$, K étant la constante élastique moyenne du film. P.G. de Gennes a obtenu une expression approchée de l'intensité diffusée autour de la réfraction lorsque l'indice du liquide support est très voisin de 1 et l'incidence normale. Nous allons ci-après appliquer la méthode précédente pour obtenir l'expression générale de l'intensité diffusée autour de la réflexion et de la réfraction.

Soit $\vec{n}(\vec{r})$ un vecteur unitaire parallèle à l'axe local des molécule au point \vec{r} , \vec{n}_0 l'orientation moyenne, et $\delta \vec{n}$ une fluctuation : $\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0 + \delta \vec{n}(\vec{r})$. La polarisation dans le film qui est :

$$\vec{P}_f = N_f \vec{\alpha} \vec{E}^* = N_f \alpha_{\perp} \vec{E}^* + N_f \alpha_a (\vec{n} \cdot \vec{E}^*) \vec{n}$$

subit une variation $\delta \vec{P}_f$ due à une fluctuation $\delta \vec{n}_q$ de vecteur d'onde \vec{q} :

$$\delta \vec{P}_f = N_f \alpha_a (\delta \vec{n}_q \cdot \vec{E}_0^*) \vec{n}_0 + N_f \alpha_a (\vec{n}_0 \cdot \vec{E}_0^*) \delta \vec{n}_q = N_f \vec{\alpha}_q \vec{E}_0^*$$

Ce calcul est similaire à celui du paragraphe précédent. Pour calculer le champ diffusé, il suffit de remplacer le vecteur $\zeta_q \vec{A}_{ot}$ par

$\frac{d N_f \vec{\alpha}_q}{N \alpha} \vec{A}_{ot}$. Le champ diffusé autour de la réfraction est, d'après (4-14) :

$$\delta \vec{A}_t = ik_0 d (n^2 - 1) \frac{\sin \theta_d}{\sin(\theta + \theta_d)} \frac{N_f}{N \alpha} \left[\vec{\alpha}_q \vec{A}_{ot} - \frac{\vec{s} (\vec{s}_d \cdot \vec{\alpha}_q \vec{A}_{ot})}{\cos(\theta_d - \theta)} \right]$$

autour de la réflexion, d'après (4-19) :

$$\delta \vec{A}_r = -ik_0 d (n^2 - 1) \frac{\sin \theta_d}{\sin(\theta + \theta_d)} \frac{N_f}{N \alpha} \vec{s}' \wedge \left\{ \vec{s}' \wedge \left[\vec{\alpha}_q \vec{A}_{ot} - \frac{\text{tg}(\theta_d - \theta)}{2 \sin \theta_d \cos \theta} \vec{s} \cdot (\vec{s}_d \vec{\alpha}_q \vec{A}_{ot}) \right] \right\}$$

On voit sur ces expressions que la lumière diffusée est dépolarisée : $\delta \vec{A}_t$ n'est pas parallèle à \vec{A}_{ot} , de même $\delta \vec{A}_r$ vis-à-vis de \vec{A}_{or} , même aux petits angles de diffusion.

Ces expressions ne se simplifient plus pour les petits angles de diffusion car $\vec{s}_t \cdot \vec{\alpha}_q \cdot \vec{A}_{ot}$ n'est pas nul en général.

Posons : $\vec{A}_{ot} = A_{ot} \vec{i}$. Dans l'expression de l'intensité diffusée vont intervenir des expressions du type $\langle (\vec{u} \cdot \vec{\alpha}_q \cdot \vec{i})(\vec{v} \cdot \vec{\alpha}_q \cdot \vec{i}) \rangle$, \vec{u} et \vec{v} étant des vecteurs unitaires.

De Gennes [15] a calculé cette quantité et montré qu'elle était égale à :

$$\frac{1}{8} \alpha_a \bar{i}^2 \cdot \bar{u} \bar{v} \int d\vec{r}_{12} \langle \cos [2\theta(\vec{r}_1) - 2\theta(\vec{r}_2)] \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{12}}$$

où $\theta(\vec{r})$ est l'angle de $\vec{n}(\vec{r})$ avec Ox; \bar{i} , \bar{u} , \bar{v} sont les longueurs des projections de \vec{i} , \vec{u} et \vec{v} sur le plan horizontal : si le champ réfracté fait l'angle ψ avec le plan d'incidence, on a en particulier :

$$\bar{i}^2 = \cos^2 \theta_t \cos^2 \psi + \sin^2 \psi$$

L'énergie libre par unité de surface du film a pour expression, K désignant un coefficient élastique moyen :

$$F = \frac{1}{2} K \left[\left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 \right]$$

Cette équation est l'analogie de l'énergie de distorsion pour un nématique à 3 dimensions (éq. 1-2).

On peut alors montrer que la loi de distribution $p(\delta)$ pour la variable aléatoire $\delta = \theta(\vec{r}_1) - \theta(\vec{r}_2)$ est gaussienne [15] :

$$p(\delta) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{\delta^2}{2\sigma^2} \right)$$

avec $\sigma^2 = \langle \delta^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi K} \log \frac{r_{12}}{a}$

où a est une longueur moléculaire. Cette dernière équation montre que si r_{12} est supérieur à une certaine longueur de cohérence $\xi(T) \sim a \exp \frac{\pi K}{k_B T}$, les corrélations dans l'orientation disparaissent. On obtient ensuite $\langle \cos 2\delta \rangle = \left(\frac{a}{r_{12}} \right)^x$ en posant $x = \frac{2 k_B T}{\pi K}$, puis :

$$\int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{12}} \langle \cos 2\delta \rangle d\vec{r}_{12} = 2\pi C(x) \frac{(qa)^x}{q^2}$$

où $C(x) = \int_0^\infty du u^{1-x} J_0(u)$ (J_0 est une fonction de Bessel).

Si on sélectionne une polarisation \vec{f} normale à \vec{s}_d du champ diffusé autour de la réfraction, on recueille une intensité diffusée :

$$\frac{dI}{d\Omega_d} = I_t \frac{k_0^4}{4\pi^2} (n^2-1)^2 \frac{\sin^2\theta_d \cos\theta_d}{\sin^2(\theta+\theta_d)} \left(\frac{N_f \alpha_a d}{N \alpha} \right)^2 \frac{\pi}{4} C(x) \bar{i}^2 \left[\vec{f} - \frac{\vec{f} \cdot \vec{s}_d}{\vec{s}_d \cdot \vec{s}_d} \vec{s}_d \right]^2 \frac{(qa)^x}{q^2} \quad (4-24)$$

Lorsque n est voisin de 1 et l'incidence normale, on retrouve, en utilisant l'équation de Lorentz-Lorentz sous la forme $4\pi N \alpha \sim n^2 - 1$, la formule obtenue par de Gennes [15] :

$$\frac{dI}{d\Omega_d} = I_t k_0^4 (N_f \alpha_a d)^2 \frac{\pi}{4} C(x) \bar{i}^2 \bar{f}^2 \frac{qa^x}{q^2}$$

Pour obtenir l'intensité diffusée autour de la réflexion, il suffit de remplacer dans (4-24) le terme $\left(\vec{f} - \frac{\vec{f} \cdot \vec{s}_d}{\vec{s}_d \cdot \vec{s}_d} \vec{s}_d \right)^2$ par :

$$\left\{ \vec{g} - \frac{\sin(\theta_d - \theta)}{\sin\theta_d \cos\theta} \frac{\vec{g} \cdot \vec{s}_d}{\vec{s}_d \cdot \vec{s}_d} \vec{s}_d \right\}^2$$

lorsque l'on sélectionne une polarisation \vec{g} normale à \vec{s}' du champ diffusé autour de la réflexion.

L'intensité diffusée est donc moins singulière au voisinage de $q = 0$ que l'intensité diffusée par les rugosités de la surface : cette dernière est proportionnelle à $\langle |\zeta_q|^2 \rangle$ donc à $1/q^2$ (éq. 3-8) ^{*}, tandis que la diffusion due à l'ordre quasi nématique est proportionnelle à $1/q^{2-x}$. Cependant, la diffusion par les rugosités peut être éliminée à l'aide d'un polariseur.

^{*}) En réalité $\langle |\zeta_q|^2 \rangle$ ne diverge pas lorsque $q \rightarrow 0$ car il intervient alors un terme d'énergie de gravitation : $\langle |\zeta_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sigma q^2 + \rho g}$.

V. Fluctuations du coefficient de réflexion d'un liquide nématique

Nous allons commencer tout d'abord par établir les lois de la réflexion et de la réfraction par un milieu optiquement uniaxe par la méthode de Born et Wolf.

1) Réflexion et réfraction par un milieu uniaxe

Le tenseur polarisabilité du milieu a pour expression (cf. chap. I) :

$$\vec{\alpha} = \alpha_{\perp} + \alpha_a \vec{n}_0 : \vec{n}_0 \quad (\alpha_a = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$$

où \vec{n}_0 est un vecteur unitaire sur la direction de l'axe optique. Avec les notations du paragraphe I, on obtient à partir des équations (4-1) à (4-3) l'équation intégrale suivante :

$$\vec{Q}(\vec{r}) = \vec{\alpha} \left\{ \vec{A}_i e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \int_{\Sigma} \vec{rot} \vec{rot} \vec{Q}(\vec{r}') G(R) d^3r' \right\} \quad (4-25)$$

Si l'on prend pour plan zOx le plan vertical contenant l'axe optique et si l'on décompose \vec{A}_i en une composante dans ce plan $\vec{A}_{i\parallel}$ et une composante perpendiculaire $\vec{A}_{i\perp}$, on voit que l'équation (4-25) se sépare en 2 équations indépendantes. Celle où figure \vec{Q}_{\perp} se résout de manière analogue à un milieu isotrope d'indice n_0 , indice ordinaire. Ce cas correspond à l'onde ordinaire, les lois de la réflexion et de la réfraction sont analogues à celles d'un milieu isotrope d'indice n_0 .

Pour résoudre l'équation où figure \vec{Q}_{\parallel} , nous supposons que \vec{Q}_{\parallel} se propage à la vitesse c/n : $\vec{Q}_{\parallel} = \vec{Q}_{\alpha\parallel} e^{i n k_0 \vec{s}_e \cdot \vec{r}}$; n sera déterminé ultérieurement; \vec{Q}_{\parallel} correspond à l'onde extraordinaire. Remarquons que l'on n'a plus $\text{div} \vec{Q}_{\parallel} = 0$, à cause de l'anisotropie du milieu.

On obtient, à partir de (4-25) :

$$\left\{ 1 - \frac{4\pi}{3} \vec{\alpha} \frac{n^2+2}{n^2-1} - 4\pi \frac{\vec{\alpha} \text{grad div}}{k_0^2(n^2-1)} \right\} \vec{Q}_{\parallel} = \vec{\alpha} \left\{ \vec{A}_{i\parallel} e^{i k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_i} + \frac{\text{rot rot}}{k_0^2(n^2-1)} \int_{\Sigma} \left[\vec{Q}_{\parallel} \frac{\partial G}{\partial v'} - G \frac{\partial \vec{Q}_{\parallel}}{\partial v'} \right] d^2r' \right\} \quad (4-26)$$

Pour être égaux, quel que soit \vec{r} , les deux membres de cette équation doivent être nuls. On obtient d'une part :

$$\left(1 - \frac{4\pi}{3} \vec{\alpha} \frac{n^2+2}{n^2-1} \right) \vec{Q}_{\parallel} + \frac{4\pi n^2}{n^2-1} (\vec{s}_e \cdot \vec{Q}_{\parallel}) \vec{\alpha} \vec{s}_e = 0$$

relation qui généralise la formule de Lorentz-Lorentz et qui permet de déterminer la valeur de l'indice de réfraction. Si l'on appelle θ_e l'angle entre l'axe optique et \vec{s}_e , on obtient ^{*)} :

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\sin^2 \theta_e}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta_e}{n_o^2} \quad (4-27)$$

n_o et n_e sont les indices ordinaire et extraordinaire, liés à α_{\perp} et $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp} + \alpha_a$ par les relations :

$$\frac{4\pi}{3} \alpha_{\parallel} = \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \quad \frac{4\pi}{3} \alpha_{\perp} = \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2}$$

On obtient d'autre part, en calculant l'intégrale dans le second membre de (4-26) :

$$\vec{\alpha} \vec{A}_{i\parallel} = - \frac{2\pi}{n^2 - 1} \frac{\sin(\theta_e + \theta_i)}{\sin \theta_e \cos \theta_i} \vec{\alpha} \vec{s}_i \wedge (\vec{s}_i \wedge \vec{Q}_{o\parallel})$$

où θ_i est l'angle d'incidence lié à θ_e par $n \sin \theta_e = \sin \theta_i$. Le champ réfléchi va également se mettre sous la forme $\vec{E}_r = \vec{E}_{r\parallel} + \vec{E}_{r\perp}$: $\vec{E}_{r\perp}$ s'exprime en fonction de $\vec{A}_{r\perp}$ à l'aide des formules (4-7) et (4-8) où $n = n_o$ et correspond à l'onde ordinaire; d'autre part :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{r\parallel} &= e^{-i\omega t} \text{rot rot} \int \vec{Q}_{\parallel}(\vec{r}') G(R) d^3 r' \\ &= \frac{2\pi}{n^2 - 1} \frac{\sin(\theta_i - \theta_e)}{\sin \theta_e \cos \theta_i} \vec{s}_r \wedge (\vec{s}_r \wedge \vec{Q}_{o\parallel}) e^{i(k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_r - \omega t)} \end{aligned}$$

\vec{s}_r étant symétrique de \vec{s}_i par rapport à la normale à la surface.

Dans le cas simple où l'incidence est normale, $\vec{s}_i = -\vec{s}_r$, et on a :

$$\vec{\alpha} \vec{E}_r = - \frac{n - 1}{n + 1} \vec{\alpha} \vec{A}_i e^{i(k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_r - \omega t)}$$

$\vec{E}_{r\parallel}$ est un vecteur perpendiculaire à \vec{s}_r , puisqu'il se propage dans un milieu isotrope, donc parallèle à \vec{A}_i . On en déduit pour les amplitudes :

$$\vec{A}_{r\parallel} = - \frac{n - 1}{n + 1} \vec{A}_{i\parallel}$$

*) On retrouve ainsi le procédé de détermination de n à partir de l'ellipsoïde des indices, obtenu habituellement directement à partir des équations de Maxwell.

et, pour le champ réfléchi total :

$$\vec{A}_r = -\frac{n-1}{n+1} \vec{A}_{i\parallel} - \frac{n_0-1}{n_0+1} \vec{A}_{i\perp} \quad (4-28)$$

Si de plus, l'axe optique est horizontal, \vec{P}_{\parallel} est parallèle à \vec{E}_{\parallel} et on en déduit :

$$\vec{A}_t = \frac{2}{n_e+1} \vec{A}_{i\parallel} + \frac{2}{n_0+1} \vec{A}_{i\perp}$$

2) Diffusion par les fluctuations du coefficient de réflexion et de transmission d'un cristal liquide nématique

Nous nous limiterons dans ce qui suit à l'étude de la diffusion aux petits angles et au cas où l'incidence est normale et l'axe optique horizontal. Nous prendrons pour axe Ox la direction moyenne d'orientation des molécules \vec{n}_0 . Nous supposons qu'il se produit une fluctuation d'orientation $\delta\vec{n}(\vec{r})$, dans le volume du liquide nématique, qui soit parallèle à Oy et de vecteur d'onde \vec{q} : $\delta\vec{n}(\vec{r}) = \delta\vec{n}_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$. Contrairement à ce que nous avons dans les paragraphes précédents, \vec{q} est ici un vecteur quelconque, pas forcément dans le plan de la surface; $\delta\vec{n}_q$ est la composante de vecteur d'onde \vec{q} dans la transformation de Fourier à 3 dimensions de la fluctuation d'orientation en volume la plus générale, parallèle à Oy.

La variation de la polarisation \vec{P} associée à $\delta\vec{n}$ s'écrit :

$$\delta\vec{P} = \alpha \int_{\sigma} \text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}}{R} d^3r' + \alpha_a \left[(\delta\vec{n} \cdot \vec{E}^{\star}) \vec{n}_0 + (\vec{n}_0 \cdot \vec{E}^{\star}) \delta\vec{n} \right]$$

Nous supprimerons les indices o pour les quantités non perturbées afin de ne pas les confondre avec ce qui est relatif à l'onde ordinaire.

En incidence normale, et pour de petits angles de diffusion $(\text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}}{R})_y = \text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}_y}{R}$. En projection sur Oy, on a :

$$\delta P_y = \alpha_{\perp} \left| \int \text{rot rot} \frac{\delta\vec{P}_y}{R} d^3r' \right| + \alpha_a \delta n E_x^{\star} \quad (4-29)$$

Or :

$$E_x^{\star} = \frac{P_x}{\alpha_{\parallel}} = \frac{Q_x}{\alpha_{\parallel}} e^{i(n_e k_0 \vec{s}_e \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

Afin de satisfaire l'équation (4-29), il faut introduire dans δP_y deux termes, l'un se propageant à la vitesse c/n_0 et s'acheminant suivant l'onde ordinaire, comme P_{Oy} , l'autre se propageant à la vitesse c/n s'acheminant suivant l'onde extraordinaire. Ce deuxième terme résulte de la rotation de l'axe

optique qui n'est plus localement parallèle à Ox, sous l'effet de la fluctuation $\delta \vec{n}$:

$$\delta P_y = e^{-i\omega t} \left(\delta Q_{oy} e^{in_0 k_0 \vec{s}_{od} \cdot \vec{r}} + \delta Q_{ey} e^{ink_0 \vec{s}_{ed} \cdot \vec{r}} \right)$$

Si on identifie à 0 le terme se propageant à la vitesse c dans (4-29), on obtient :

$$\int_{\Sigma} \left\{ \frac{\delta Q_{oy} \frac{\partial G}{\partial v'} - G \frac{\partial \delta Q_{oy}}{\partial v'}}{n_0^2 - 1} + \frac{\delta Q_{ey} \frac{\partial G}{\partial v'} - G \frac{\partial \delta Q_{ey}}{\partial v'}}{n^2 - 1} \right\} d^2 r' = 0$$

et, \vec{r}' étant un vecteur de composantes $(x', y', 0)$:

$$n_0 \vec{s}_{od} \cdot \vec{r}' = n \vec{s}_{ed} \cdot \vec{r}' \quad (4-30)$$

En calculant l'intégrale ci-dessus, il vient :

$$\left[\frac{\sin(\theta + \theta_{od})}{(n_0^2 - 1) \sin \theta_{od}} \delta \vec{Q}_{oy} + \frac{\sin(\theta + \theta_{ed})}{(n^2 - 1) \sin \theta_{ed}} \delta \vec{Q}_{ey} \right] = 0$$

Si l'on se place dans le cas de l'incidence normale et des petits angles de diffusion, $\vec{s} \sim \vec{s}_1$ (vertical), $\theta \sim \theta_1 \sim n_0 \theta_0 \sim n_e \theta_e$, $\theta_0 \sim \theta_{od}$, $\theta_e \sim \theta_{ed}$, $n \sim n_e$:

$$\frac{1}{n_0 - 1} \delta Q_{oy} + \frac{1}{n_e - 1} \delta Q_{ey} = 0 \quad (4-31)$$

Le terme se propageant à la vitesse c/n_0 dans (4-29) est :

$$\delta Q_{oy} \left(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{\perp} \frac{n_0^2 + 2}{n_0^2 - 1} \right)$$

nul à cause de la relation de Lorentz-Lorentz.

Enfin, si on annule le terme se propageant à la vitesse c/n , on obtient, toujours dans l'hypothèse incidence normale, petits angles de diffusion :

$$\delta Q_{ey} \left(1 - \frac{4\pi}{3} \alpha_{\perp} \frac{n_e^2 + 2}{n_e^2 - 1} \right) e^{in_e k_0 \vec{s}_{ed} \cdot \vec{r}} = \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel}} \delta n_q Q_x e^{i(n_e k_0 \vec{s}_e + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$$

soit : $\delta Q_{ey} = \delta n_q Q_x$

et :

$$n_e k_0 \vec{s}_{ed} = n_e k_0 \vec{s}_e + \vec{q} \quad (4-32)$$

équation qui traduit la conservation de l'impulsion.

En raisonnant sur δP_x on trouverait de même :

$$n_0 k_0 \vec{s}_{od} = n_0 k_0 \vec{s}_0 + \vec{q}$$

et

$$\delta Q_{ox} = \delta n_q Q_y$$

Les équations de conservation précédentes font intervenir les vecteurs d'onde et non pas, comme dans les paragraphes précédents, leurs projections sur le plan de la surface. On traite en fait ici un problème de diffusion par des fluctuations de volume.

Calculons à présent la variation du champ réfléchi suivant Oy :

$$\delta E_{ry} = \left| \vec{rot} \vec{rot} \int \frac{\delta \vec{P}}{R} d^3 r' \right| = -2\pi \left(\frac{\delta Q_{oy}}{n_0+1} + \frac{\delta Q_{ey}}{n_e+1} \right) e^{i(k_0 \vec{r} \cdot \vec{s}' - \omega t)}$$

où s' est le vecteur unitaire sur la direction de propagation de l'onde réfléchie relative à une onde incidente réfractée suivant \vec{s}_{od} et \vec{s}_{ed} :

$$n_0 \vec{s}_{od} \cdot \vec{r}' = n_e \vec{s}_{ed} \cdot \vec{r}' = \vec{s}' \cdot \vec{r}' \quad \vec{r}'(x', y', 0)$$

d'après (4-30). On a encore, d'après (4-32) :

$$n_e k_0 \vec{s}_e \cdot \vec{r}' + \vec{q} \cdot \vec{r}' = k_0 \vec{s}' \cdot \vec{r}' = k_0 \vec{s}_r \cdot \vec{r}' + \vec{q} \cdot \vec{r}'$$

Cette équation traduit la conservation de l'impulsion dans le plan de la surface :

$$\vec{k}'_{\Sigma} = \vec{k}_{r\Sigma} + \vec{q}_{\Sigma}$$

$\vec{k}'_{r\Sigma}$ est le vecteur d'onde pour la réflexion, \vec{k}' pour la réflexion diffuse, les indices Σ désignent les projections des vecteurs sur le plan de la surface. Cette relation signifie que des fluctuations de q_z différents, mais de mêmes q_{Σ} diffuseront dans la même direction autour du faisceau réfléchi.

On a par ailleurs pour les amplitudes, à l'aide de (4-31) :

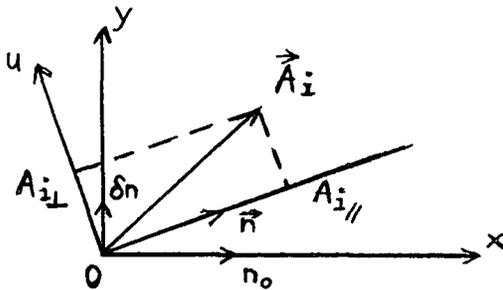
$$\delta A_{ry} = -\frac{1}{2} \left[-\frac{n_0-1}{n_0+1} \frac{1}{n_e-1} + \frac{1}{n_e+1} \right] (n_e^2 - 1) \delta n_q A_{tx}$$

On a vu au § V-1 que $A_{tx} = \frac{2}{n_e+1} A_{ix}$. Finalement :

$$\delta A_{ry} = (R_e - R_o) \delta n_q A_{ix}$$

où R_e et R_o désignent les coefficients de réflexion : $R_e = \frac{1-n_e}{1+n_e}$, $R_o = \frac{1-n_0}{1+n_0}$.

En raisonnant sur δP_x , on trouverait de même $\delta A_{rx} = (R_e - R_o) \delta n_q A_{iy}$.
 Dans les 2 cas, champ incident parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique, la diffusion se fait avec une rotation de $\pi/2$ du plan de polarisation. On aurait pu trouver les résultats sur les amplitudes réfléchies plus simplement, en calculant directement le champ réfléchi lorsque l'orientation à la surface varie de $\delta \vec{n}$ (voir schéma) :



$$\vec{A}_r = R_e \vec{A}_{i\parallel} + R_o \vec{A}_{i\perp}$$

au 1er ordre en δn :

$$\vec{A}_{i\parallel} = (A_{ix} + \delta n A_{iy}) \vec{n}$$

$$\vec{A}_{i\perp} = (A_{iy} - \delta n A_{ix}) \vec{u}$$

et $A_{rx} = R_e (A_{ix} + \delta n A_{iy}) - R_o A_{iy} \delta n$

soit $\delta A_{rx} = (R_e - R_o) A_{iy} \delta n$ qui est bien le résultat obtenu précédemment.

Ce dernier calcul permet de montrer que dans le cas où l'axe optique n'est pas horizontal, mais fait l'angle θ avec la verticale, ce résultat reste valable à condition de remplacer R_e par le coefficient de réflexion relatif à θ .

3) Estimation de l'ordre de grandeur de l'intensité diffusée par les fluctuations thermiques d'orientation autour du faisceau réfléchi

On peut envisager 2 types de fluctuations d'orientation : fluctuations dans le plan de la surface δn_y et fluctuations dans le plan vertical zOx contenant l'axe optique $\delta n'$. Ces dernières peuvent être considérées comme des fluctuations de l'angle θ de l'axe optique avec la verticale et sont couplées aux déplacements ζ des points de la surface, car à l'équilibre l'angle θ_0 de l'axe avec la surface est fixé : $\theta - \theta_0 = \delta n' (z=0) = \frac{\partial \zeta}{\partial x}$.

a) fluctuations d'orientation dans le plan de la surface

D'après les résultats du paragraphe 2), lorsque le champ incident est parallèle à Oy , le champ diffusé est parallèle à Ox : la diffusion se fait avec une rotation de $\pi/2$ du plan de polarisation. L'intensité diffusée avec le vecteur d'onde \vec{k}' donné est :

$$\frac{dI}{d\Omega} = I_R \frac{k_0^2}{4\pi^2} \left[\frac{R - R_0}{R_0} \right]^2 \sum_{q_z} \langle |\delta n_q|^2 \rangle$$

\vec{k}' est relié à \vec{q} par $\vec{k}'_{\Sigma} = \vec{k}'_{r\Sigma} + \vec{q}_{\Sigma}$. Il faut donc sommer sur q_z les quantités $\langle |\delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle$ pour q_{Σ} donné. On a vu au chapitre I, éq. (1-3) que pour des constantes élastiques égales :

$$\langle |\delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K q^2 + \chi_a H^2}$$

Par suite :

$$\sum_{q_z} \langle |\delta n_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dq_z \frac{k_B T}{K(q_z^2 + q_{\Sigma}^2) + \chi_a H^2} = \frac{k_B T}{4K q_{\Sigma}} \frac{1}{\sqrt{1 + \chi_a H^2 / K}}$$

Le rapport de l'intensité diffusée par ces fluctuations à celle diffusée par une ride ζ_q de vecteur d'onde $q = q_{\Sigma}$ est :

$$\rho = \frac{I_{anis}}{I_{ride}} = \left(\frac{R - R_0}{R_0} \right)^2 \frac{\sigma q}{K \sqrt{1 + \frac{\chi_a H^2}{K q^2}}} \frac{1}{16 k_0^2}$$

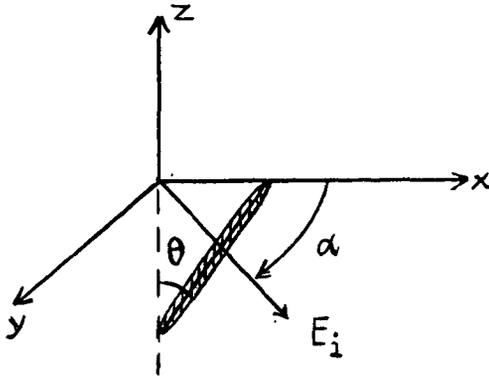
Dans le cas du PAA, les molécules sont horizontales à la surface libre, $(R_e - R_0)^2 / R_0^2 \sim 0.2$ et pour $q = 300 \text{ cm}^{-1}$ et $H = 3000 \text{ G}$, $\rho \sim 5 \cdot 10^{-3}$. Dans le cas du MBBA, les molécules sont presque verticales et la situation est encore moins favorable à l'observation des fluctuations d'anisotropie $(R - R_0)^2 / R_0^2 \lesssim 2 \cdot 10^{-3}$ et $\rho \sim 5 \cdot 10^{-5}$.

b) Fluctuations de l'angle de l'axe optique avec la normale

L'énergie de surface associée à une fluctuation $\delta\theta = \theta - \theta_0$ relative à un vecteur d'onde horizontal \vec{q} donné : $\delta\theta_{\vec{q}} = \delta n'_{\vec{q}}(z=0) - iq\zeta_q$ est une fonction paire ^{Ldef} $\delta\theta_{\vec{q}}$. A l'ordre le plus bas, on peut l'écrire sous la forme $\mathcal{F} = M |\delta\theta_{\vec{q}}|^2$. On peut estimer que M est de l'ordre de grandeur d'une énergie moléculaire divisée par le carré d'une longueur moléculaire : $M \sim k_B T/a^2 \sim 1 \text{ CGS}$. En appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, on obtient $|\delta\theta_{\vec{q}}|^2 = k_B T/M$.

La fluctuation d'angle à la surface va se répercuter en profondeur sur une distance de l'ordre de $1/q$ ^{*)}, très supérieure à λ . Soit α l'angle que fait le champ incident avec le plan vertical contenant l'axe optique (schéma). On peut alors écrire, comme nous l'avons fait à la fin du paragraphe 2 :

*) le problème hydrodynamique se traite comme au chapitre II, en supprimant la condition aux limites $\delta n'(z=0) - iq\zeta = 0$; $\delta n'$ et ζ sont, dans ce cas, 2 variables indépendantes.



$$A_{rx} = R(\theta) A_{ix} = R(\theta) A_i \cos \alpha$$

$$A_{ry} = R_0 A_{iy} = R_0 A_i \sin \alpha$$

par suite :

$$\delta A_{rx} = \delta R(\theta) A_i \cos \alpha$$

$$\delta A_{ry} = 0$$

sur les directions parallèles et perpendiculaires au champ incident :

$$\delta A_{r//} = \delta R(\theta) A_i \cos^2 \alpha$$

$$\delta A_{r\perp} = \delta R(\theta) A_i \cos \alpha \sin \alpha$$

La polarisation du champ diffusé est bien différente du cas a). En particulier, elle est la même que celle du champ incident si $\alpha = 0$. Evaluons $\delta R(\theta)$ à partir de (4-27) :

$$R(\theta) = \frac{1 - n(\theta)}{1 + n(\theta)} \quad n(\theta) = n_0 \sqrt{\frac{1 + \text{tg}^2 \theta}{\frac{n_0^2}{n_e^2} + \text{tg}^2 \theta}}$$

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{2}{n^2 - 1} \delta n(\theta) \quad \frac{\delta n(\theta)}{n(\theta)} = -\delta \theta \frac{\text{tg} \theta}{\cos^2 \theta} \left[\frac{1 - n_0^2/n_e^2}{(1 + \text{tg}^2 \theta) (\frac{n_0^2}{n_e^2} + \text{tg}^2 \theta)} \right]$$

On voit en particulier que δR est nul pour $\theta = 0$ ou $\pi/2$ (cas du PAA). On aura en fait, dans ce cas, un effet du second ordre en $\delta \theta$.

Pour le MBBA à la température ordinaire $\theta \sim 15^\circ$. Il s'ensuit que $\delta R/R \sim 0,2 \delta \theta$ et $\delta A_r \sim A_r \times 0,2 \delta \theta$. Le rapport de l'intensité diffusée par ces fluctuations à l'intensité diffusée par les rides est, pour le MBBA :

$$\rho' = \frac{I_\theta}{I_{\text{rid}}} \sim \frac{\sigma q^2}{M} \frac{1}{4k_0^2} (0,2)^2 \sim 4 \cdot 10^{-6} \quad \text{pour } q = 300 \text{ cm}^{-1}$$

Ici encore, ce rapport semble faible. On pourrait en principe distinguer ce type de diffusion du cas a) en examinant la polarisation de la lumière diffusée.

Ces 2 types de diffusion existent également dans le cas de l'interface nématique-isotrope du MBBA, mais les rapports ρ et ρ' sont très faibles car la tension superficielle est de l'ordre de 2×10^{-2} dynes/cm.

VI. Diffusion par un film de savon

Un film de savon est film d'eau recouvert sur ses 2 faces Σ_1 et Σ_2 par une couche monomoléculaire de surfactant ionique. Suivant la concentration en sels dissous, l'épaisseur d'équilibre du film d varie de 200 à 1000 Å [46].

Considérons un champ incident $\vec{E}_i = \vec{A}_i e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega t}$. Ce champ induit des dipôles dans le film $\vec{P}_f = N\alpha \vec{E}^*$. L'épaisseur du film étant faible devant la longueur d'onde, on admettra que le champ effectif dans le film est égal au champ incident. Le champ rayonné par les dipôles est alors :

$$\begin{aligned} \vec{E}_d &= \text{rot rot} \int_{\Sigma_1}^{\Sigma_2} \frac{\vec{P}_f}{R} (\vec{r}', t - \frac{R}{c}) d^3r' \\ &= \text{rot rot} N\alpha \vec{A}_i e^{-i\omega t} d \int_{\Sigma} \frac{e^{i\vec{k}_0 R}}{R} e^{i\vec{k}_0 \vec{s}_i \cdot \vec{r}'} d^2r' \end{aligned}$$

Il y a donc un champ réfléchi : ($s_{rz} = -s_{iz}$)

$$\vec{E}_r = -\vec{s}_r \wedge \left[\vec{s}_r \wedge \left(\frac{2i\pi k_0 d N\alpha}{\cos \theta_i} \vec{A}_i \right) \right] e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_r - \omega t)}$$

et un champ transmis :

$$\vec{E}_t = \left\{ \vec{A}_i - \vec{s}_i \wedge \left[\vec{s}_i \wedge \left(\frac{2i\pi k_0 d N\alpha}{\cos \theta_i} \vec{A}_i \right) \right] \right\} e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_i - \omega t)}$$

Le champ rayonné par les dipôles a une amplitude très inférieure à celle du champ incident car $k_0 d \ll 1$. En pratique, on n'observe pas de champ réfléchi et le champ transmis est sensiblement le même que le champ incident.

Considérons à présent une fluctuation d'épaisseur $u = u_1 - u_2$ du film, u_1 et u_2 étant les déplacements respectifs des 2 faces du film, de vecteur d'onde \vec{q} (horizontal) : $u = u_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$.

Il en résulte un champ diffusé :

$$\delta \vec{E}_d = \text{rot rot} \left\{ N\alpha \vec{A}_i e^{-i\omega t} \int_{\Sigma} u_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} \frac{e^{i\vec{k}_0 \vec{r}' \cdot \vec{s}_i + i\vec{k}_0 R}}{R} d^2r' \right\}$$

On en déduit qu'il y aura un champ diffusé autour de la direction de réflexion. En pratique, cette diffusion ne peut pas être étudiée car il faut connaître de manière précise la position du faisceau réfléchi pour pouvoir déterminer le vecteur d'onde de la fluctuation détectée.

Autour du faisceau transmis :

$$\delta \vec{E}_t = -\vec{s}_d \wedge \left[\vec{s}_d \wedge \left(\frac{2i\pi k_0 u_q N\alpha}{\cos \theta_d} \vec{A}_i \right) \right] e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} \cdot \vec{s}_d - \omega t)}$$

où $\vec{k}_d = k_0 \vec{s}_d$ vecteur d'onde de diffusion est lié à \vec{q} par :

$$\vec{k}_{d\Sigma} = \vec{k}_{i\Sigma} + \vec{q}$$

Aux petits angles de diffusion, on trouve pour l'intensité diffusée :

$$\frac{dI}{d\Omega} = I_t k_0^4 \frac{1}{\cos \theta_i} (N\alpha)^2 \langle |u_q|^2 \rangle$$

A. Vrij [47] a calculé la valeur moyenne :

$$\langle |u_q|^2 \rangle = \frac{2kT}{\sigma q^2 + 2a}$$

σ est la tension superficielle pour chacune des 2 surfaces du film et

$a = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial d^2} \right)_T$ où F est l'énergie libre par unité de surface. En première approximation [48], F a la forme :

$$F = C e^{-\kappa d} - \frac{A}{12\pi d^2}$$

le premier terme décrit une répulsion électrostatique entre couches de surfactant, κ^{-1} est le rayon d'écran de Debye. Le 2e terme représente une attraction entre couches due à la partie longue distance des forces de Van der Waals. On trouve alors $a \sim \frac{A \kappa}{6\pi d^3}$. A partir de mesures de l'intensité diffusée, Vrij a pu estimer a et montrer qu'il décroît rapidement avec d .

C H A P I T R E V

DESCRIPTION DU MONTAGE POUR L'ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE ET MISE AU POINT SUR QUELQUES CAS SIMPLES.

Le montage expérimental que nous avons utilisé a été réalisé par J. MEUNIER. Il a été conçu en vue d'étudier les fluctuations thermiques des interfaces séparant deux fluides. Il permet d'analyser le spectre de la lumière diffusée autour du faisceau réfléchi, lorsque l'incidence est presque normale, pour de petits angles de diffusion (6' à 60', c'est à dire pour des vecteurs d'onde compris entre 150 et 1500 cm^{-1}) et par détection hétérodyne. J. MEUNIER a testé ce montage en étudiant les fluctuations thermiques à la surface libre de divers liquides usuels de viscosité très différente ($2 \cdot 10^{-3}$ à 100 poises) [2] [49]. Il a pu ainsi vérifier la validité de la théorie hydrodynamique des fluctuations [3]. Il a ensuite étudié l'interface liquide vapeur de l'anhydride carbonique près de son point critique et mesuré la variation de la tension superficielle près de T_c .

Nous avons repris ce montage pour étudier la diffusion par la surface libre des cristaux liquides nématiques et par l'interface nématique-isotrope. Nous avons également commencé une étude des films monomoléculaires d'acides gras à la surface de l'eau.

Nous décrirons tout d'abord brièvement le montage en renvoyant le lecteur pour plus de détail au chapitre III de la thèse de J. MEUNIER. Nous parlerons ensuite des analyseurs de spectres utilisés : analyseur General Radio, analyseur en temps réel ; ce dernier analyseur nous permet maintenant d'étudier des spectres à très basse fréquence (inférieure à 1Hz). Nous avons ainsi été conduits à tester le montage dans cette nouvelle gamme avec des liquides très visqueux (300 et 1000 poises). Nous décrirons enfin les procédés de chauffage et de régulation de température utilisés pour les cristaux liquides.

I- Système optique

La source utilisée est un laser multimode He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) de 50 à 60mW (Spectra Physics Modèle 125). Le faisceau traverse un filtre spatial (fig. 5) composé d'une lentille L_1 qui le fait converger sur un diaphragme D_1 percé d'un orifice de diamètre 0,5 mm (environ deux fois celui de la tache de diffraction). Le faisceau tombe ensuite sur un miroir sphérique M_3 de rayon 2,5m qui le fait converger au centre du diaphragme D_2 après réflexion sur l'interface liquide. Le diamètre du faisceau au

niveau de l'interface est de 5mm environ. M_1 et M_2 sont des miroirs plans utilisés pour replier les faisceaux et diminuer les dimensions du montage. Au centre de D_2 est percé un trou derrière lequel est placée une cellule photoélectrique qui permet de contrôler le centrage du faisceau réfléchi F_r . D_2 a également une ouverture de forme annulaire qui sélectionne la lumière diffusée dans les directions faisant l'angle $\Delta\theta$ avec le faisceau réfléchi. Ceci permet de recueillir la lumière diffusée par les fluctuations de surface dont le vecteur d'onde q est fixé (faisceau F_d). En effet, si l'on reprend l'équation 3-18 avec les notations de la figure 4 on obtient: $q^2 = k_0^2 [(\sin \theta \cos \phi - \sin \theta_1)^2 + \sin^2 \theta \sin^2 \phi]$. Dans le cas où l'angle d'incidence θ_1 est petit (ici $\theta_1 = 3^\circ$), l'angle de diffusion étant lui même petit :

$$q = k_0 \Delta\theta \quad (5-1)$$

Lorsque parmi ces vecteurs d'onde q on s'intéresse à ceux qui ont une direction particulière (par exemple pour les cristaux liquides le spectre de la lumière diffusée dépend de l'orientation de \vec{q} par rapport au champ magnétique qui oriente les molécules), on utilise non pas un diaphragme annulaire, mais un diaphragme percé de deux trous symétriques par rapport au centre de D_2 . L'angle $\Delta\theta$ varie de 6' à 60' lorsque le diamètre de D_2 varie de 5 à 50 mm. La lumière diffusée, après avoir traversé D_2 est collectée par une lentille L_2 qui l'envoie sur le diaphragme D_3 , destiné à éliminer la lumière parasite, derrière lequel est placé un photomultiplicateur RCA 7265.

Afin d'éliminer les vibrations mécaniques, l'optique et la cellule contenant le liquide sont placés sur une très lourde table (une tonne environ) reposant sur des chambres à air peu gonflées, posées elles mêmes sur un pilier en ciment isolé du bâtiment.

Il est également nécessaire afin de pouvoir étudier des spectres à très basse fréquence (< 10 Hz) d'éliminer la diffusion par les poussières. En effet celles-ci qui sont en perpétuel mouvement dans le faisceau lumineux créent une diffusion intense dont le spectre en fréquence est une raie (non Lorentzienne) de 1 à 3 Hz de large. On a éliminé ces poussières en plaçant l'optique et la cellule dans une boîte relativement étanche dans laquelle on souffle de l'air comprimé préalablement filtré par un tampon de coton.

Nous avons parfois muni le laser d'un rotateur de polarisation Spectra-Physics afin d'étudier la variation de la réflectivité des surfaces avec la polarisation du faisceau incident. Le rotateur de polarisation utilisé est constitué de deux biprismes de Fresnel. Il a l'avantage

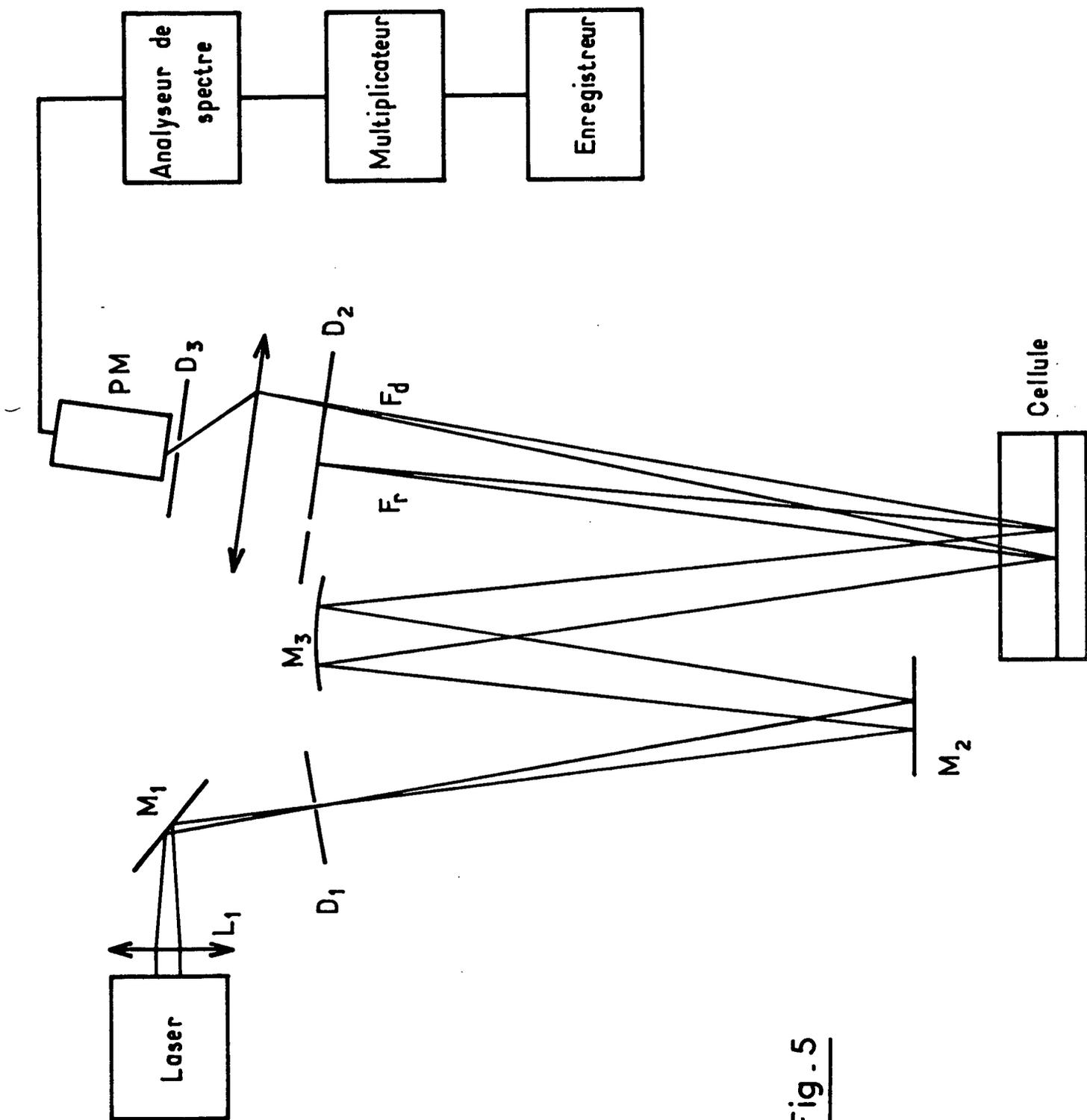


Fig. 5

de permettre de tourner la polarisation du laser sans déplacer le faisceau.

II- Analyse en fréquence.

La lumière diffusée par l'interface est recueillie par le photomultiplicateur qui reçoit également une grande quantité de lumière diffusée élastiquement par les imperfections de la cellule. On obtient alors au niveau de la photocathode un phénomène de battements lumineux : c'est la détection hétérodyne.

On peut montrer [49] dans ces conditions que la puissance spectrale $P(\nu) = |i(\nu)|^2$ du courant photoélectrique est identique à la puissance spectrale des fluctuations, qui a été calculée théoriquement aux chapitres II et III, ou encore à la puissance spectrale du champ électrique diffusé, translatée en fréquence : cette dernière étant centrée à la fréquence $\nu_0 + \nu$ (ν_0 fréquence du laser) au lieu de ν

$$P(\nu) = P_d(\nu_0 + \nu)$$

Le courant photoélectrique $i(\nu)$ est ensuite étudié avec un analyseur de spectre suivi d'un appareil servant à effectuer le carré du signal de sortie. On obtient ainsi un signal proportionnel à $P(\nu)$.

Nous avons utilisé deux types d'analyseurs de spectre:

1) un analyseur General Radio 1900 A. Cet appareil fournit un signal de sortie proportionnel à la valeur de $|i(\nu)|$ mesuré sur un intervalle de fréquence $\Delta\nu$ et moyenné sur un temps T . La largeur de bande $\Delta\nu$ peut être réglée à 3,10 ou 50 cycles, le temps T peut varier de 1 à 40 s. La gamme de fréquences couvertes s'étend de 20 à 60.000 Hz.

2) analyseur de spectre en temps réel. L'analyseur Général Radio ne permettant pas l'analyse des fréquences inférieures à 20Hz il a été construit au laboratoire un analyseur en temps réel dont la gamme de fréquences s'étend de 10^{-2} à 7000 Hz. Cet appareil est basé sur le même principe que l'analyseur commercial Saicor. L'acquisition du signal et son analyse sont effectuées successivement alors que dans le Général Radio elle sont faites simultanément. Il est alors possible de diminuer considérablement le temps d'analyse en réalisant une multiplication des fréquences étudiées par un nombre n d'autant plus grand que les fréquences étudiées sont basses et en analysant ensuite le signal avec un analyseur de spectre haute fréquence (Tektronix 1L5 50Hz - 300 KHz).

L'acquisition est faite en échantillonnant le signal dans 1280 mémoires de 10 bits chacune, pendant un temps total T_S . L'information stockée circule ensuite à une vitesse n fois supérieure à la vitesse d'échantillonnage et est analysée dans l'analyseur de spectre. Le temps

d'analyse est fixé il est de 10^{-6} s par mémoire et pour chaque fréquence d'analyse. Pour un spectre de 400 points le temps d'analyse est :

$$T_A = 400 \times 1280 \times 10^{-6} = 0.512 \text{ s}$$

Supposons que les fréquences étudiées se trouvent dans la gamme 0 - 170 Hz La fréquence d'échantillonnage f_s doit être au moins deux fois supérieure aux fréquences étudiées $f_s > 340 \text{ Hz}$.

Dans notre appareil on prévoit un minimum de trois échantillonnages par période. Pour l'exemple en question : $f_s = 500 \text{ Hz}$. On a alors :

$$n = \frac{10^6}{500} = 2 \cdot 10^3$$

et

$$T_S = \frac{1280}{500} = 2,56 \text{ s}$$

Pour obtenir le même rapport signal sur bruit avec l'analyseur General Radio, il faut analyser le signal à une fréquence donnée pendant le même temps T_S , soit pour avoir 400 points du spectre le temps de mesure doit être $400 T_S = 1024 \text{ s}$ alors que pour l'analyseur en temps réel ce temps de mesure serait de $T_S + T_A = 3.07 \text{ s}$. Le gain de temps est donc particulièrement important à basse fréquence.

Cet analyseur interprète tous les signaux de fréquence $f+k f_s$ (k entier) et $f_s - f$ comme étant des signaux de fréquence f [50]. Pour une même fréquence d'échantillonnage f_s on peut analyser les gammes $(0 - f_s/2)$, $(f_s/2 - f_s)$, $(f_s - 3f_s/2)$... Pour éviter d'obtenir après l'analyse le repliement du spectre, on place à l'entrée de l'appareil un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure est inférieure à $f_s/2$.

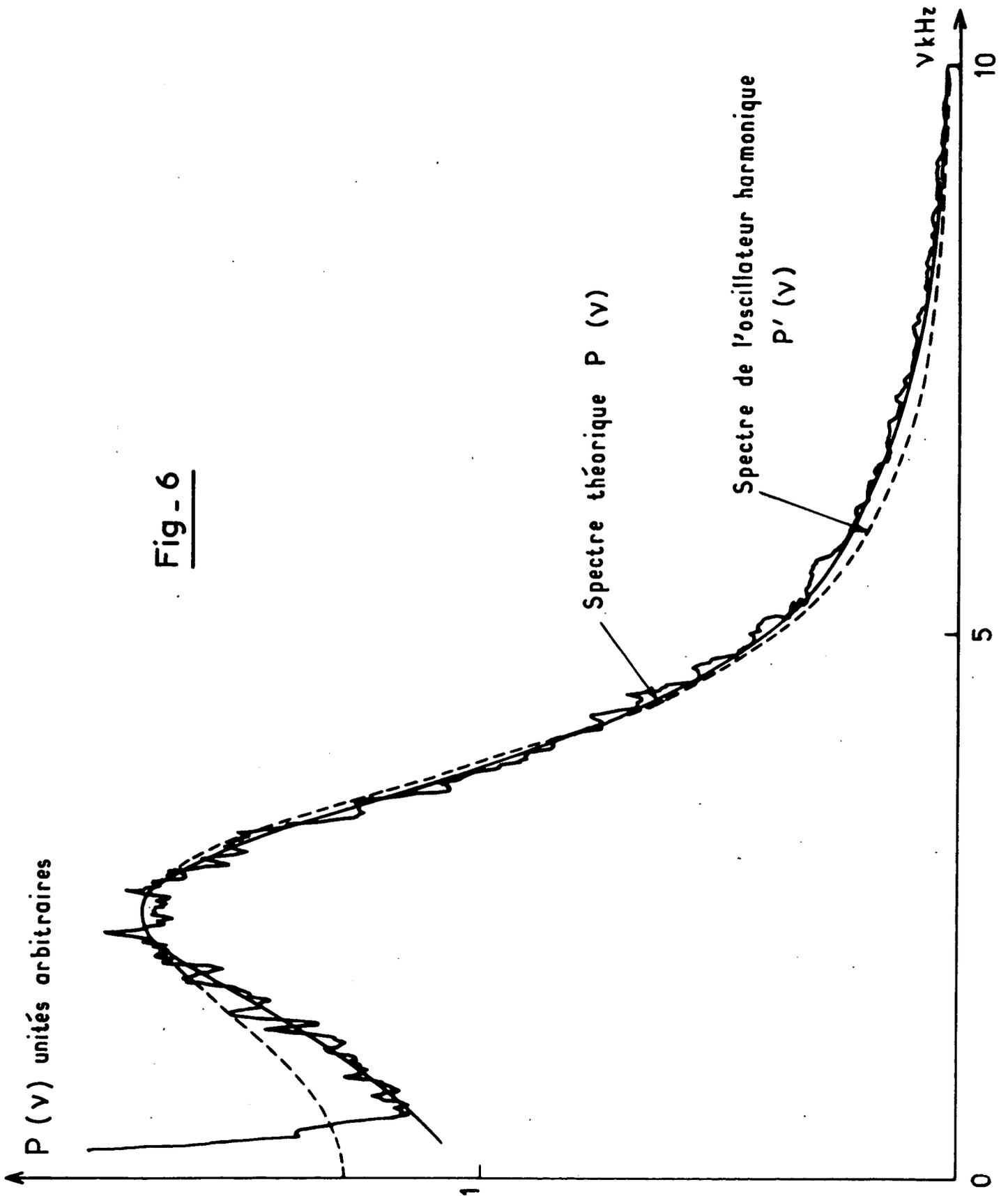
III - Exemples des possibilités du montage

1) Rapport signal sur bruit :

La figure 6 donne un exemple de spectre obtenu sur un liquide simple (MBBA dans sa phase isotrope $T - T_c = 7^\circ$). On constate sur cette figure que le rapport signal sur bruit est suffisamment bon pour permettre de mettre en évidence les écarts entre la courbe expérimentale et la forme spectrale approchée $P'(v)$ que nous utilisons au moment où nous avons commencé ce travail [51]. Le spectre théorique $P(v)$ en revanche rend parfaitement compte de la forme du spectre expérimental :

$$P(v) = \frac{kT}{\pi} \frac{q \tau_0^2}{\rho} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{D(i2\pi v \tau_0)} \right\}$$

Fig - 6



avec $D(S) = y + (1+S)^2 - \sqrt{1+2S}$ ($y = \sigma\rho/4\eta^2q$, $\tau_0 = \rho/2\eta q^2$)

Alors que le spectre approché $P'(v)$ a pour expression :

$$P'(v) = \frac{kT}{\pi} \frac{q\tau_0^3}{\rho y} \frac{S_1 S_2}{S_1 - S_2} \left\{ \frac{1}{4\pi^2 v^2 \tau_0^2 + S_1^2} - \frac{1}{4\pi^2 v^2 \tau_0^2 + S_2^2} \right\}$$

S_1 et S_2 sont les racines de l'équation de dispersion des ondes de surface $D(S)=0$. Le spectre $P'(v)$ est le spectre d'un oscillateur harmonique excité thermiquement. Il décrit les fluctuations de la surface en l'assimilant à une membrane élastique ayant les mêmes modes de vibration qu'elle. Il néglige les phénomènes de retard et de dissipation qui accompagnent la propagation du mouvement de la surface au fluide sous jacent [3]. Les différences entre les spectres P et P' ne sont jamais très grandes, en particulier dans les deux cas extrêmes où le liquide est soit très peu visqueux ($y \gg 1$), soit très visqueux ($y \ll 1$), P et P' deviennent identiques.

Il n'avait pas été possible auparavant de mettre en évidence les différences existant entre le spectre expérimental et $P'(v)$, car le rapport signal sur bruit était moins favorable. Il y a plusieurs raisons possibles à l'amélioration du signal sur bruit que nous avons pu constater :

- le changement de tube du laser : le nouveau tube, à cathode froide (alors que le précédent était à cathode chaude) a probablement des fluctuations d'intensité beaucoup plus faibles.
- la table supportant l'optique est devenue beaucoup plus stable, les chambres à air se dégonflant beaucoup plus lentement que lorsqu'elles étaient neuves.
- enfin le liquide choisi diffuse beaucoup de lumière par suite de son indice élevé.

Cette exemple montre bien que dans ce domaine d'amortissement des ondes de surface ($y \sim 1$) il est important d'utiliser le spectre exact pour le dépouillement des courbes expérimentales afin d'obtenir les valeurs correctes des paramètres σ et η . En effet, sur la figure 6, le spectre théorique correspond à,

$$y = 1.07 \quad \eta = 0,178 \text{ Poises} \quad \sigma = 34,1 \text{ dynes/cm} \quad (\text{à } 3\% \text{ près})$$

La valeur de η concorde parfaitement avec la valeur mesuré avec un viscosimètre à capillaire [52].

Le second spectre P' correspond à :

$$y = 1.32 \quad \eta = 0.165 \text{ Poises} \quad \sigma = 36.4 \text{ dynes/cm}$$

ce qui correspond à une différence de 8% sur η et 6,5% sur σ .

2) Analyse des basses fréquences

Nous avons entrepris de tester le montage aux très basses fréquences, à l'aide de l'analyseur en temps réel. Nous avons utilisé pour cela deux liquides silicones (diméthylpolysiloxanes [★]) de viscosité élevée à température ordinaire. Nous les désignerons par liquides A et B, le liquide A ayant la viscosité la plus faible. Dans ce cas la forme théorique du spectre de la lumière diffusée est une Lorentzienne centrée à la fréquence 0 de demi largeur $\Delta\nu = \sigma q/4\pi\eta$.

Les spectres expérimentaux sont en bon accord avec des formes Lorentziennes. Les figures 7 et 8 représentent deux de ces spectres : celui de la figure 8 correspond à la plus petite largeur mesurée $\Delta\nu = 0.214$ Hz. Les courbes en traits pleins sont les Lorentziennes théoriques. Les résultats de ces mesures ont été portés sur la figure 9 en fonction de q dans le domaine $155 < q < 1230$ cm⁻¹. La variation de $\Delta\nu$ est bien linéaire avec q comme le prédit la théorie. On déduit de la pente des droites expérimentales :

$$\frac{\sigma_A}{\eta_A} = (63 \pm 4) \text{ cm/s} \qquad \frac{\sigma_B}{\eta_B} = (18 \pm 1) \text{ cm/s}$$

Nous avons déterminé indépendamment la viscosité de ces liquides en mesurant la vitesse d'une petite sphère tombant à l'intérieur de ces liquides. Nous avons trouvé $\eta_A = 384$ poises et $\eta_B = 1280$ poises (à 5% près). La tension superficielle est donnée par le fabricant $\sigma = 21.5$ dynes/cm. Nous tirons de ces valeurs :

$$\frac{\sigma_A}{\eta_A} = (56 \pm 3) \text{ cm/s} \qquad \frac{\sigma_B}{\eta_B} = (17 \pm 1) \text{ cm/s}$$

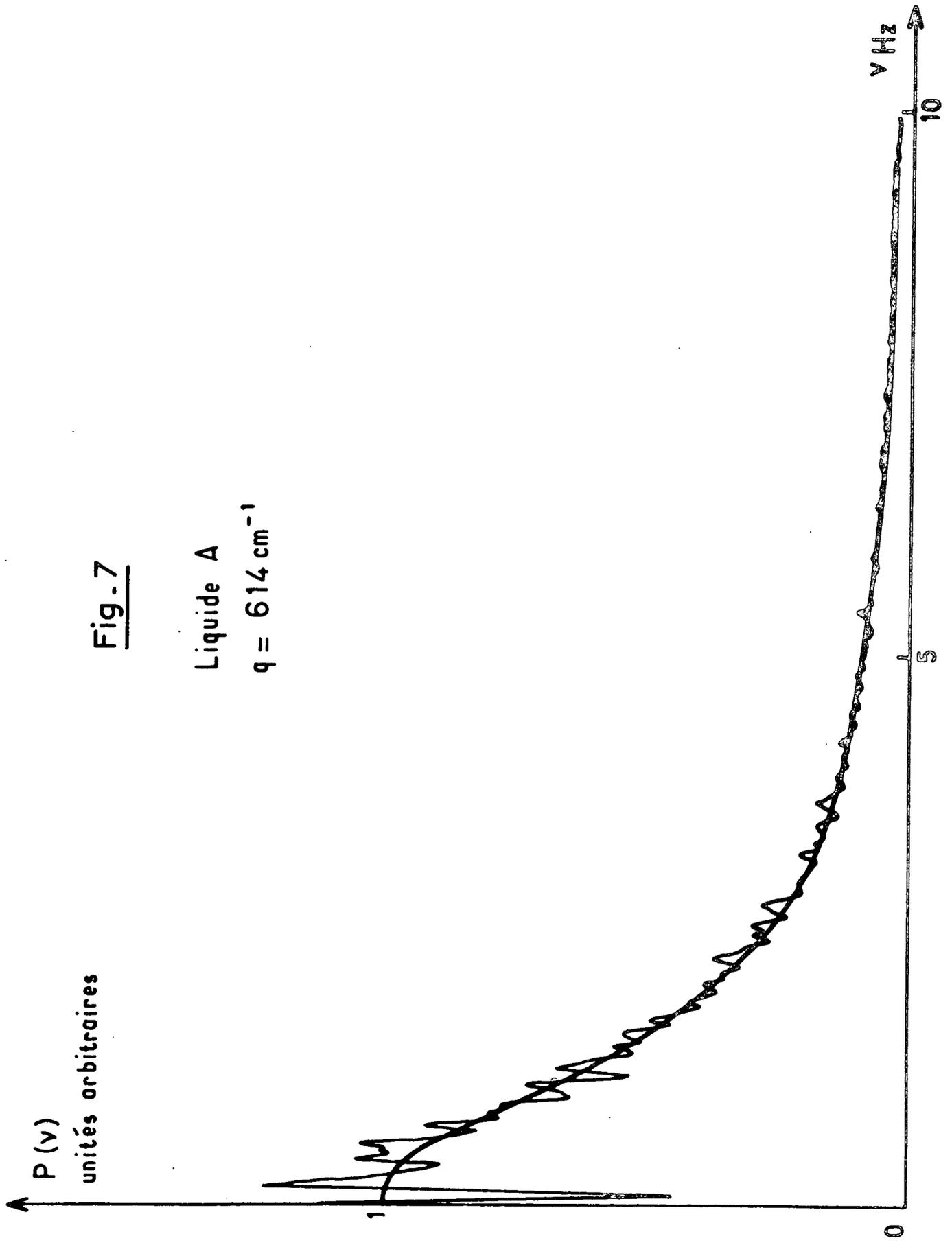
en bon accord avec les résultats de diffusion de la lumière.

Nous en concluons qu'il est possible d'observer des battements lumineux à des fréquences aussi basses que 0.2 Hz et par conséquent que les fluctuations d'amplitude du laser sont très faibles à ces fréquences [⁵³]. Un résultat analogue a été obtenu par HUANG et WEBB [⁵⁴] qui ont utilisé un autre laser et un corrélateur en temps réel. Il ont étudié la lumière diffusée par les ondes de surface à l'interface d'un mélange cyclohexane-méthanol près du point critique de demixtion et ils ont pu mesurer

★) liquides S I 200 fournis par Dow Corning Corporation.

Fig. 7

Liquide A
 $q = 614 \text{ cm}^{-1}$



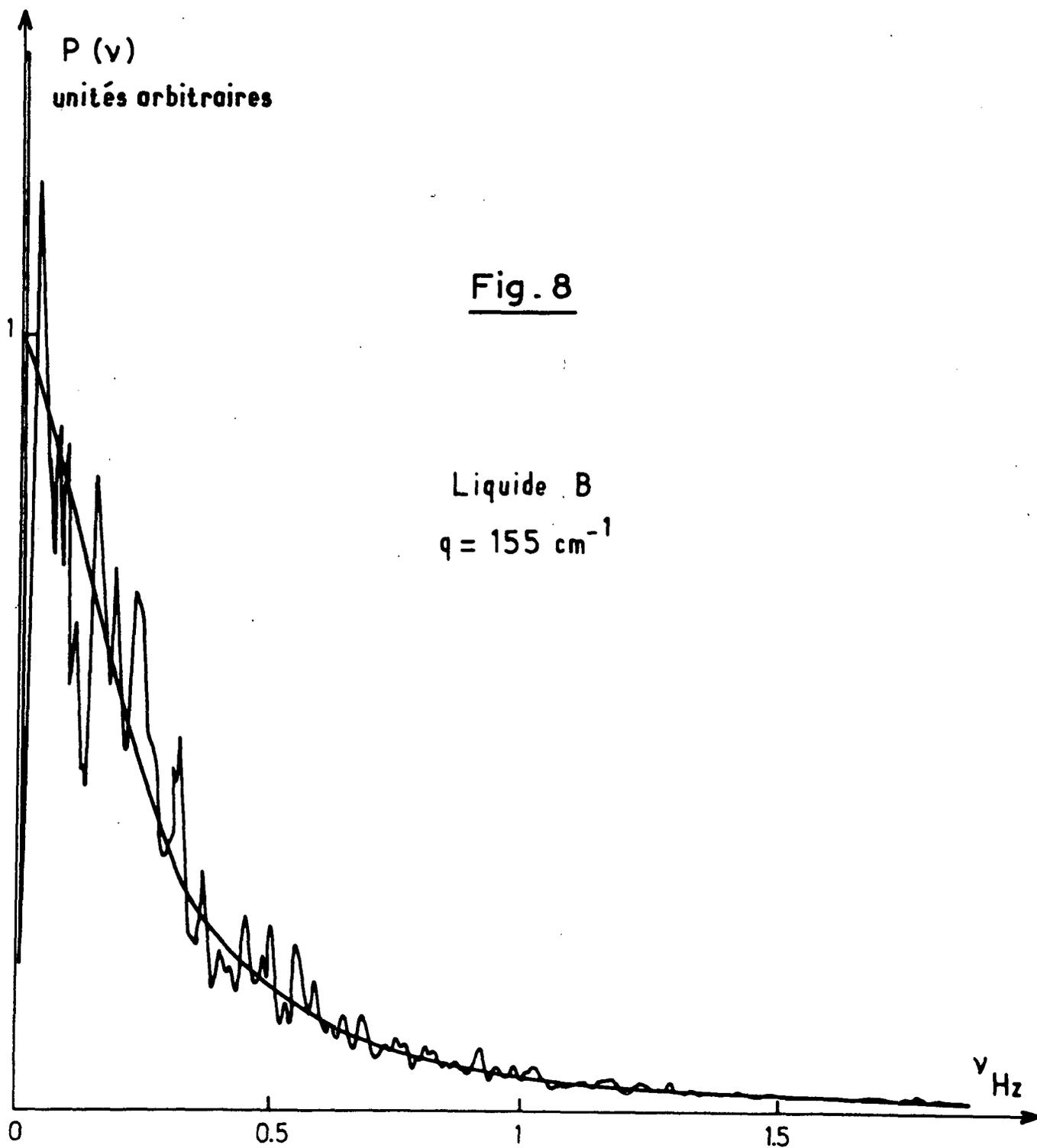
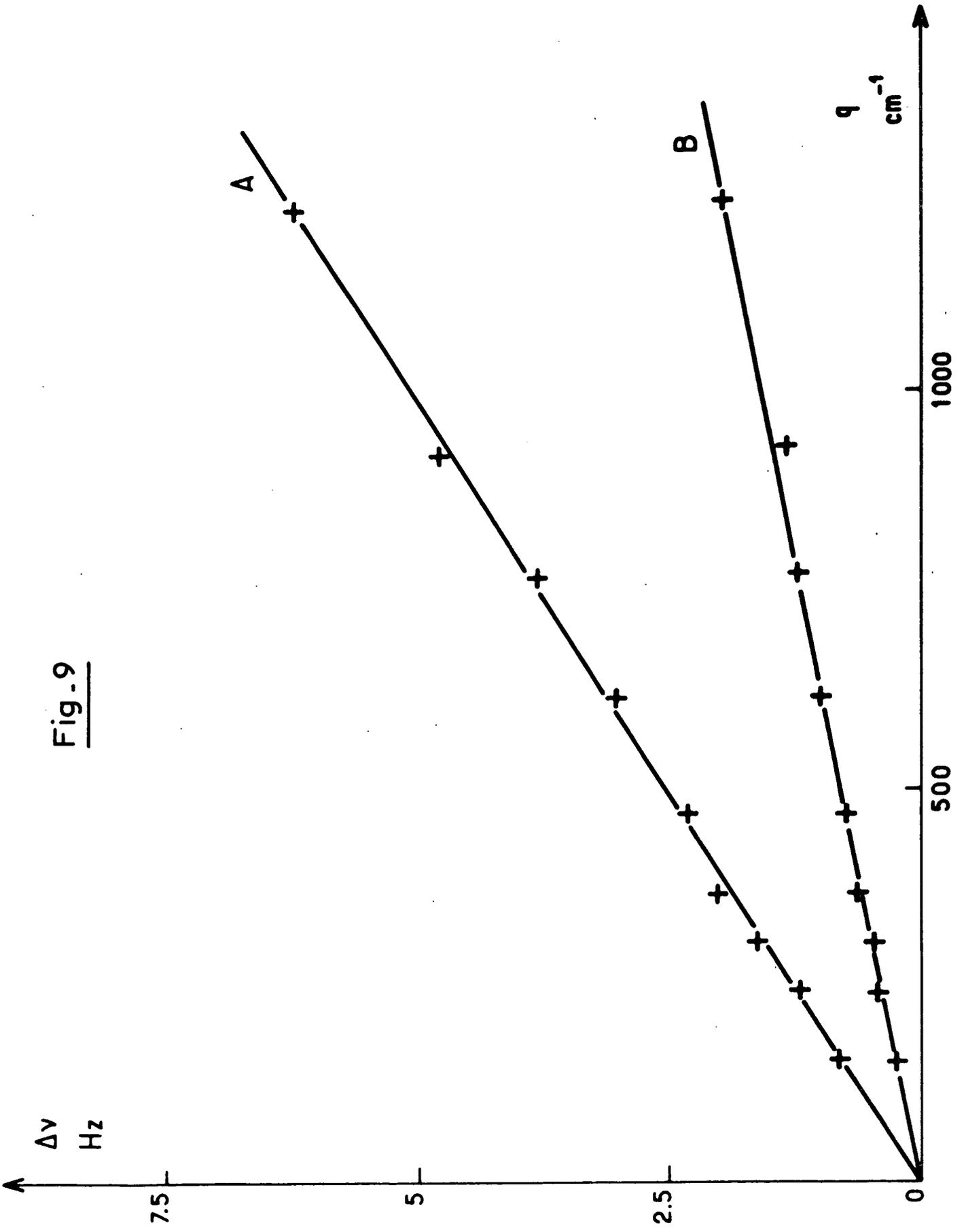


Fig. 9



des temps caractéristiques atteignant 10s. Cependant, dans notre expérience, nous avons travaillé avec des intensités diffusées plus faibles par plusieurs ordres de grandeurs.

IV - Chauffage des échantillons

Différents types de fours ont été nécessaires suivant l'interface étudié (surface libre d'un liquide nématique ou interface nématique-isotrope) ou suivant l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport à l'interface.

1) Surface libre des cristaux liquides en champ magnétique horizontal

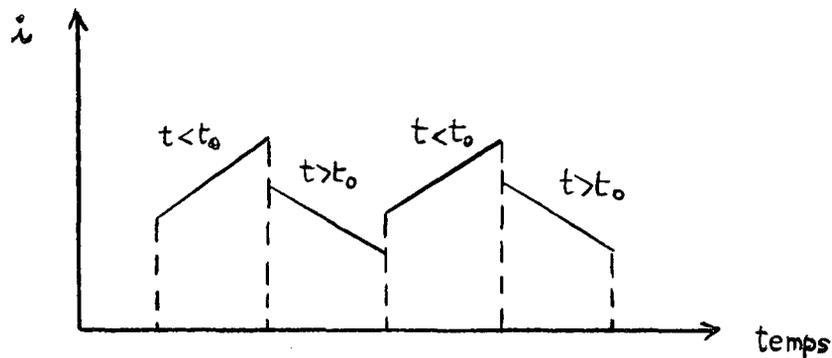
Pour étudier la surface libre des cristaux liquides nous avons tout d'abord construit un four capable de chauffer l'échantillon jusqu'à 150° environ. Ce four est schématisé sur la figure 10. Il comprend deux parties en cuivre séparées par un isolant (micaver). La partie supérieure est chauffée à une température légèrement plus élevée que la partie inférieure (5° à 10° environ). Ceci permet d'éviter la condensation du produit sur la face supérieure de la cellule : les cristaux liquides sont souvent très volatils surtout lorsqu'ils sont sous vide, et que la température est élevée. Nous avons pour la même raison choisi des cellules assez hautes (10cm) bien que la hauteur de liquide ne dépasse jamais 3 à 4 mm. Les cellules ont 5,5cm de diamètre ce qui permet d'avoir au centre une surface liquide bien plane et d'éviter les effets de courbure du ménisque au voisinage des parois. Afin de ne pas être gênés par la réflexion sur les faces de verre on incline légèrement le four par rapport au plan horizontal.

Le four est plus long que large car il fallait qu'il puisse loger dans l'entrefer de l'électroaimant servant à orienter les molécules. L'électroaimant (Beaudoin 330) a été placé sur un support en bois. Le support ainsi que l'électroaimant sont installés de manière à ne toucher ni la table ou est fixée l'optique du montage, ni le four, afin de ne pas communiquer de vibrations à l'optique et au liquide. Le champ magnétique maximum que l'on puisse atteindre avec l'entrefer utilisé (8,5 cm) est de 3500 Gauss.

Le chauffage du four comprend deux parties indépendantes. La partie haute à sa température régulée à l'aide d'un thermocouple (chromel-alumel Thermocoax), la partie basse est régulée à l'aide d'un thermomètre à contact (Vertex-Jumo)

Le principe de la régulation de température est le suivant : lorsque la température est inférieure à la température désirée t_0 , la tension aux bornes du circuit de chauffage augmente au moyen d'un petit moteur entraînant le curseur d'un variac. Lorsque la température dépasse t_0 le moteur

change de sens de rotation et la tension décroît ; en même temps la résistance du four est mise en série avec une résistance dont la valeur peut être ajustée de manière à minimiser les fluctuations de la température du four. Le courant de chauffage a donc une variation du type ci-dessous avec le temps :



Dans le cas du thermomètre à contact, le sens de rotation du moteur est déterminé par un relai commandé par le circuit du thermomètre : le courant augmente lorsqu'il n'y a pas contact, diminue dans le cas contraire. Dans le cas du thermomètre le relai est commandé par le signe de la différence entre une tension affichée déterminant t_0 et la tension du thermocouple préalablement amplifiée.

Ces dispositifs permettent d'obtenir une température stable au 1/10ème de degré environ au niveau du liquide.

2) Surface libre du M.B.B.A. en champ vertical

Le champ magnétique vertical est créé par un aimant permanent dont les pièces polaires ont été conçues de manière à permettre au faisceau lumineux incident et réfléchi de traverser l'une d'entre elles (Fig 11) Les pièces polaires ont un diamètre de 30mm et un écartement de 15mm permettant d'obtenir un champ magnétique de 2000 G. Le liquide est placé dans une petite cellule en quartz de 6mm de hauteur et 45 mm de diamètre sans fenêtre supérieure. Un thermostat de cuivre renferme à la fois les pièces polaires et la cellule. Il est réglé avec un thermomètre à contact et la régulation de température précédente. La stabilité en température est moins bonne que pour le four précédent : le thermostat est plus petit et il y a des fuites thermiques par le corps de l'aimant. Cette précision est de l'ordre du demi degré. Ce four n'est pas utilisable pour le P.A.A.

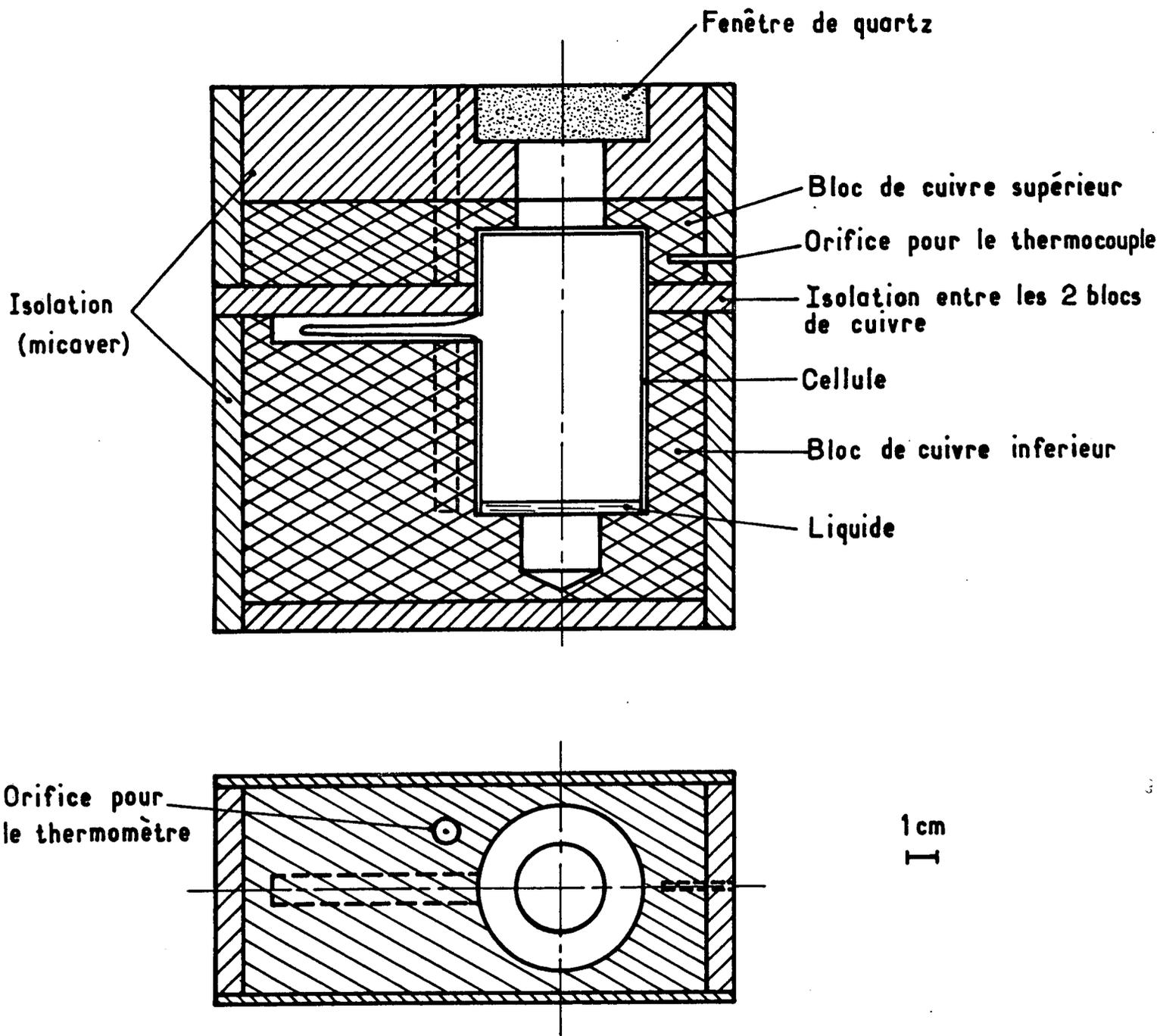
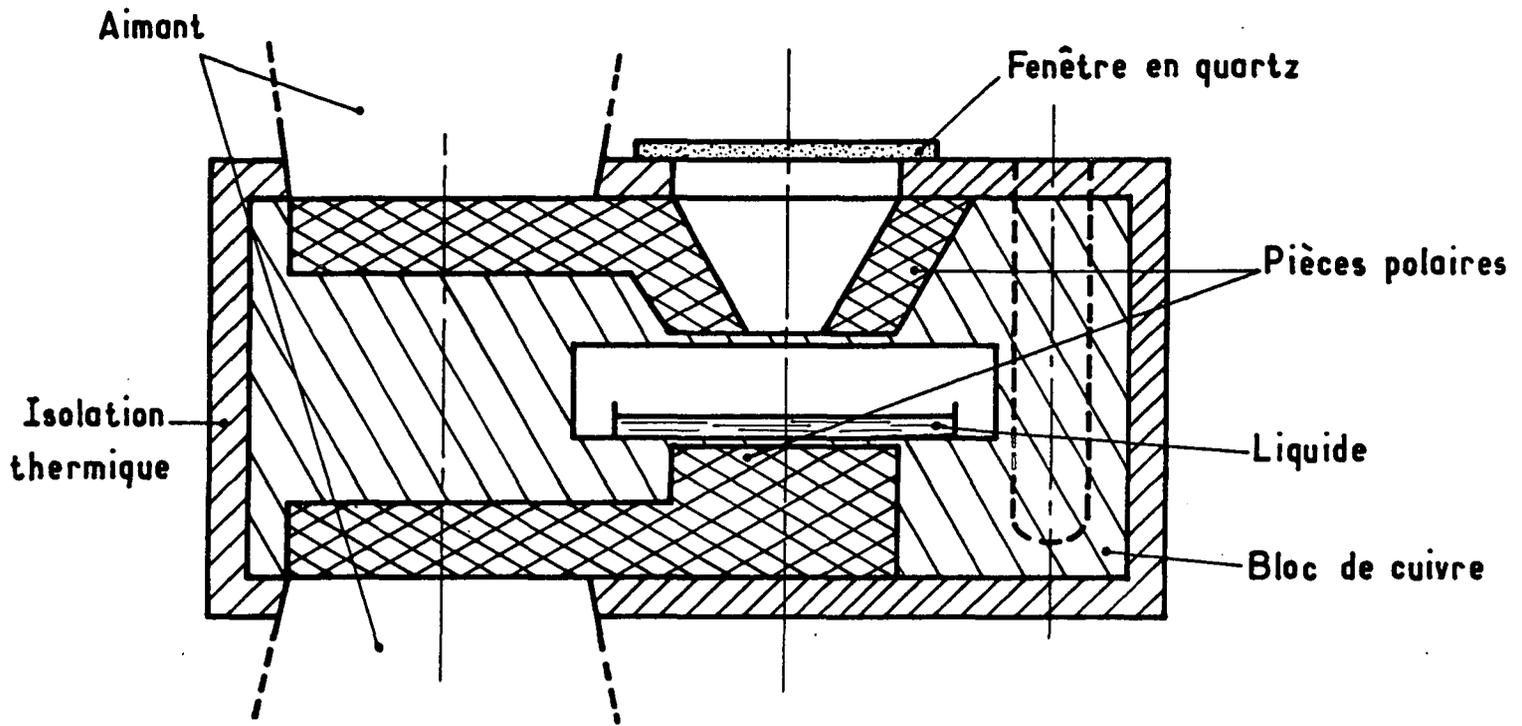
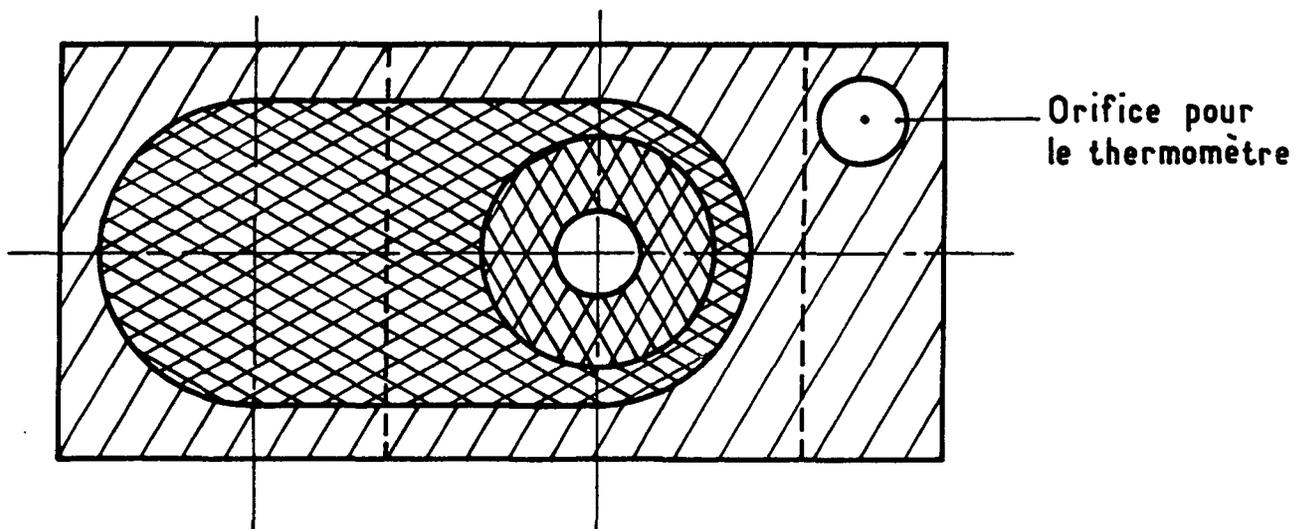


Fig . 10



Vue de dessus du bloc de cuivre et des pièces polaires



1 cm

Fig. 11

3) Interface nématique-isotrope du M.B.B.A. en champ horizontal

L'interface nématique-isotrope a été obtenue en plaçant l'échantillon dans un gradient de température vertical. Afin d'éviter les instabilités de convection, il faut que la phase la moins dense qui est la phase isotrope se trouve au dessus de la phase la plus dense. Il faut également que la phase transparente, qui est encore la phase isotrope, se trouve au dessus, car le faisceau lumineux serait pratiquement entièrement absorbé s'il devait traverser la phase nématique. Ces conditions favorables étant satisfaites, en maintenant le dessus de la cellule à une température $T > T_c$ et le dessous à $T < T_c$, l'interface apparaît sur la surface $T = T_c$. Il faut donc s'efforcer de construire un four tel que cette surface soit plane et horizontale afin que les conditions d'équilibre mécanique et thermodynamique puissent être simultanément satisfaites. Toute distorsion de l'interface se traduit par un élargissement ou une déformation de la tache de réflexion au niveau du diaphragme D_2 (Fig. 5). Après plusieurs échecs ^{★)} (nous n'observons pas de lumière réfléchie) nous avons construit un four qui moyennant l'utilisation de produit très pur ($t_c = 45,5^\circ$) nous a donné des résultats satisfaisants : la tache réfléchie n'est pas ponctuelle, elle est parfois très large, rarement circulaire, mais pendant des périodes de temps suffisamment longues pour permettre les mesures, elle a des dimensions réduites, de l'ordre de 1 à 3 mm.

La cellule contenant le liquide est cylindrique, en pyrex ; elle est scellée une fois entièrement remplie de liquide (mis à part une petite réserve d'air de sécurité qui reste dans le queusot latéral de remplissage). On évite ainsi d'être gêné par le faisceau lumineux réflé-

★) Nous avons construit un premier four dans lequel le fil chauffant était enroulé sur les côtés du bloc de cuivre supérieur, et non sur le dessus comme pour le four décrit plus haut, le bloc de teflon était moins important et le bloc de cuivre inférieur n'était pas refroidi, mais régulé en température aux alentours de 30° . Nous avons également essayé de chauffer les échantillons à l'aide de verres conducteurs transparents (Protis) servant de couvercles à une petite cellule en pyrex de 1 ou 3mm d'épaisseur et de 2cm de diamètre reposant sur un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'eau.

chi sur une surface libre qui aurait convergé très près du faisceau réfléchi par l'interface et aurait été beaucoup plus intense. Signalons que, ayant essayé toute une gamme de cellules d'épaisseurs différentes, 1mm à 2 cm, nous n'avons observé de réflexion sur l'interface que pour des épaisseurs de 1cm ou plus. Les diamètres des cellules utilisées sont de 2 ou 3 cm. Le four est schématisé sur la figure 12. Il comprend trois parties :

- un bloc de cuivre supérieur régulé en température aux alentours de 100°C à l'aide du thermocouple et de la régulation décrits plus haut. La température est maintenue constante à $\pm 0,3^{\circ}$ près
- un bloc en téflon très épais contenant la cellule.
- un second bloc de cuivre constituant la partie inférieure du four et refroidi par une circulation d'eau.

Ceci permet d'obtenir un gradient de l'ordre de $3^{\circ}/\text{mm}$ à l'intérieur du liquide. Le four est placé sur un support permettant de l'incliner autour de deux directions horizontales orthogonales afin de pouvoir ajuster au mieux le gradient thermique dans la direction verticale.

Il y a plusieurs causes possibles à la non ponctualité de la tache réfléchie :

- la surface $t=t_c$ n'est probablement pas horizontale. Le four doit présenter des gradients thermiques radiaux, notamment au voisinage du queusot de remplissage de la cellule situé latéralement qui ne permet pas de donner au four une symétrie de révolution. Le système de chauffage par verres conducteurs ^{*}) permettrait d'éliminer ces inconvénients, la cellule n'étant pas scellée, mais il n'a jamais permis d'observer une tâche réfléchie sans doute pour d'autres raisons.

- les impuretés présentes dans l'échantillon, ont pour effet de faire apparaître la transition nématique-isotrope, non pas à une température t_c bien définie, mais dans une certaine étendue de température, ce qui rend donc l'interface épais. C'est probablement la raison pour laquelle nous n'avons jamais observé de réflexion sur l'interface avec des échantillons de mauvaise qualité ($t_c \leq 42^{\circ}$).

4) Interface nématique-isotrope du M.B.B.A. en champ vertical

Ce four est également un four à gradient s'adaptant sur le même aimant que celui du paragraphe 2). Il est schématisé sur la figure 13. L'écartement des pièces polaires est de 3cm, le champ magnétique obtenu de 700 Gauss. Le four a été conçu pour une des cellules utilisées dans le four du paragraphe précédent. Le bloc de cuivre supérieur est maintenu à une température de 100° environ par la régulation à thermocouple.

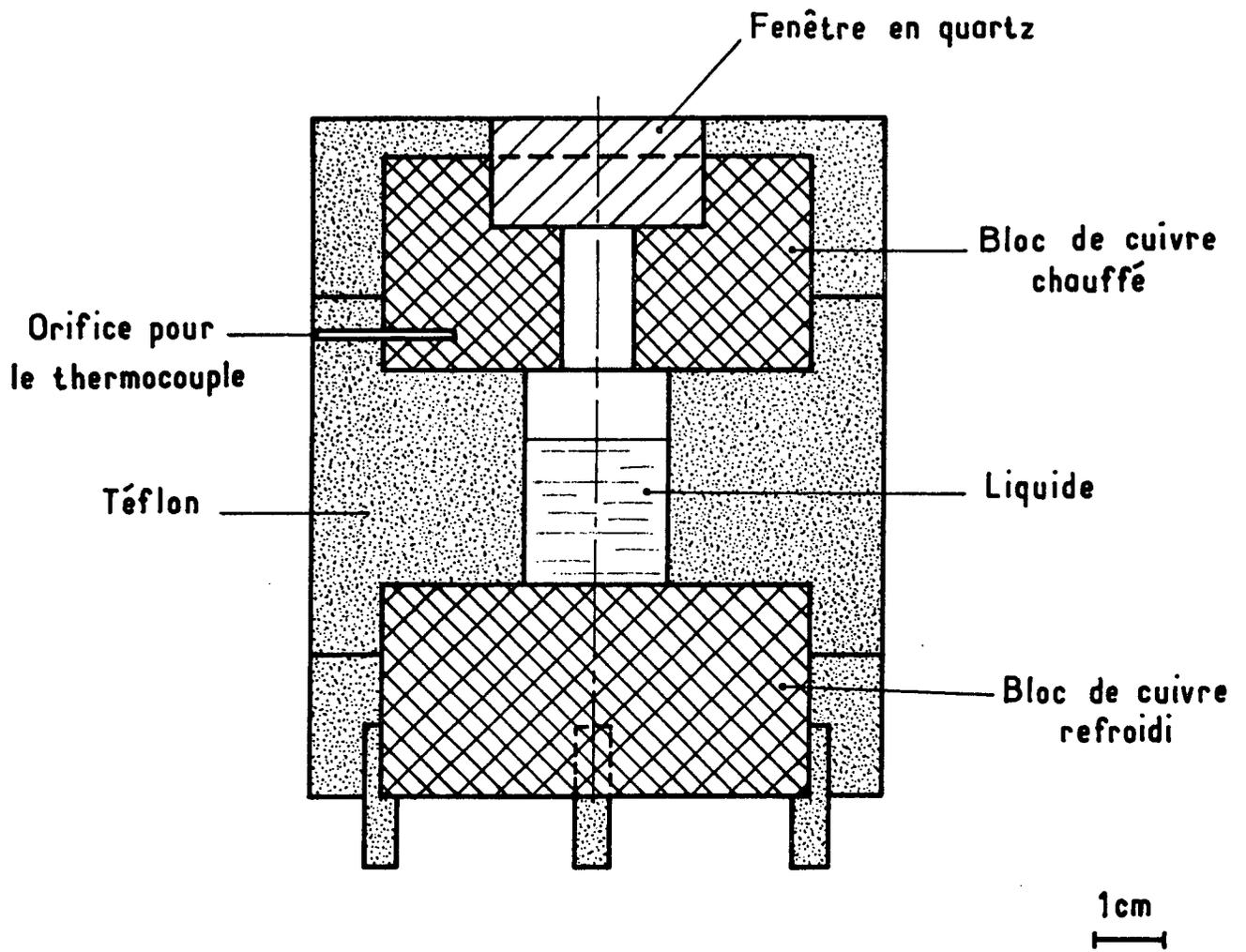
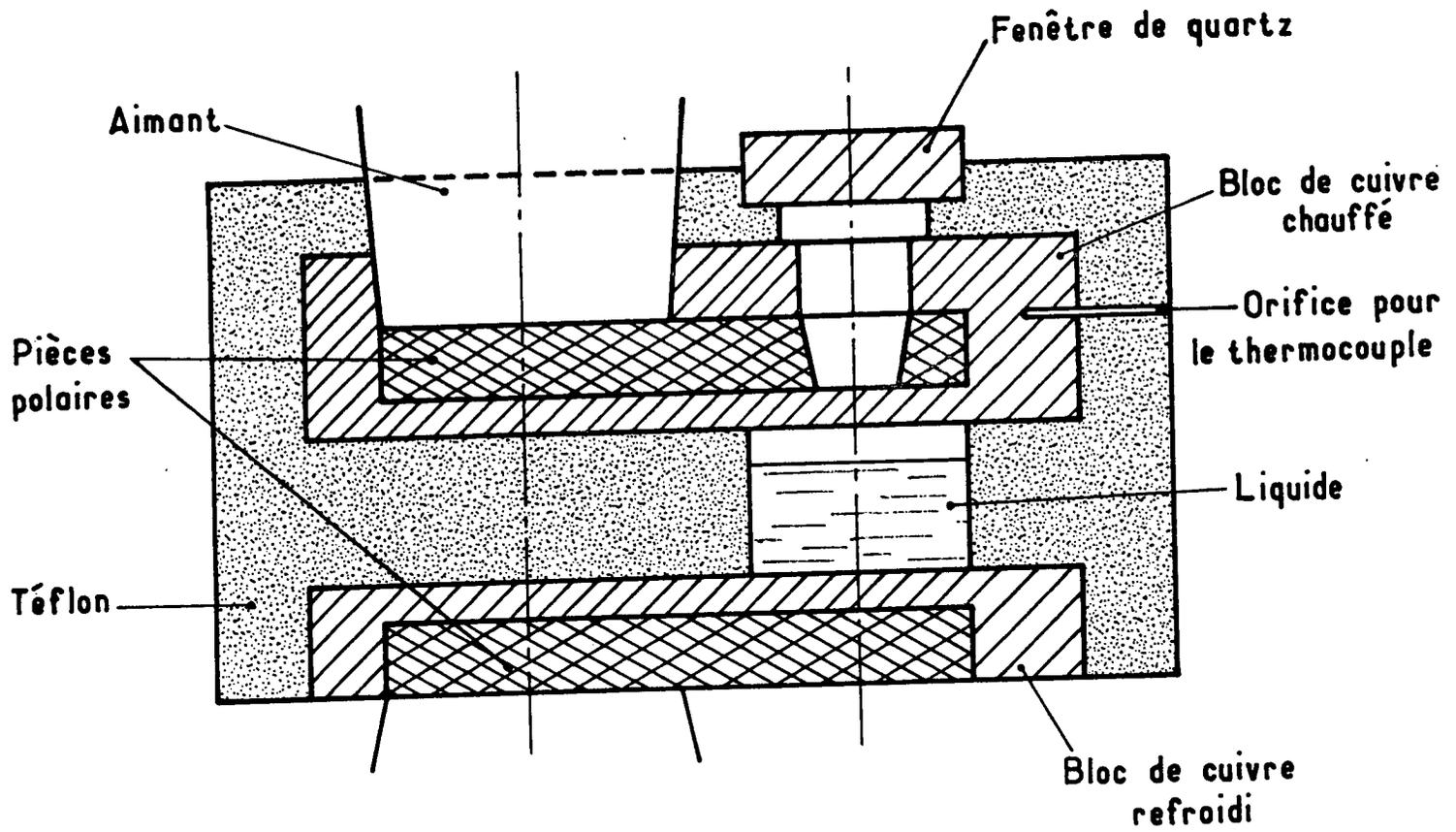


Fig. 12



1cm
|

Fig . 13

Le bloc de cuivre inférieur est refroidi par une circulation d'eau. Le gradient thermique à l'intérieur du liquide est de l'ordre de $3^{\circ}/\text{mm}$. Les pièces polaires sont incrustées dans chacun des ces deux blocs. La qualité de la tache réfléchie obtenue est comparable à celle que l'on obtient avec le four précédent.

CHAPITRE VI

.....

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA SURFACE LIBRE DE DIVERS CRISTAUX LIQUIDES

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur la surface libre de deux nématiques, le P.A.A. et le M.B.B.A.

Nous avons vu au chapitre II qu'il est nécessaire de connaître l'orientation des molécules à la surface libre pour interpréter complètement les résultats expérimentaux : lorsque l'orientation en volume (imposée par un champ magnétique par exemple) contrarie l'orientation imposée par la surface il se crée une distorsion de l'orientation qui modifie le spectre des fluctuations de surface. Nous avons pu effectivement déterminer l'orientation des molécules à la surface libre en étudiant son pouvoir réflecteur en lumière polarisée.

L'étude de la diffusion de surface du M.B.B.A. s'est révélée beaucoup plus intéressante que celle du P.A.A. pour plusieurs raisons :

- le régime d'amortissement des ondes de surface est favorable pour le M.B.B.A. ($\gamma \sim 1$). On peut déduire des spectres expérimentaux tous les paramètres, tension superficielle σ et 3 viscosités. Pour le P.A.A. en revanche, l'amortissement étant beaucoup plus faible, on ne peut mesurer que σ et deux viscosités.
- l'évolution chimique du M.B.B.A. est beaucoup plus lente que celle du P.A.A.
- le M.B.B.A. est nématique à des températures voisines de la température ambiante, ce qui permet de l'étudier dans toutes les géométries : champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la surface. Ceci n'a pas été possible pour le P.A.A.

Enfin nous présentons quelques résultats obtenus avec un cholestérique le C.E.E.E.C. Les résultats sont nettement moins intéressants que ceux sur les nématiques, car le spécimen étudié n'était pas orienté.

I - Surface libre du methoxy-benzilidène butyl aniline (M.B.B.A.)

1) Origine, pureté, évolution des échantillons étudiés

Le M.B.B.A. est nématique dans le domaine de température appro-

ximatif 22° - 46°C lorsqu'il est pur. La température de transition nématique-isotrope t_c dépend énormément de la pureté du produit, elle peut descendre jusqu'à 35° pour un produit pur au départ qui s'est dégradé à l'air et à la lumière. On attribue généralement cette dégradation à deux processus : l'hydrolyse qui rompt la liaison =C=N- entre les deux noyaux benzéniques, et la polymérisation. Nous avons utilisé des produits de provenances différentes :

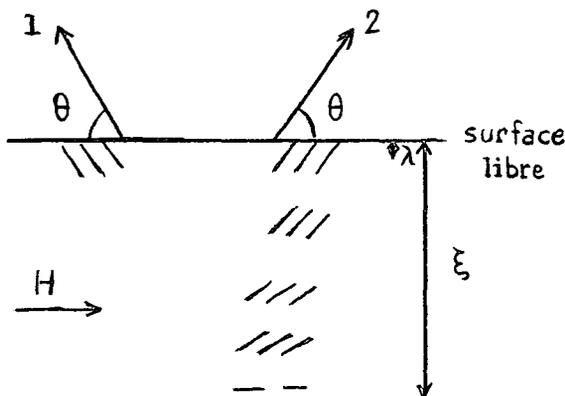
- du M.B.B.A. Varilight (VL 1047 N) qui est du M.B.B.A. standard (contenant un certain pourcentage d'impuretés) pour lequel $t_c=42^\circ\text{C}$; il est plus stable que le produit pur.
- divers échantillons du M.B.B.A. pur (t_c de l'ordre de 46°C), qui nous ont été aimablement donnés par M. Kelker (Hoescht), par M. Viovy (E.N.S. St Cloud) et par M. Rondelez (Radiotechnique).

2) Détermination de l'orientation des molécules à la surface libre à partir des mesures de coefficients de réflexion

Les mesures de coefficients de réflexion permettent de déterminer l'orientation des molécules au voisinage de la surface dans la phase nématique.

Supposons qu'en l'absence de champ magnétique l'angle des molécules vis à vis de la surface soit imposé. Si on place le liquide dans un champ magnétique horizontal \vec{H} , la configuration d'équilibre est celle qui minimise l'énergie libre (équation 1-2) compte tenu des conditions aux limites. Les axes moléculaires se placent dans le plan vertical contenant \vec{H} , en faisant avec le plan horizontal un angle θ à la surface et 0 en profondeur. Il y a deux directions préférentielles d'alignement à la surface symétriques par rapport à la normale, si $\theta \neq 0$ ou $\pi/2$ (directions 1 et 2 du schéma), qui peuvent être considérées comme équiprobables à l'échelle macroscopique. Si $\theta \neq 0$ il se produit une distorsion de la structure nématique sur une épaisseur $\xi \approx \sqrt{K/\chi_a}/H$ (équation 1-4 ; voir schéma).

La longueur d'onde optique λ est très faible devant ξ et seule l'orientation à la surface interviendra pour les propriétés de réflexion. Le fait d'avoir deux orientations différentes (1 et 2) sera sans conséquence en incidence normale.



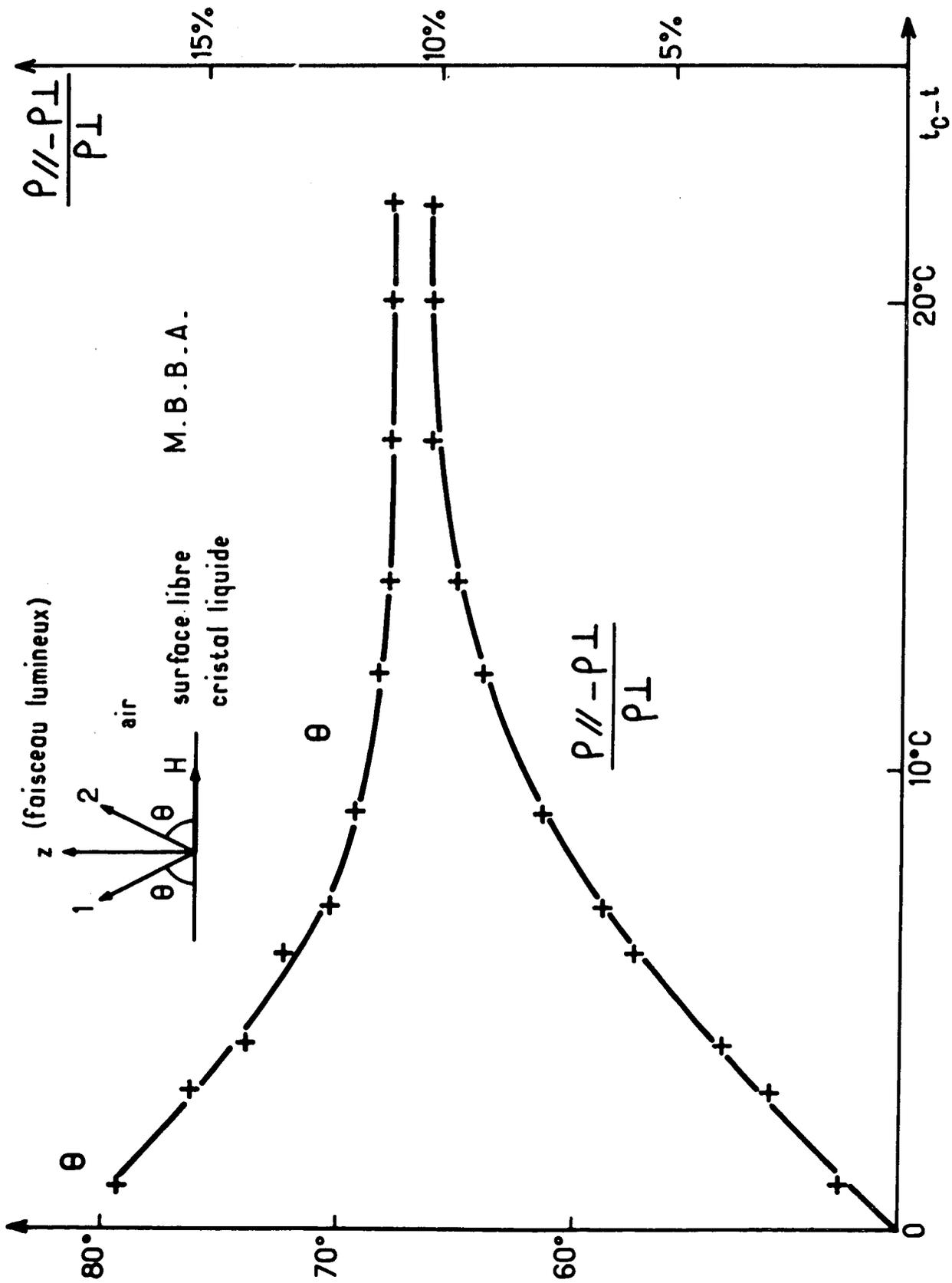


Fig - 14

Nous avons vu au chapitre IV § 5 (eq. 4-28) que le coefficient de réflexion pour l'intensité était $\rho = (n-1)/(n+1)^2$ où $n=n_0$ si le champ électrique incident \vec{E} est perpendiculaire à \vec{H} et $n = n_0 \sqrt{(1 + \text{tg}^2 \theta)(\text{tg}^2 \theta + n_0^2 / n_e^2)}$ si \vec{E} est parallèle à \vec{H} .

Les mesures de coefficients de réflexion ont été effectuées avec le montage prévu pour l'étude de la diffusion en remplaçant le photomultiplicateur par une cellule photoélectrique (Spectra-Physics) recevant le faisceau réfléchi par la surface. Nous avons utilisé un champ magnétique de 2500 Gauss ($\xi \sim 4\mu$) et nous avons modifié la polarisation du faisceau incident \vec{E} initialement perpendiculaire à \vec{H} en utilisant une lampe demi-onde convenablement orientée. Nous avons mesuré les intensités réfléchies pour un angle d'incidence de 3° et une polarisation parallèle ($\rho_{//}$) ou perpendiculaire (ρ_{\perp}) à \vec{H} . Les résultats obtenus ont été portés dans la table I en fonction de $t - t_c$, ainsi que sur la figure 14. On a calculé θ à partir des valeurs de l'indice de réfraction données dans la référence (55).

Table I

$t_c - t$	$(\rho_{//} - \rho_{\perp})/\rho_{\perp}$	θ
22	0.102	68°
17	0.102	68°
14	0.096	68°
12	0.090	68°5
9	0.077	69°5
7	0.064	70°5
6	0.0515	72°5
4	0.0385	74°
3	0.0256	76°5
1	0.0130	79°5

On constate que les molécules de M.B.B.A. sont presque verticales à la surface libre. Elles font un angle de l'ordre de 15° avec la normale qui varie avec la température.

L'erreur sur $(\rho_{//} - \rho_{\perp})/\rho_{\perp}$ est estimée à environ 10% à température ordinaire, elle augmente (l'anisotropie mesurée diminuant) jusqu'à environ 30% au voisinage de t_c . En supposant les indices parfaitement connus, on en déduit que l'erreur sur θ est environ de 4° à température ambiante et augmente jusqu'à environ 6° au voisinage de t_c .

Remarques

1) L'anisotropie du coefficient de réflexion est faible pour le M.B.B.A., elle est de 10% environ. L'anisotropie optique de la fenêtre supérieure de la cellule (créée par les tensions dans le verre produites par le scellement) est du même ordre de grandeur que l'anisotropie de réflectivité du liquide. Pour éliminer cette difficulté nous avons du prendre des cellules ouvertes avec un couvercle amovible (non scellé) ou bien collé à l'araldite en prenant soin de ne pas introduire de tensions dans le verre.

2) Nous avons fait des mesures avec les deux types d'échantillons dont nous disposons. Nous avons constaté que l'anisotropie du coefficient de réflexion évolue au cours du temps: elle reste constante pendant un temps t puis tombe progressivement à 0. Le temps t est de 1 à 2 jours pour le M.B.B.A. Varilight et de quelques minutes seulement pour le M.B.B.A. très pur. Les mesures ont donc été faites essentiellement avec le premier produit après avoir vérifié que pour un même écart de température $t - t_c$ les valeurs mesurées étaient identiques pour tous les produits.

3) Nous avons vérifié que tous les résultats obtenus concernant le pouvoir réflecteur ne variaient pas lorsqu'on diminuait le champ magnétique par un facteur deux.

4) Signalons qu'il est possible de faire à température de la pièce une mesure absolue du coefficient de réflexion sur un échantillon dans une cellule sans fenêtre. On obtient alors à partir de ρ_{\perp} la valeur de l'indice ordinaire avec une précision de l'ordre de 1%. Nous avons trouvé $n_0 = 1.54 \pm 0.02$, en bon accord avec les mesures existantes (55). Nous avons constaté que la valeur de ρ_{\perp} restait constante (à l'incertitude de mesure près) dans le domaine de température $1^{\circ} < t - t_c < 22^{\circ}$; n_0 reste donc égal à la valeur ci-dessus, ce qui compte tenu de notre erreur de mesure est encore compatible avec les mesures plus précises de la référence 55.

3) Analyse spectrale de la lumière diffusée

a) Mesures de tension superficielle et de viscosité en présence d'un champ magnétique.

Pour le M.B.B.A. le régime d'amortissement des ondes de surface se situe dans la zone $y \sim 1$ où les spectres expérimentaux sont les plus riches en informations. On peut déduire du spectre de la lumière diffusée les quatre paramètres σ , η_1 , η_2 et η_3 . Nous avons pu mettre en évidence une anisotropie marquée des spectres en champ horizontal : il apparait une différence tout à fait significative entre les cas où \vec{H} est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde des fluctuations étudiées. Ainsi les figures 15 et 16 montrent l'aspect de spectres expérimentaux correspondant respectivement à $\vec{q} // \vec{H}$ et $\vec{q} \perp \vec{H}$ pour un vecteur d'onde $q = 263 \text{cm}^{-1}$

et un champ magnétique horizontal $H = 3000\text{g}$ et $t_c - t = 3^\circ$. On note une anisotropie marquée. Par contre, nous n'avons observé expérimentalement aucune différence entre les spectres enregistrés en champ vertical ou en champ horizontal $\vec{q} // \vec{H}$. (fig. 17 et 15)

Nous avons vu au paragraphe précédent que les molécules de ce liquide sont presque verticales à la surface. En présence d'un champ magnétique horizontal il existera donc une région distordue d'épaisseur ξ . D'après les résultats théoriques on s'attend à ce qu'elle n'affecte pas la forme spectrale car dans nos expériences $q\xi < 0,1$: tout se passe en champ horizontal comme si les molécules étaient horizontales à la surface (cf. chapitre II).

Toujours dans cette hypothèse $q\xi < 0,1$ on a montré que le spectre obtenu en champ magnétique vertical est identique au spectre obtenu en champ horizontal pour $\vec{q} // \vec{H}$. Ceci correspond bien à ce que nous observons expérimentalement.

Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude d'une zone de température voisine de la température de transition t_c nématique-isotrope. Nous présentons les résultats obtenus dans la zone de température $-10^\circ < t - t_c < 7^\circ$. A plus basse température la précision des mesures devient plus mauvaise car le régime d'évolution des ondes de surface devient très amorti, la viscosité augmentant, et les spectres expérimentaux n'ont plus de maximum distinct de la fréquence 0. Ceci ne permet plus la détermination précise de deux paramètres (cf Chapitre II § IV).

Nous avons été conduit à adopter le mode de dépouillement suivant : un calcul programmé sur ordinateur permet de minimiser l'écart quadratique moyen entre spectre théorique et spectre expérimental, en procédant par itération à partir de certaines valeurs initiales des paramètres. On a dépouillé tout d'abord les spectres en champ horizontal $H \perp q$ avec pour spectre théorique $P_2(\omega)$ (eq. 2-33) d'où l'on déduit σ et η_2 . On utilise cette valeur de σ pour interpréter les spectres en champ horizontal $\vec{H} // \vec{q}$ et en champ vertical, avec pour spectre théorique $P_1(\omega)$ (eq. 2-32) et on en déduit η_1 et A. Puis on dépouille ces spectres avec pour valeurs initiales des trois paramètres σ , η_1 et A les valeurs ainsi obtenues.

Dans le domaine de vecteurs d'onde utilisé l'élargissement instrumental est négligeable, et nous n'en avons pas tenu compte.

La précision obtenue sur A est alors de 10%, sur η_1 , η_2 et σ de 6%.

Nous renonçons en fait à déduire trois paramètres des spectres $P_1(\omega)$ parce que la forme du spectre est trop peu sensible à la valeur de A et il ne serait pas possible de déterminer A dans ces conditions à mieux de 100% près, η_1 à mieux de 15% près et σ à mieux que 20% près. La dernière étape dans le dépouillement que nous effectuons (minimisation de l'écart quadratique en fonction de trois paramètres) est en fait un petit raffinement qui ne modifie guère les valeurs initiales des trois paramètres. Les courbes en traits pleins représentées sur les figure 15 et 16 sont les courbes théoriques obtenues par ce procédé. La première courbe ($\vec{q} // \vec{H}$) correspond à :

$$y_1 = 1,432 \quad \tau_1 = 4,609 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad A = 4,26$$

soit ^{★)}

$$\eta_1 = 0,163 \text{ p} \quad \text{et} \quad \sigma = 38,53 \text{ dynes/cm}$$

Nous avons représenté sur la même figure en pointillé la courbe théorique la plus voisine de la courbe expérimentale correspondant à $A=0$. On constate que l'accord est moins bon qu'avec la courbe en traits pleins ; l'écart quadratique moyen est en effet trois fois supérieur pour le spectre en pointillé il correspond à :

$$y'_1 = 0,723 \quad \tau'_1 = 3,477 \cdot 10^{-5} \text{ s} \quad A' = 0$$

soit :

$$\eta'_1 = 0,216 \text{ p} \quad \text{et} \quad \sigma' = 34,19 \text{ dynes/cm}$$

On constate que σ' est très différent de σ , ce qui montre l'importance qu'il y a à connaître la forme spectrale théorique correcte.

La courbe expérimentale $\vec{q} \perp \vec{H}$ correspond à :

$$y_2 = 0,5912 \quad \tau_2 = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

soit

$$\eta_2 = 0,252 \text{ p} \quad \sigma = 38,03 \text{ dynes/cm}$$

La figure 17 montre l'aspect d'un spectre expérimental pour le même vecteur d'onde, la même température, pris en champ vertical. On note la ressemblance avec la courbe de la figure 15. Les courbes théoriques correspondent en effet à des valeurs des paramètres très voisines :

★) La valeur de la densité a été déterminée indépendamment pour les deux produits utilisés en fonction de la température avec un picnomètre (à 1% près.)

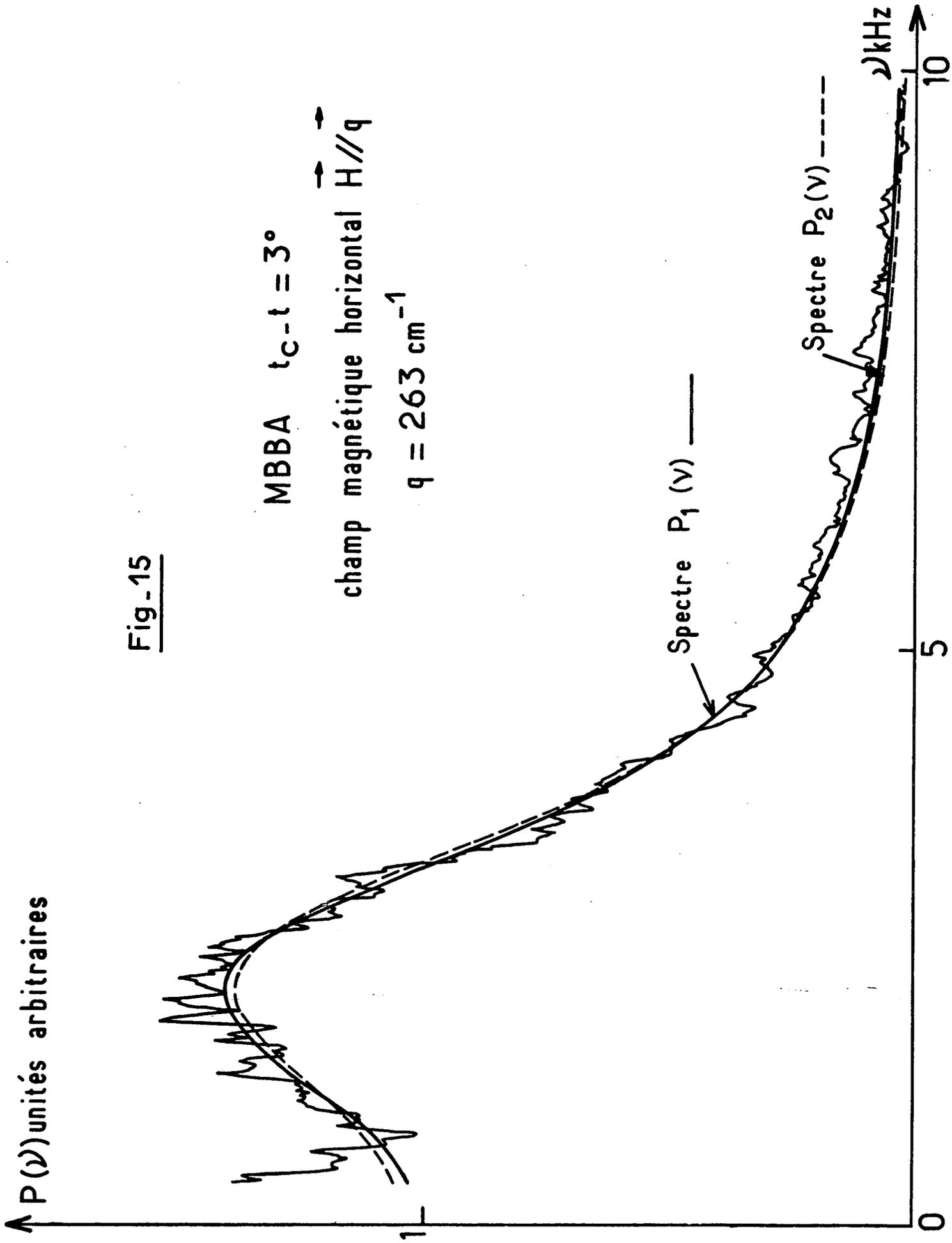


Fig. 15

MBBA $t_c - t = 3^\circ$

champ magnétique horizontal $H // q$

$q = 263 \text{ cm}^{-1}$

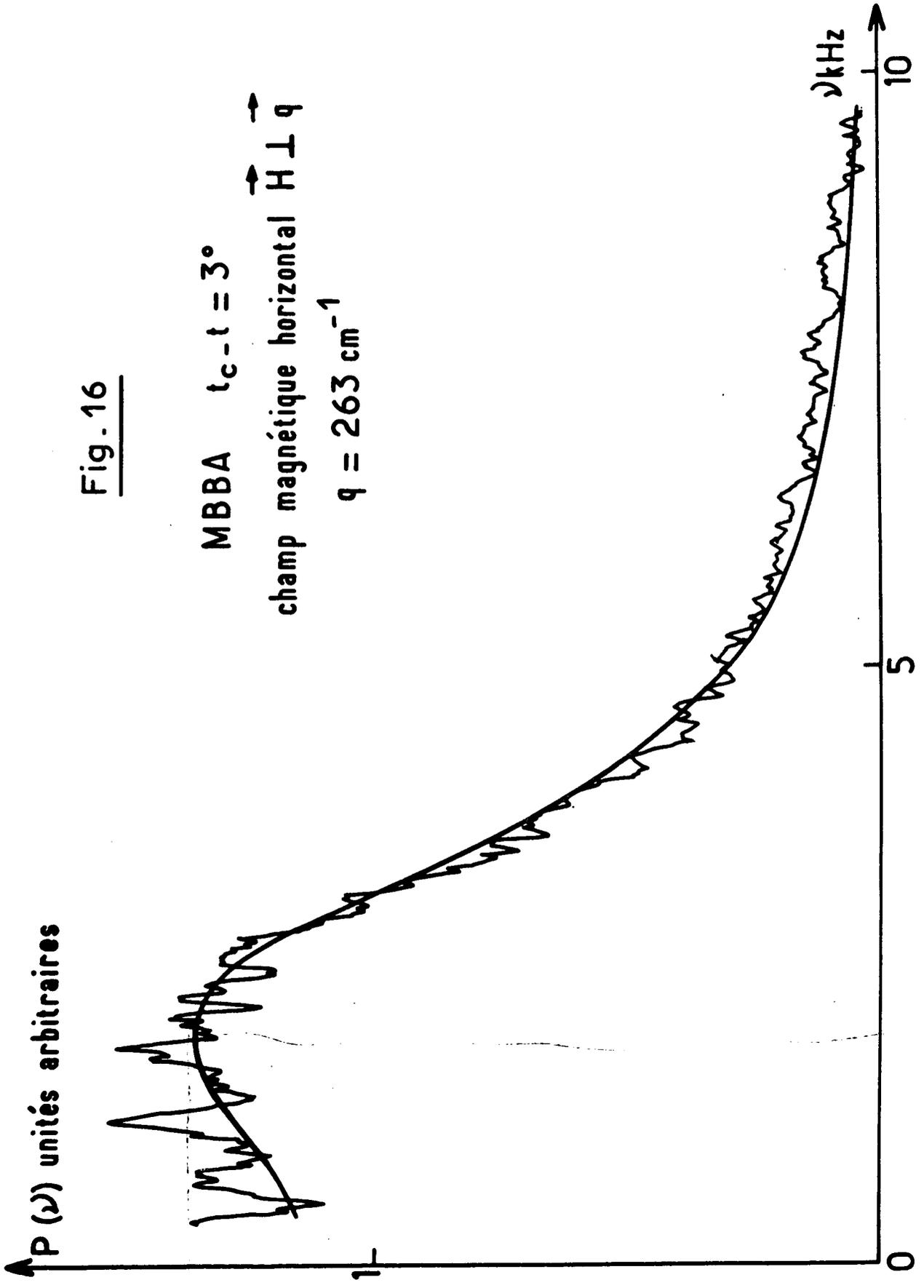


Fig. 16

MBBA $t_c - t = 3^\circ$
 champ magnétique horizontal $H \perp q$
 $q = 263 \text{ cm}^{-1}$

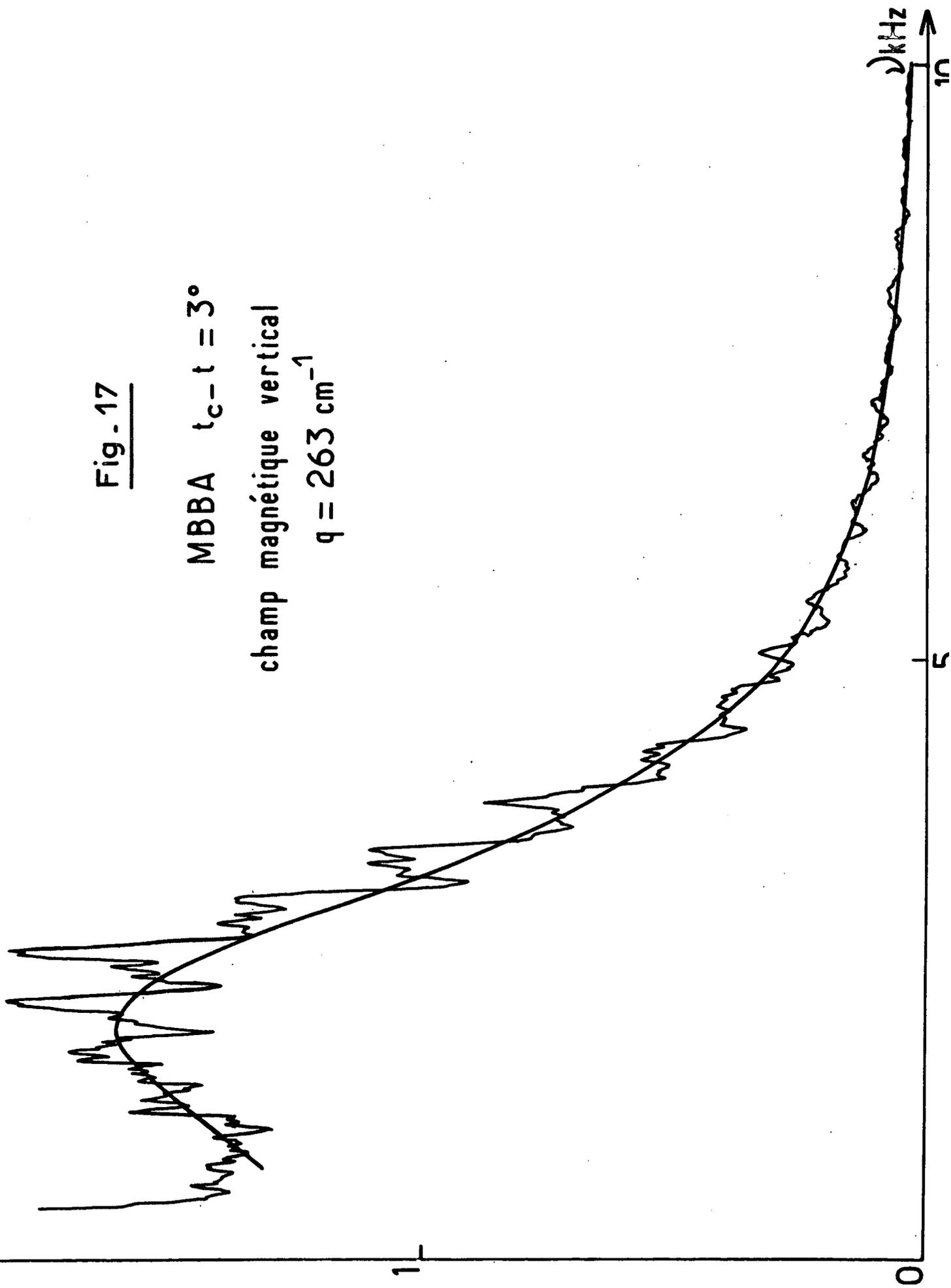
$P(\nu)$ unités arbitraires

Fig. 17

MBBA $t_c - t = 3^\circ$

champ magnétique vertical

$q = 263 \text{ cm}^{-1}$



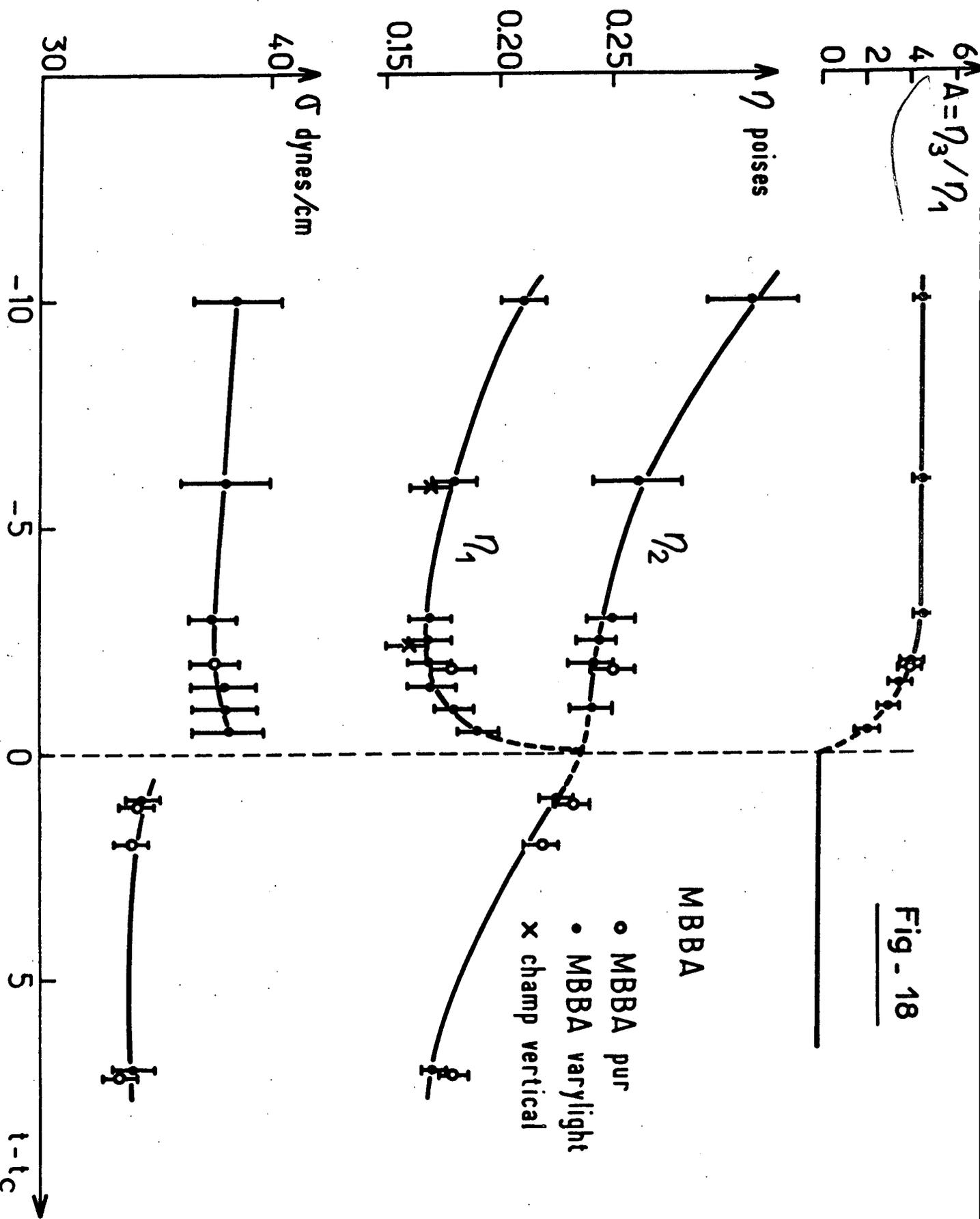
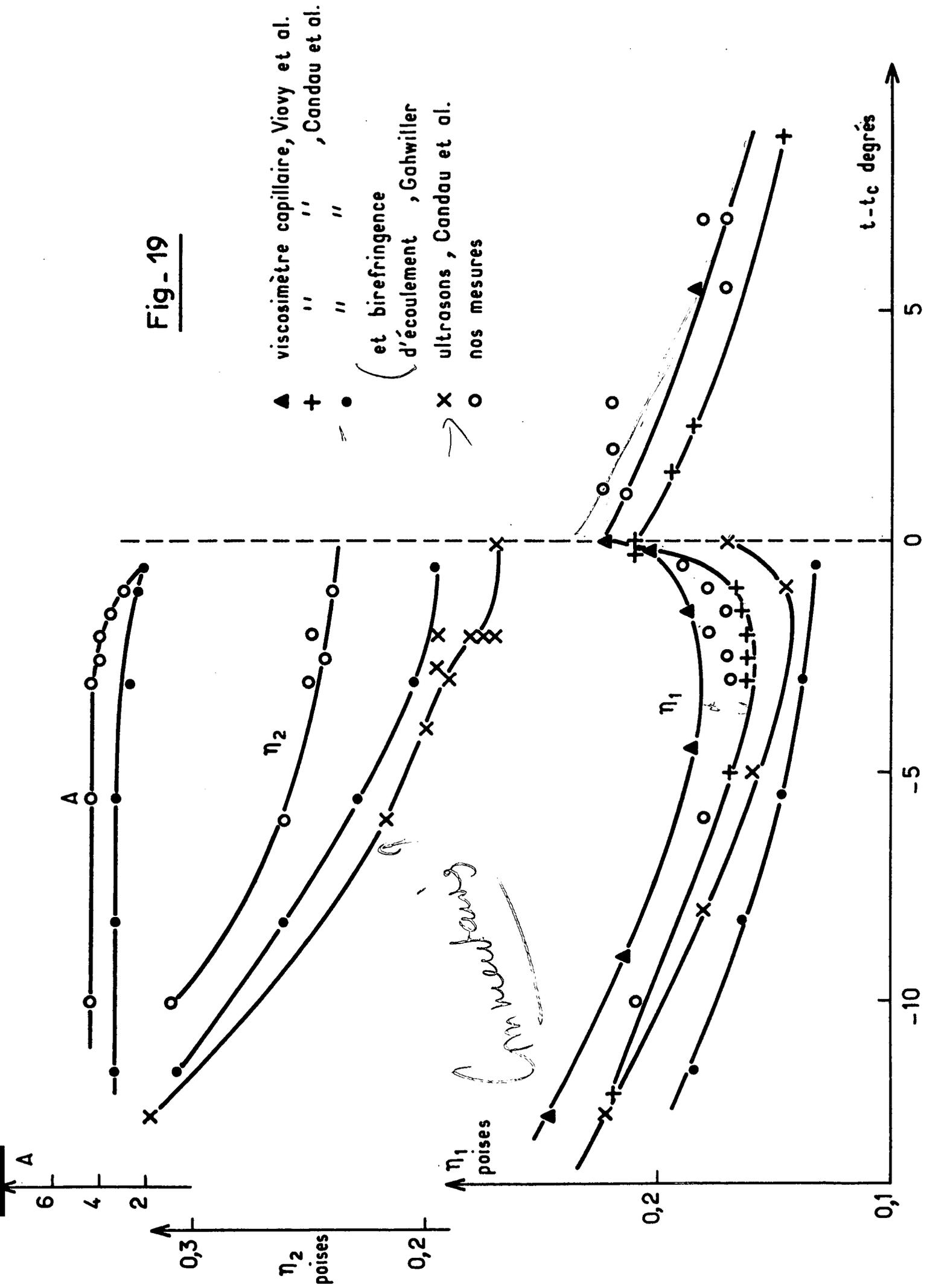


Fig - 18

Fig- 19



	γ_1	$\tau_1 \times 10^5 \text{s}$	A	η_1 (poises)	σ (dynes/cm)
champ vertical	1,445	4,690	5,13	0,161	37,73
champ horizontal	1,432	4,609	4,26	0,163	38,53

Pour chaque température, nous avons enregistré un certain nombre de ces spectres (de 10 à 20) correspondant à des vecteurs d'onde $138 < q < 509 \text{cm}^{-1}$. Après avoir moyenné les résultats relatifs à σ , η_2 , η_1 et A, nous les avons représentés sur la figure 18 avec leur barre d'erreur en fonction de la température.

L'identité des spectres expérimentaux enregistrés en champ horizontal pour \vec{q} parallèle à \vec{H} et en champ vertical (à l'incertitude de mesure près) peut être considérée comme une confirmation de l'isotropie de la tension superficielle ^{★★}. En champ vertical les projections horizontales de l'orientation moyenne des molécules \vec{n}_0 au voisinage de la surface libre ont une orientation quelconque, tandis qu'en champ horizontal elles sont parallèles au champ. Dans le deuxième cas σ représente une énergie par unité de surface relative à une déformation de la surface de vecteur d'onde \vec{q} parallèle à \vec{n}_0 : $\sigma = \sigma_{//}$. Dans le premier cas σ est une tension superficielle moyenne $\sigma = (\sigma_{//} + \sigma_{\perp})/2$, σ_{\perp} désignant la valeur de σ relative à une déformation de vecteur d'onde \vec{q} perpendiculaire à \vec{H}_0 .

On a cherché par ailleurs une confirmation de l'absence d'influence de la zone distordue sur le spectre en faisant varier son épaisseur ξ avec le champ magnétique. Dans l'intervalle $1000 < H < 3500$ Gauss ($15\mu < \xi < 4\mu$), on n'a observé aucune modification des spectres expérimentaux.

Nos mesures de $\eta_1(t)$ concordent avec les mesures réalisées par d'autres expérimentateurs avec un viscosimètre à capillaire ^{(12)(52) *}

*) La viscosité mesurée de cette manière est $\frac{\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3}{2}$ très voisine de η_1 car $\gamma_2 / \gamma_1 \approx -1$ ⁽³³⁾. Rappelons que $\eta_1 = (\alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2 / \gamma_1) / 2$

★★) Rappelons que dans le chapitre II § II, nous avons évalué l'ordre de grandeur des termes d'énergie élastique et magnétique qui donnent une contribution anisotrope $\Delta\sigma$ à la tension superficielle, et que nous avons vu que cette contribution était négligeable :

$$\Delta\sigma / \sigma < 10^{-4}$$

En revanche les mesures de $\eta_2(t)$ et $\eta_1(t)$ par absorption ultrasonore ⁽¹²⁾ présentent un petit désaccord avec les notres, de l'ordre de 20% dans la phase isotrope, et variant dans la phase nématique de 3% à 20% lorsque $t - t_c$ varie de -10° à 0. Etant donné que nous étudions le liquide dans un domaine de basses fréquences ($\nu < 20$ KHz) il ne semble pas déraisonnable d'attribuer cet écart à un phénomène de relaxation prenant place à une fréquence intermédiaire entre 20KHz et les fréquences ultrasoniques.

Enfin, très récemment, il a été mis au point un procédé de détermination des cinq coefficients de viscosité de Leslie combinant les mesures de biréfringence et de vitesse d'écoulement dans un champ magnétique ⁽³³⁾. Les viscosités ainsi mesurées sont systématiquement plus petites que celle que nous obtenons. Mais, compte tenu des barres d'erreur, les résultats obtenus par cette méthode sont compatibles avec les notres.

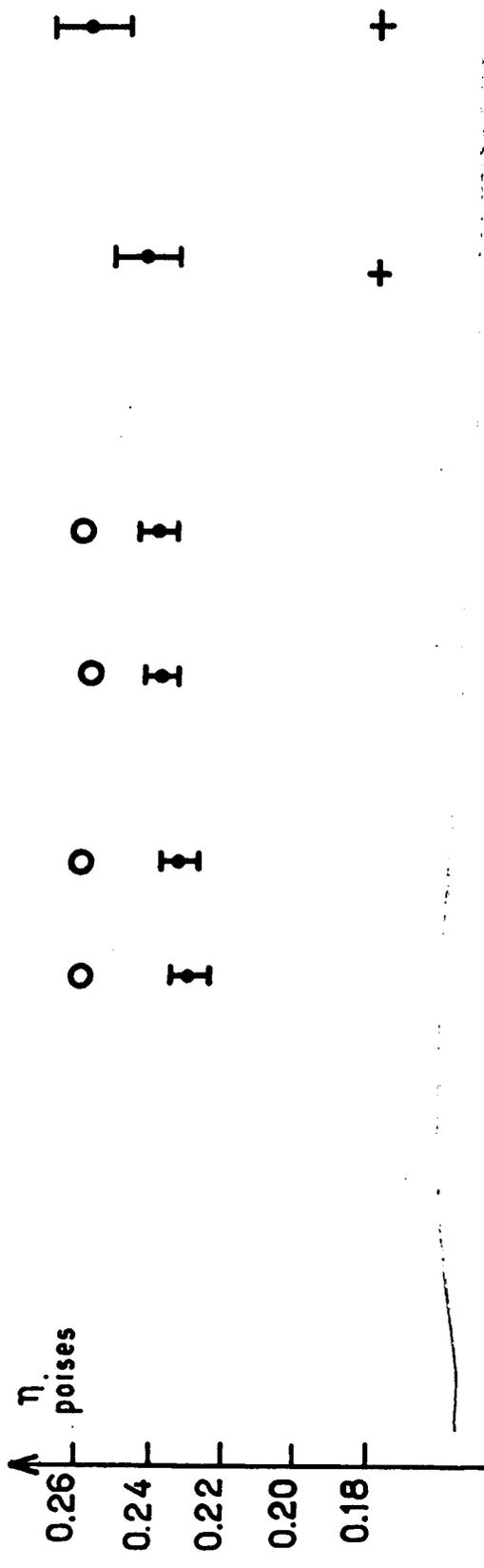
Nous avons rassemblé ces divers résultats expérimentaux en vue de permettre leur comparaison sur la figure 19.

Remarques

- 1) Nous avons constaté que quelquesoit la valeur de t_c les résultats obtenus étaient identiques à condition de se placer à des valeurs de $t - t_c$ égales pour tous nos échantillons : sous vide ou non, neufs ou datant de plusieurs mois. Nous avons uniquement noté une différence de viscosité entre le M.B.B.A. pur et le produit Varilight ne dépassant par l'incertitude de mesure dans la phase nématique (6%) mais semblant se confirmer dans la phase isotrope où cette incertitude est plus faible (3%).
- 2) Nous avons contrôlé, à l'aide d'un microscope polarisant, l'orientation de nos échantillons qui est très bonne dans un champ magnétique de 1000 Gauss (à température de la pièce). En particulier on n'observe aucune ligne de disclinaison dans le liquide ⁽⁴⁾.
- 3) Nous avons d'autre part testé l'influence de la puissance laser sur les spectres expérimentaux en la diminuant jusqu'à 1/100è de sa valeur. Nous n'avons noté aucune modification du spectre due à un éventuel échauffement du liquide.

b) Mesures en champ magnétique nul

En champ nul, l'ordre nématique ne subsiste que dans des domaines de dimensions de l'ordre de $0,1\mu$ c'est-à-dire très petits devant la distance caractéristique d'évolution des fluctuations ($1/q \sim 30 \mu$). Du point de vue hydrodynamique, tout se passe comme si l'orientation était entièrement aléatoire en volume. Les molécules à la surface libre étant presque verticales, il y a une zone distordue au voisinage de la surface libre



MBBA

Champ nul

$t - t_c = 2^\circ$

- η_v, σ pour $\xi = 0$
- η_v, σ $\xi = 70 \mu$
- + η_1, σ $\xi \gg q^{-1}$

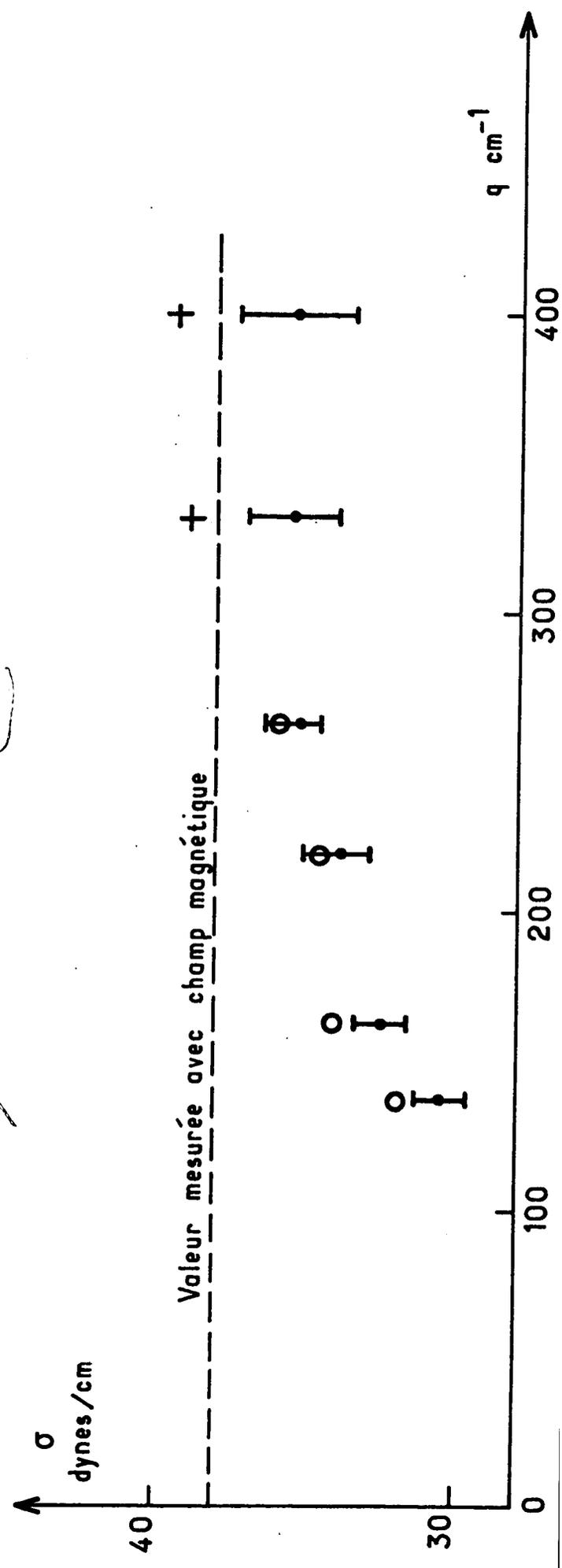
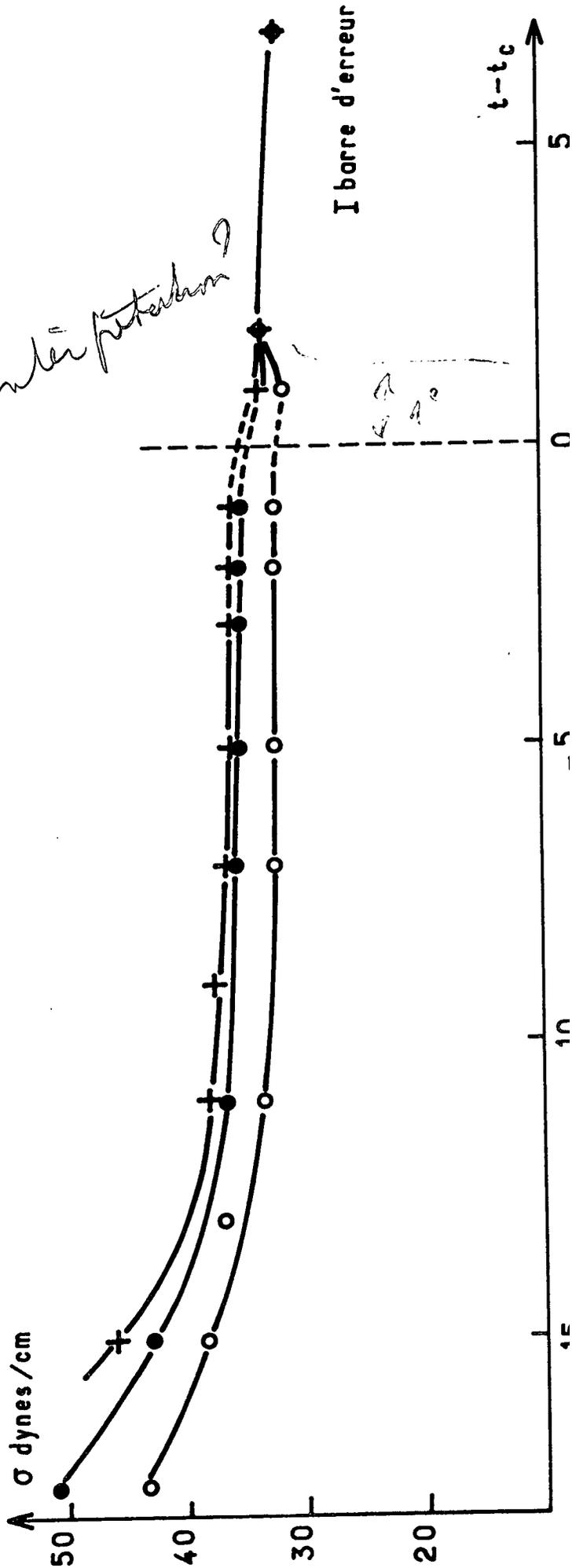
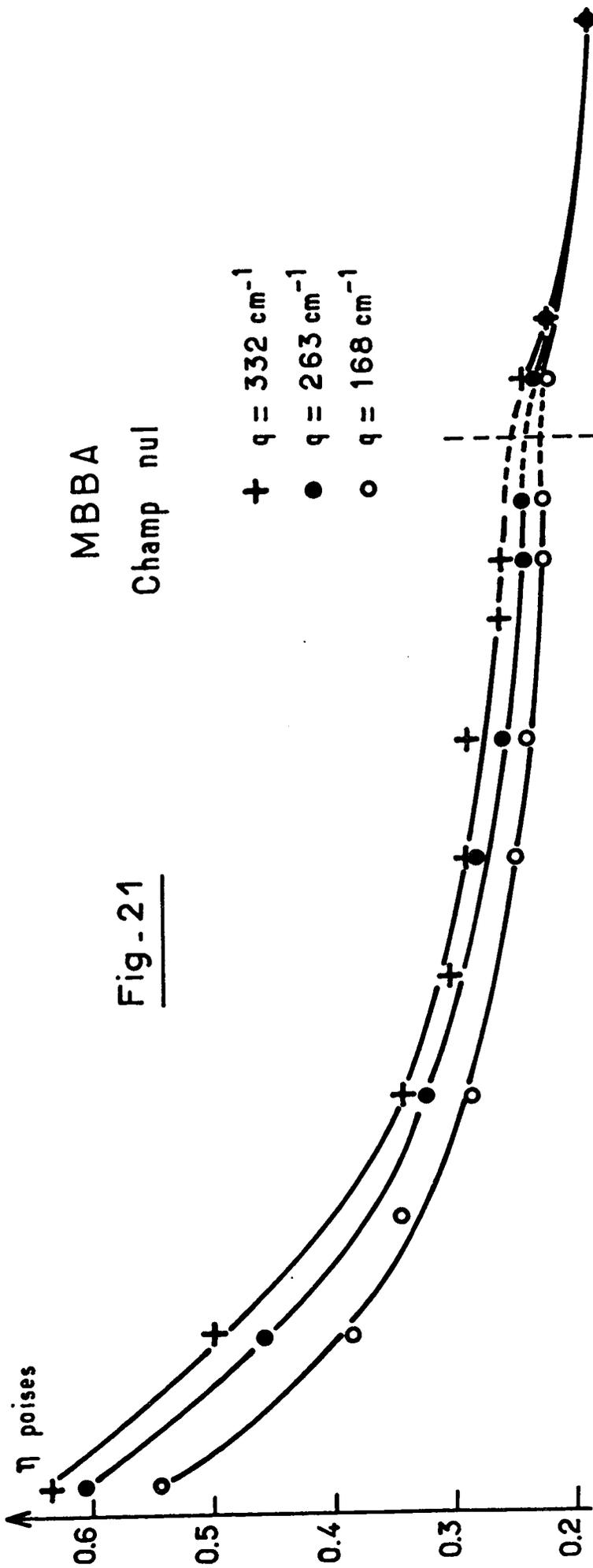


Fig. 20

MBBA

Champ nul

Fig - 21



d'épaisseur inconnue ξ_S . D'après les calculs théoriques développés au chapitre II § VI on s'attend à ce que dans le cas $q \xi_S \ll 1$ le spectre des fluctuations soit celui d'un liquide ordinaire de viscosité :

$$\eta_V = \eta_2 + \frac{2}{3}(\eta_1 - \eta_2) + \frac{\eta_3}{15} \quad (6-1)$$

(spectre $P_2(\omega)$, equation 2-33).

Au premier ordre en $q \xi_S$ on s'attend à ce que le liquide se comporte comme s'il était recouvert d'un film de viscosité :

$$\eta_S = \left[\frac{4}{3}(\eta_1 - \eta_2) + \frac{11}{15} \eta_3 \right] \xi_S \quad (6-2)$$

si l'on fait l'approximation molécules verticales à la surface.

Nous avons fait des mesures dans le domaine de température $-17^\circ \leq t - t_c \leq 7^\circ$ sur du M.B.B.A. pur. Nous avons tout d'abord dépouillé les spectres en prenant pour spectre théorique $P_2(\omega)$ (équation 2-33), c'est-à-dire en supposant $q \xi_S \ll 1$. Les résultats concernant la tension superficielle et la viscosité sont portés sur les figures 20 et 21 . La figure 20 représente les résultats obtenus à la température $t_c - t = 2^\circ$, pour des vecteurs d'onde q tels que $137 < q < 400 \text{ cm}^{-1}$. La figure 21 représente les variations des grandeurs mesurées en fonction de la température pour les trois vecteurs d'onde $q = 168 \text{ cm}^{-1}$, $q = 263 \text{ cm}^{-1}$ et $q = 332 \text{ cm}^{-1}$.

On constate que les grandeurs mesurées dépendent de q , que cet effet subsiste dans la phase isotrope jusqu'à 1° environ au dessus de la transition et que les grandeurs mesurées semblent atteindre un palier vers $q \geq 300 \text{ cm}^{-1}$.

Le fait de trouver une viscosité variable avec q suggère en premier lieu un effet de zone distordue au voisinage de la surface libre. En effet, la profondeur de pénétration des ondes de surface change avec q et si l'épaisseur de la zone distordue est comparable à $1/q$, la viscosité mesurée, qui dépend de l'orientation dans la zone étudiée, va également varier avec q . Cette viscosité, égale à η_V si $q \ll 1/\xi$, doit tendre vers η_1 si $q \gg 1/\xi$, car alors tout se passe comme si les molécules étaient verticales en volume comme en surface. De même A doit varier de 0 à η_3/η_2 . Pour $t_c - t = 2^\circ$, d'après les mesures en champ non nul :

$$\eta_2 = 0,25 \text{ p} \quad \eta_1 = 0,18 \text{ p} \quad \eta_3/\eta_1 = 4$$

en utilisant les expressions (6-1) et (6-2) on en déduit :

$$\eta_V = 0,26 \text{ p} \quad \eta_S / \xi_S = 0,44 \text{ p}$$

Nous avons alors dépouillé les spectres obtenus en champ nul correspondant à $t_c - t = 2^\circ$ et $q < 300 \text{ cm}^{-1}$ en prenant pour spectre celui d'un liquide ordinaire recouvert d'un film visqueux. Nous avons alors ajusté ξ_s de manière à ce que la viscosité du liquide soit $\eta_v = 0,26 \text{ p}$. Ceci nous a conduit à prendre $\xi_s \sim 70\mu$ ($\pm 20\mu$), soit $q\xi_s \sim 1,8$ pour le vecteur d'onde $q = 263 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de η et σ ainsi obtenues sont portées sur la figure 21.

Cette méthode de dépouillement n'est pas très rigoureuse car même les spectres considérés, correspondant aux plus faibles valeurs de q , fournissent une valeur de $q\xi_s$ de l'ordre de 1, et le calcul de l'appendice donne un spectre théorique qui est le développement limité à l'ordre 1 en $q\xi_s$ du spectre réel. Cependant, on peut dire que la correction apportée à l'ordre 1 seulement, va dans le bon sens, car η ne varie plus avec q et la variation de σ est plus faible que sans correction.

Pour $q > 300 \text{ cm}^{-1}$, $q\xi_s$ devient nettement supérieur à 1. On a alors tenté de dépouiller les spectres expérimentaux avec pour spectre théorique le spectre d'un nématique en champ vertical. Les valeurs de η et σ correspondantes ont été portées sur la figure 21. La viscosité obtenue est égale à η_1 et la tension superficielle à la même valeur qu'en présence de champ magnétique. Cette interprétation semble donc assez plausible.

On en conclut que le dépouillement rigoureux de ces spectres n'est pas possible actuellement, mais que l'ordre de grandeur 70μ trouvé pour ξ_s rend qualitativement assez bien compte des résultats observés.

Il est tout à fait remarquable de trouver une portée aussi grande pour l'effet d'orientation en profondeur causé par la présence de la surface libre. Pour un liquide usuel on admet généralement que l'épaisseur de la zone orientée par la surface ne dépasse pas 2 à 3 distances moléculaires. On constate également que l'effet mis en évidence subsiste dans la phase isotrope au voisinage de t_c (cf figure 20). En fait ξ_s doit alors devenir une fonction rapidement décroissante de l'écart $t - t_c$. La précision de notre détermination de ξ_s ne nous permet malheureusement pas de donner l'allure de cette variation.

c) Analyse spectrale de la lumière diffusée à basse fréquence

Nous avons vu au chapitre IV § V, qu'il existe une certaine quantité de lumière diffusée par la surface due aux fluctuations du coefficient de réflexion. Ces fluctuations peuvent provenir de deux effets :

- fluctuations de l'angle θ des molécules avec la normale à la surface ; l'intensité diffusée est typiquement 10^{-7} fois plus faible que l'intensité diffusée par les rugosités de surface (intensités intégrées sur tout le spectre de fréquence). La lumière diffusée a une polarisation toujours parallèle au champ magnétique.

• fluctuations d'orientation des projections des molécules dans le plan de la surface (fluctuations laissant θ constant). L'intensité diffusée est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5}$ fois plus faible que l'intensité diffusée par les rides. Lorsque le champ incident est parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique, le champ diffusé est perpendiculaire au champ incident.

L'évolution temporelle de ces deux types de fluctuations fait intervenir les fréquences caractéristiques d'évolution de l'orientation des molécules qui sont de l'ordre de $\omega_1 \sim (Kq^2 + \chi_a H^2)/\eta$ et $\omega_2 \sim \eta q^2/\rho$ (cf Chapitre I, paragraphe II). On peut montrer (cf Appendice B) que le spectre des rides de surface ne comporte pas de composantes aux fréquences $\omega \sim \omega_1$. En revanche, ces fréquences doivent figurer dans le spectre de fluctuations d'orientation en surface. Typiquement $\frac{\omega}{2\pi} \sim 1$ Hz.

Nous avons tenté de mettre en évidence l'existence de ces fluctuations en analysant la polarisation de la lumière diffusée. Mais ~~quelque~~ ^{soit} la direction de polarisation de la lumière incidente par rapport au champ magnétique nous avons trouvé que la lumière diffusée était polarisée. Nous avons utilisé pour cela un polariseur dont le taux de polarisation est de 99% et vérifié que lorsque le champ électrique diffusé \vec{E}_d est perpendiculaire au champ électrique \vec{E}_i le signal de diffusion tombe à 1% de ~~sa valeur~~ ^{qu'elle a} pour $\vec{E}_d // \vec{E}_i$. Ce résultat est valable pour le spectre entier de la lumière diffusée, il ne dépend pas de la fréquence d'analyse du signal de diffusion. Nous n'avons donc pas pu détecter de fluctuations d'orientation en surface. Il y a plusieurs explications à cela :

- leur intensité est trop faible : aux basses fréquences le rapport signal/bruit devient mauvais ⁽⁴⁹⁾, il est typiquement de l'ordre de 5 dans notre expérience. Le signal $P(\omega)$ cherché se superpose à l'aile de la raie de diffusion par les rides. Evaluons l'amplitude de ces différents signaux. On peut pour cela diviser l'intensité intégrée par la largeur en fréquence de chaque spectre ; le rapport obtenu est :

$$\frac{P(\omega=0) \text{ orient}}{P(\omega=0) \text{ rides}} \lesssim 10^{-4} \frac{1000}{1} \sim 10^{-1}$$

le signal du aux fluctuations d'orientation est donc noyé dans le bruit.
- le champ diffusé perpendiculaire au champ incident doit pour être détecté effectuer des battements lumineux avec de la lumière diffusée élastiquement de même polarisation que lui. Or il existe très peu de lumière diffusée élastiquement ayant cette polarisation au niveau du PM : elle constitue environ 20% de la lumière diffusée sans changement de fréquence.

D'autre part il n'est pas sûr qu'elle soit efficace pour les battements, c'est-à-dire qu'elle soit en phase avec la lumière diffusée par les fluctuations d'orientation.

On peut envisager alors une détection par autobattement de la lumière diffusée avec elle même (detection homodyne). Mais dans ce cas le rapport calculé plus haut tombe à des valeurs infimes.

Signalons enfin que le spectre de la lumière diffusée comprend deux contributions dues à la diffusion par les fluctuations d'orientation en volume :

- une contribution basse fréquence due à la lumière diffusée vers l'avant autour du faisceau réfléchi sur le fond de la cellule. On diminue son intensité en inclinant la cellule, c'est-à-dire en augmentant le vecteur d'onde pour la diffusion en volume (tout en conservant le même vecteur d'onde pour la diffusion en surface). Ceci augmente également sa largeur (typiquement $\Delta\nu \sim 100$ Hz pour le M.B.B.A.).
- une contribution haute fréquence due à la diffusion vers l'arrière autour du faisceau incident ($\Delta\nu \sim 30$ KHz pour le M.B.B.A.), qui augmente avec l'épaisseur de liquide.

L'intensité de la diffusion en volume est proportionnelle à (25):

$$\{(\delta\vec{n}\cdot\vec{E}_i)(\vec{n}_0\cdot\vec{E}_d) + (\delta\vec{n}\cdot\vec{E}_d)(\vec{n}_0\cdot\vec{E}_i)\}^2$$

Elle est nulle lorsque \vec{E}_i et \vec{E}_d sont perpendiculaires à \vec{n}_0 . Ceci fournit un moyen très simple de supprimer la diffusion en volume afin d'étudier uniquement les fluctuations de surface : il suffit de prendre \vec{E}_d parallèle à \vec{E}_i et perpendiculaire au champ magnétique.

Dans notre montage expérimental, le champ magnétique est dans le plan d'incidence et le champ électrique incident perpendiculaire au plan d'incidence. Nous avons effectivement constaté qu'il était intéressant d'utiliser un polariseur à la détection permettant de sélectionner le champ diffusé $\vec{E}_d // \vec{E}_i$:

D'une part on améliore le rapport signal sur bruit, car une partie de la lumière diffusée élastiquement arrivant sur le P.M. est dépolari-sée et on élimine avec le polariseur la composante $\vec{E}_d \perp \vec{E}_i$ ne pouvant participer au battement. D'autre part, on diminue l'intensité de la lumière diffusée par le volume. On devrait en principe l'éteindre, mais il est possible qu'il se produise un effet de diffusion multiple ou de la diffusion parasite par les défauts sur le fond de la cellule expliquant que l'extinction soit incomplète. (cet effet est du reste discuté plus en détail au chapitre VIII § III).

I - Surface libre du Para-azoxyanisole P.A.A.

1) Origine , pureté , évolution des échantillons étudiés

Le P.A.A. est nématique dans le domaine de température 118° - 136°C . Nous avons utilisé des produits de provenance différente, un produit Aldrich que nous avons distillé sous vide dans la cellule de mesure sans jamais obtenir de résultats satisfaisants (tension superficielle trop faible), et un produit Eastman Kodak que nous avons étudié tel quel lorsqu'il nous est parvenu, mais que nous avons été obligés par la suite de purifier par recristallisation dans l'éthanol, le produit s'étant altéré dans son flacon. Une fois la cellule remplie, elle est scellée sous vide afin d'éviter la dégradation du produit par l'air. On obtient alors un échantillon donnant des résultats reproductibles pendant 3 à 4 jours environ à condition toutefois de ne pas le chauffer jusqu'à la phase isotrope ($t > 136^{\circ}$), auquel cas la dégradation devient très rapide (quelques heures). Nous n'avons jamais pu en déterminer les causes exactes. Il semble que les impuretés se rassemblent à la surface du produit (on finit par les voir à l'oeil sous forme de croûtes de dimensions de l'ordre du mm) et l'on constate alors une diminution brutale de la tension superficielle par un facteur de l'ordre de 2. On constate également au bout d'un temps plus long l'apparition de tâches noires à l'endroit éclairé, probablement dues à la polymérisation du produit.

2) Détermination de l'orientation des molécules à la surface libre à partir des mesures de coefficients de réflexion.

Ces mesures ont été effectuées de la manière décrite au paragraphe I-2 pour le M.B.B.A.. Nous avons mesuré les intensités réfléchies en valeur relatives pour une polarisation parallèle ($\rho_{//}$) et perpendiculaire (ρ_{\perp}) à \vec{H} . Les résultats sont portés sur la table II en fonction de la température. L'incertitude provient de l'anisotropie optique de la fenêtre supérieure de la cellule. On a fait figurer également dans cette table la valeur théorique $\rho_{//} / \rho_{\perp}$ pour $\theta = 0$, c'est-à-dire pour des molécules parallèles à la surface, calculée à partir des indices de réfraction de la référence ⁽⁵⁶⁾.

De la comparaison de ces résultats on peut conclure que les molécules de P.A.A. sont parallèles à la surface libre, dans toute la zone de température de la phase nématique. Ceci est en accord avec une expérience assez ancienne ⁽⁵⁷⁾ portant sur l'observation entre polariseurs croisés d'une goutte de P.A.A. suspendue dans un champ magnétique.

TABLE II

t	$(\rho_{//} / \rho_{\perp})_{\text{exp}}$	$(\rho_{//} / \rho_{\perp})_{\text{th. pour } \theta = 0}$
120°C	1.58 ±0.2	1.78
122	1.45 ±0.2	1.75
123	1.65 ±0.2	1.75
125	1.8 ±0.2	1.72
127	1.74 ±0.2	1.70
129	1.8 ±0.2	1.65
130	1.75 ±0.2	1.65
131	1.8 ±0.2	1.62
132	1.3 ±0.2	1.58
134	1.66 ±0.2	1.55
138	1	1

3) Analyse spectrale de la lumière diffusée dans un champ magnétique horizontal.

Nous avons fait uniquement des mesures en champ magnétique horizontal, avec le four de la figure 10, car le four à champ vertical n'est pas utilisable à haute température.

Le P.A.A. a une viscosité relativement faible, environ trois fois supérieure à celle de l'eau. La théorie prévoit en première approximation que les spectres étudiés seront Lorentziens, centrés à la fréquence (eq 2-34)

$$v_q = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma q^3}{\rho}} \quad (2-34)$$

et de demi-largeur (eq. 2-35 et 2-36)

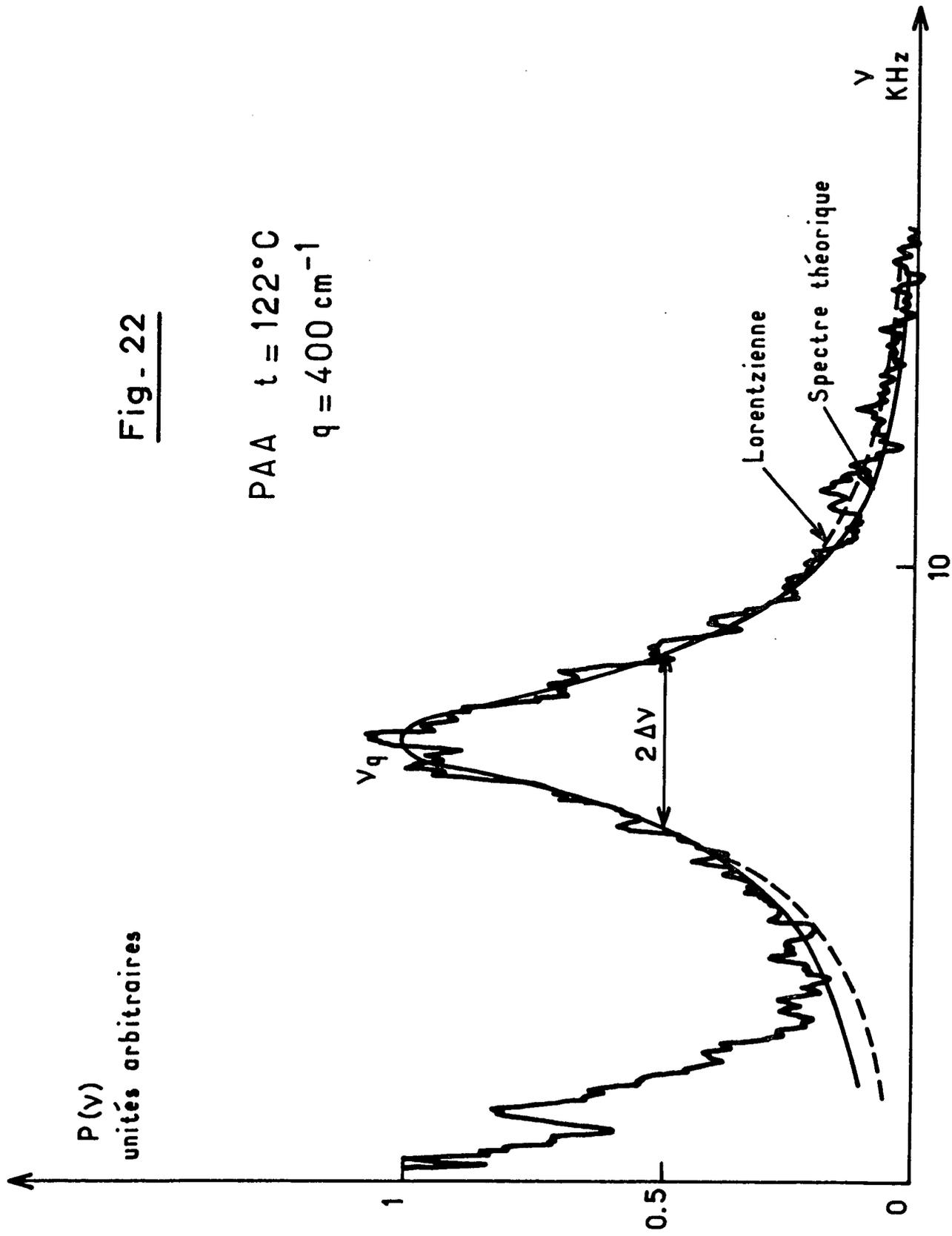
$$\Delta v_1 = \frac{1}{\pi} \left(\eta_1 + \frac{\eta_3}{B} \right) \frac{q^2}{\rho} \quad \text{si } \vec{q} // \vec{H} \quad (2-35)$$

$$\Delta v_2 = \frac{1}{\pi} \eta_2 \frac{q^2}{\rho} \quad \vec{q} \perp \vec{H} \quad (2-36)$$

La figure 22 représente un spectre expérimental correspondant à un vecteur d'onde $q = 400 \text{ cm}^{-1}$, une température de 122°C et un champ magnétique $H = 2000 \text{ Gauss}$. Bien que les différences entre le spectre théorique (courbe en traits pleins) et une Lorentzienne (courbe en pointillé) ne soient pas négligeables pour la valeur de $y = 20$ relative à ce spectre, le rapport signal sur bruit est trop faible pour donner une signification réelle à cette différence.

Fig. 22

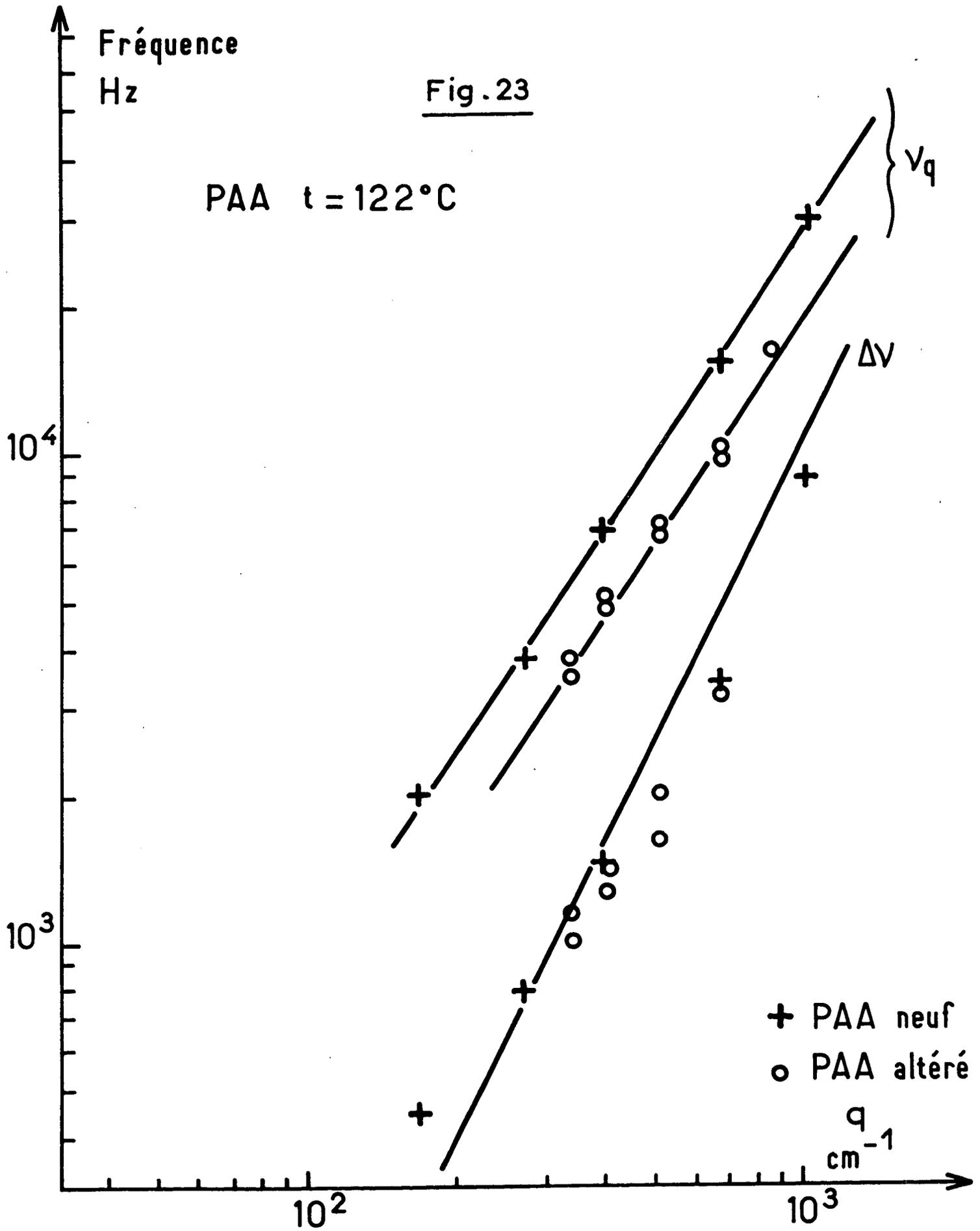
PAA $t = 122^\circ\text{C}$
 $q = 400 \text{ cm}^{-1}$



Fréquence
Hz

Fig. 23

PAA $t = 122^\circ\text{C}$



Le signal autour de la fréquence 0 est dû à la diffusion en volume vers l'avant autour du faisceau réfléchi sur le fond de la cellule. Sa largeur et son intensité sont en effet compatibles avec l'aspect observé par le groupe d'Orsay ⁽¹¹⁾.

Nous avons effectué des mesures avec $\vec{q} // \vec{H}$ et $\vec{q} \perp \vec{H}$ mais nous n'avons pu mettre en évidence, à la précision des mesures, aucune anisotropie des spectres expérimentaux. Ceci nous mène à la conclusion que les viscosités η_2 et $\eta_1 + \eta_3/8$ sont très voisines (cf eq 2-35 et 2-36) et confirme l'isotropie de la tension superficielle.

Nous avons également fait des mesures en champ nul, sans voir de modifications sur les spectres. On est donc conduit à en déduire que $\eta_v = \eta_2 - \frac{2}{3} (\eta_2 - \eta_1) + \frac{\eta_3}{15} \sim \eta_2$. Il se pourrait également que la zone distordue au voisinage de la surface ait une épaisseur ξ_S telle que $q\xi_S \gg 1$. Mais il nous semble peu probable que la portée de l'orientation imposée par la surface soit si grande.

Nous avons porté sur la figure 23, en échelle logarithmique les résultats obtenus concernant la fréquence ν du pic des spectres expérimentaux et de leur demi-largeur $\Delta\nu$ en fonction de q pour deux échantillons de pureté différente à 122°C. L'échantillon altéré était de la même provenance que l'échantillon neuf mais était resté environ un an dans son flacon avant d'être étudié. Une fois purifié par recristallisation ce produit a redonné les résultats du produit neuf (croix).

On constate que la pente de la courbe $\nu = f(q)$ est bien 3/2 ainsi que le prévoit la théorie lorsque y est grand. Ici $7 < y < 50$ et dans ce domaine l'écart à la loi 2-34 varie de 10 à 3%. Par contre les formules 2-35 et 2-36 décrivent mal la variation de la largeur avec q . L'écart à ces lois devient en effet de l'ordre de 20 à 30% dans le domaine de y étudié ^{★)}. D'autre part l'élargissement instrumental devient important pour les petites valeurs de q . La correction de l'élargissement est un problème très complexe qui suppose connues :

★) Pour les spectres relatifs à $\vec{q} \perp \vec{H}$ on peut utiliser les formules approchées 3-18, valables pour un liquide simple qui sont plus précises. On fait alors une erreur de l'ordre de 1% seulement.

- la forme de la fonction de réponse instrumentale
- sa largeur $2\Delta v_I$, qui dépend de la largeur du diaphragme, des vibrations du montage, etc.....

Ce problème sera traité en détail au chapitre IX, où ces paramètres ont été déterminés en étudiant la surface de l'eau. On verra que, lorsque le spectre théorique est Lorentzien, on peut déduire Δv_I de la forme du spectre expérimental, puis la valeur de Δv_q à l'aide de :

$$\Delta v_q = \Delta v - F(\Delta v / \Delta v_I, 0,3) \Delta v_I \quad (6-3)$$

F est une fonction connue et tabulée (58).

Pour les valeurs de γ étudiées dans le cas du P.A.A., le spectre théorique n'est pas tout à fait Lorentzien. Mais nous avons vu que le rapport signal sur bruit n'est pas assez bon pour distinguer le spectre expérimental d'un spectre Lorentzien. Nous conviendrons donc de faire une correction approchée de l'élargissement instrumental en utilisant l'équation 6-3. Nous renoncerons à déduire Δv_I de la forme des spectres expérimentaux du fait du mauvais rapport signal sur bruit ; nous utiliserons :

$$\Delta v_I = \frac{3}{2} v_q \frac{\Delta q}{q}$$

qui est vérifié de manière satisfaisante pour l'eau avec $\Delta q = 15 \text{ cm}^{-1}$ (chapitre IX). La table III donne les résultats obtenus pour l'échantillon neuf :

TABLE III

q	v_q	Δv	Δv_I	Δv_q	η_2	σ	γ
167,5 cm^{-1}	1930Hz	440Hz	260Hz	250Hz	3,8cp	38dynes/cm	46,8
263 "	3700"	800Hz	310Hz	650Hz	4 cp	36,5 "	29,8
400 "	7000"	1400"	390"	700"	3,6 "	38	19,6
670 "	14400"	3400"	470"	3000"	3,4"	35	11,7
1020 "	29000"	8000"	640	7300"	3,7"	39	7,7

σ et η_2 ont été obtenus à l'aide des expressions théoriques exactes de v_q et Δv_q , déduites des positions du maximum et des largeurs des spectres théoriques exacts, et non des lois approchées, fournies par les équations 2-34 et 2-36. On a utilisé pour densité la valeur $\rho = 1.16 \text{ g/cm}^3$ (59)

La moyenne de ces résultats donne pour tension superficielle à 122°C :

$$\sigma = (37 \pm 2) \text{ dynes/cm}$$

et pour viscosité :

$$\eta_2 = (3,7 \pm 0,3) \text{ centipoises}$$

4) Discussion des résultats.

Cette valeur de η_2 est un bon accord avec la valeur mesurée par Miesowicz ⁽¹⁰⁾ avec un viscosimètre à capillaire dans un champ magnétique $\eta_2 = 3,4 \text{ cp.}$

On a vu d'autre part que le spectre est isotrope. En première approximation, on peut en déduire que la tension superficielle est isotrope et que $\eta_1 + \eta_3 / 8 \sim \eta_2$ d'après les formules approchées 2-34 à 36. Si l'on utilise la valeur de η_1 ^{*} mesurée par Miesowicz : $\eta_1 = (2,4 \text{ cp})$, on en tire $A = \eta_3 / \eta_1 \sim 4$. Si l'on reprend l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour $\vec{q} // \vec{H}$ en utilisant le spectre exact $P_1(\omega)$ (eq 2-32) et en se fixant $A=4$, on constate que l'on obtient la même valeur pour σ et :

$$\eta_1 = (2,3 \pm 0,3) \text{ centipoises}$$

On en conclut que la relation $\eta_1 + \frac{\eta_3}{8} = \frac{3}{2} \eta_1 \sim \eta_2$ est encore vérifiée lorsqu'on interprète les résultats avec les spectres théoriques exacts.

La valeur du rapport η_2 / η_1 est tout à fait comparable à la valeur que nous avons pu mesurer pour le M.B.B.A., comme le sont par ailleurs les rapports η_2 / η_1 .

Il nous a donc été impossible d'observer une anisotropie du spectre de la lumière diffusée par la surface du P.A.A. en champ horizontal en raison de la coïncidence entre les valeurs des viscosités η_2 et $\eta_1 + \eta_3 / 8$.

Enfin, la relation obtenue à partir des mesures en champ nul :

$$\eta_v = \eta_2 - \frac{2}{3} (\eta_2 - \eta_1) + \frac{\eta_3}{15} \approx \eta_2$$

est bien compatible avec ce résultat. En effet, on déduit de ce qui précède : $\eta_v = \eta_2 - \frac{2}{3} \frac{\eta_3}{8} + \frac{\eta_3}{15} = \eta_2 + \frac{\eta_3}{60}$ et $\frac{\eta_3}{60} = 0.16 \text{ cp}$ valeur inférieure à l'incertitude sur nos mesures de viscosité.

*) En fait la viscosité mesurée par Miesowicz est $(\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3) / 2$. Mais on peut s'attendre à ce qu'elle soit voisine de η_1 comme dans le cas du M.B.B.A. (33)(34).

Nous avons mesuré σ et η_2 de la même manière à d'autres températures. Les résultats sont portés sur la figure 24 en fonction de la température. La valeur de η mesurée dans la phase isotrope à 139° C est en accord avec celle mesurée par d'autres auteurs ⁽⁶⁰⁾. On constate que, à l'incertitude de mesure près, il n'y a pas de discontinuité, ni pour η , ni pour σ , à la transition nématique-isotrope, alors que pour le M.B.B.A. nous avons vu que la tension superficielle a une discontinuité de 4 dynes/cm.

Nos mesures de σ sont en assez bon accord avec des mesures déjà existantes ⁽¹⁸⁾ bien qu'elles ne semblent pas présenter au voisinage de la transition, l'anomalie de variation signalée par d'autres auteurs (notons que la forme de cette anomalie dépendait en outre de la méthode utilisée). Malheureusement la précision de nos mesures (± 2 dynes/cm) est insuffisante pour que la comparaison soit réellement significative.

III- Surface libre d'un cristal liquide cholestérique (CEEEEC).

Nous avons étudié un composé cholestérique à la température ambiante, le cholesteryl 2-(2 ethoxyéthoxy)-ethyl carbonate. Il présente une transition cholestérique-isotrope à une température $t_c \sim 40^\circ\text{C}$ qui dépend de la pureté de l'échantillon.

Nous avons choisi ce composé dans le but d'étudier l'interface cholestérique-isotrope et de mesurer la tension interfaciale qui est reliée à la longueur de corrélation ξ dans la phase isotrope à $t = t_c$ ⁽⁵⁾. Or c'est le seul composé pour lequel les mesures de ξ ont été rapportées dans la littérature ⁽⁶²⁾. Nos mesures de tension interfaciale exigeant la connaissance de la viscosité du liquide nous avons commencé par étudier le spectre de la lumière diffusée par la surface libre afin d'en déduire cette viscosité.

Les résultats que nous avons obtenus sur la surface libre sont moins intéressants que les résultats concernant les nématiques. En effet il n'est pas possible d'orienter un cholestérique avec un champ magnétique (ce champ distord la structure cholestérique), aussi nous n'avons pas observé d'anisotropie ni dans la réflectivité, ni dans le spectre de la lumière diffusée. D'autre part le liquide a une apparence blanche et opaque dans la phase cholestérique ce qui indique que son pas est inférieur à la longueur d'onde optique; pour ces types de cholestériques le pas p est de l'ordre de 2000 Å. Du point de vue hydrodynamique, les vecteurs d'onde utilisés étant très inférieurs à $1/p$, le liquide se comporte comme s'il était entièrement désorienté. Le spectre est donc iden-

Fig - 24

P.A.A.

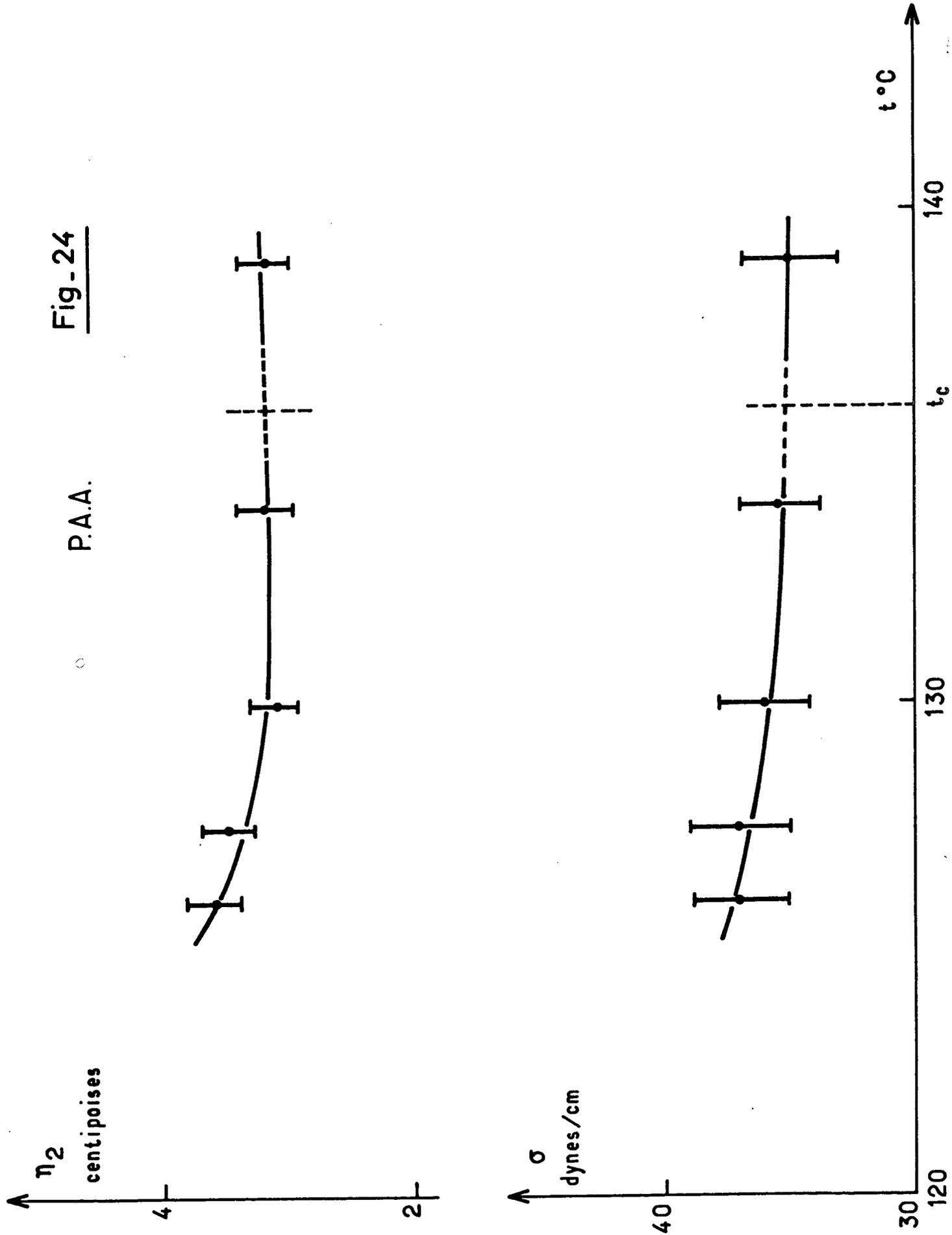
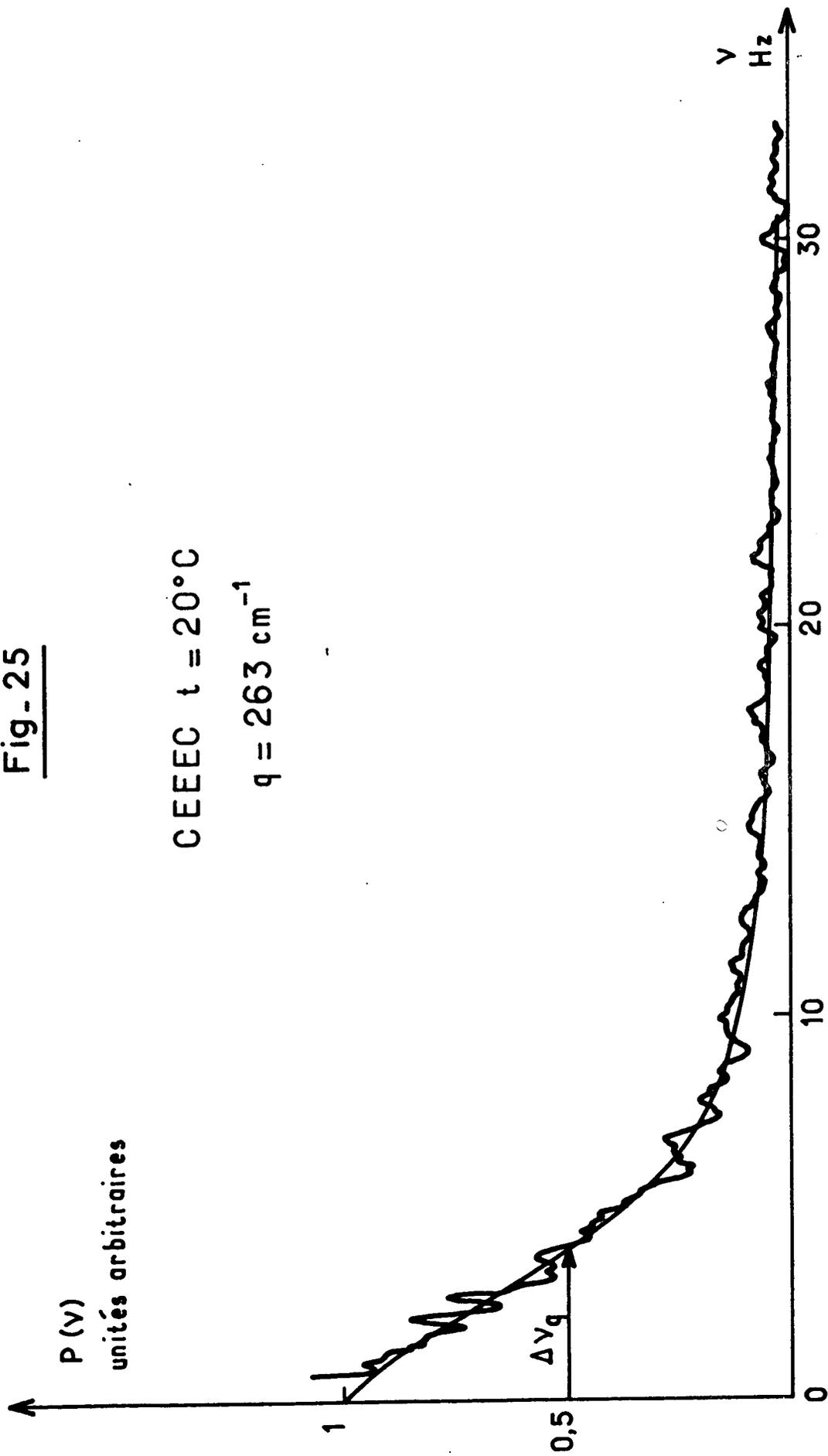


Fig. 25

CEEEEC $t = 20^{\circ}\text{C}$

$q = 263 \text{ cm}^{-1}$



tique à celui que nous avons calculé pour un nématique en champ nul (chapitre II paragraphe VII), c'est le spectre d'un liquide ordinaire.

Nous avons utilisé un produit fourni par Eastman Kodak, qui n'était cholestérique qu'à basse température $t \lesssim 10^\circ$ car il contenait une quantité importante de solvant. Nous avons éliminé ce solvant en pompant sous vide l'échantillon à l'aide d'une pompe rotative et à chaud ($t \sim 100^\circ\text{C}$) pendant plusieurs jours. La température de transition cholestérique-isotrope t_c de l'échantillon obtenu était de $43,5^\circ\text{C}$.

Nous avons tout d'abord mesuré la réflectivité et vérifiée qu'elle était isotrope. A 20° :

$$R = \left(\frac{\bar{n}-1}{\bar{n}+1} \right)^2 = 3.32 \cdot 10^{-2}$$

L'indice moyen de réfraction est donc $\bar{n} = 1.45 \pm 0.03$

Nous avons ensuite étudié le spectre de la lumière diffusée, en fonction de la température, dans le domaine $20^\circ < t < 130^\circ$, en plaçant l'échantillon dans le four que représente la figure 10.

Nous avons tout d'abord vérifié que le spectre n'était pas modifié par un champ magnétique de 3000 G; et qu'il était entièrement isotrope.

Un champ de cet ordre ne peut produire qu'une très faible distorsion de la structure cholestérique, la distorsion ne devenant importante qu'au voisinage du champ critique H_c pour lequel le composé devient nématique. Ce champ est en effet très élevé, $H_c \sim 5 \cdot 10^5$ Gauss pour un pas de 2000 \AA .

Ce liquide étant très visqueux, le spectre de la lumière diffusée se réduit à une composante Lorentzienne centrée à la fréquence 0 et de demi-largeur :

$$\Delta\nu_q = \frac{\sigma q}{4\pi\eta} \quad (6-4)$$

(chapitre II paragraphe V)

Ce n'est qu'à température beaucoup plus élevée $t > 120^\circ$, dans la phase isotrope, que la viscosité du liquide a diminué suffisamment pour que le paramètre $\gamma = \sigma\rho/4\eta^2 q$ devienne de l'ordre de 1, ce qui permet de déduire du spectre à la fois la tension superficielle et la viscosité du liquide.

Les spectres expérimentaux ont été obtenus à l'aide de l'analyseur de spectre en temps réel.

La figure 25 montre l'aspect d'un spectre expérimental correspondant à un vecteur d'onde $q = 263 \text{ cm}^{-1}$ à la température de 20°C . La largeur de ce spectre est très faible : $3,8\text{Hz}$ car le liquide est très visqueux. En estimant la tension superficielle à 40 dynes/cm , on en déduit une viscosité de l'ordre de 300 poises, soit deux fois plus élevée que celle de la glycérine à 0° (avec $\sigma \sim 40$ on estime : $\gamma \sim 10^{-6}$). La

courbe en traits pleins est la courbe de Lorentz .

La figure 26 montre les résultats des mesures de demi-largeur Δv_q en fonction de q pour $t=20^\circ$. On constate que Δv_q est proportionnelle à q comme le prédit l'équation 6-4 , donc que le rapport σ/η ne dépend pas de q . Nous avons vu au paragraphe I-3b que pour le M.B.B.A. en champ nul, les valeurs de σ et η mesurées variaient de manière importante avec q . Nous avons expliqué ce phénomène par l'existence d'une zone d'épaisseur $\xi_s \sim 70 \mu$ au voisinage de la surface libre où l'orientation des molécules était verticale comme pour les molécules à la surface libre. Il ne semble pas y avoir un tel effet dans le cas du C.E.E.E.C, tout du moins si la surface libre impose une orientation privilégiée aux molécules près de la surface, la portée de cet effet d'orientation en profondeur serait beaucoup plus faible que 70μ .

Nous avons obtenu un rapport σ/η constant dans toute la phase cholestérique. Nous avons porté les résultats de ces mesures en échelle semi-logarithmique , en fonction de $1/T$ dans toute la gamme de température étudiée sur la figure 27.

A l'incertitude de mesure près, on constate que $\log \sigma/\eta$ varie linéairement avec $1/T$ sauf dans la zone de température voisine de la transition cholestérique-isotrope ($|t-t_c| < 2^\circ$), mais qu'il n'est pas discontinu à t_c . Pour un liquide ordinaire et aussi pour un liquide nématique on sait que la tension superficielle a une variation lente avec la température, sensiblement linéaire, avec une pente de l'ordre de $0,1 \text{ dyne/cm}/^\circ$. On peut raisonnablement estimer que cela doit rester vrai pour un cholestérique, et si l'on néglige cette faible variation de σ avec la température on en déduit que η varie exponentiellement avec $1/T$. C'est aussi le cas pour un liquide usuel où η est proportionnel à $e^{-W/KT}$, W étant l'énergie d'activation.

Pour $|t - t_c| > 2^\circ$ on en déduit :

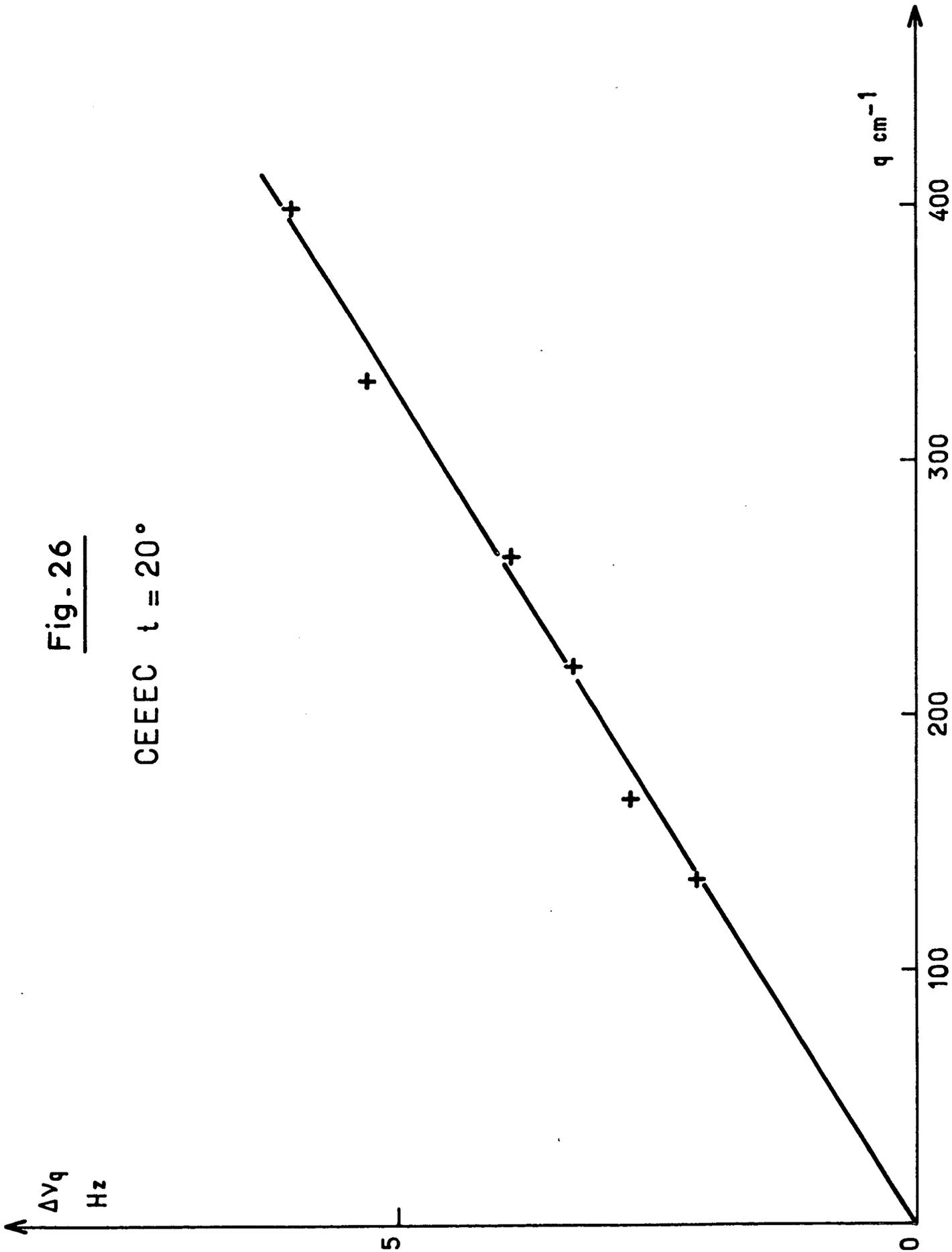
dans la phase cholestérique	$W = 20,2 \text{ Kcal/mole}$
isotrope	$W = 13,8 \text{ Kcal/mole}$

si l'on fait une correction approchée de la variation de la tension superficielle avec la température ainsi qu'il a été indiqué plus haut, on doit augmenter W de 5% dans la phase cholestérique et de 10% dans la phase isotrope.

Il y a donc une grande discontinuité de l'énergie d'activation à la transition cholestérique-isotrope. Cette énergie d'activation est élevée, comparable à celle de la glycérine : $W = 15 \text{ Kcal/mole}$, alors que pour l'eau $W=3,5 \text{ Kcal/mole}$.

Fig. 26

CEEEC $t = 20^\circ$



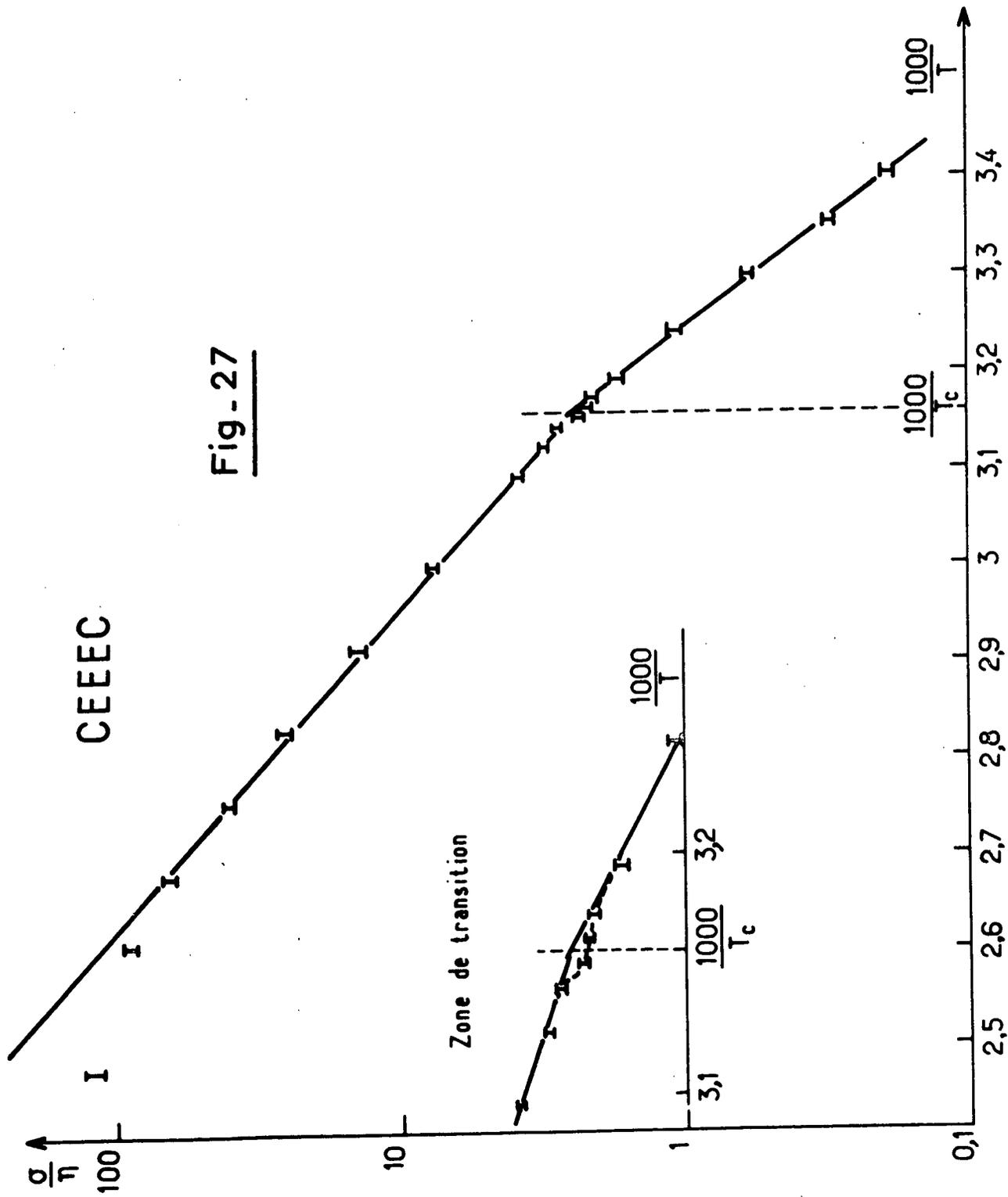


Fig. - 27

L'anomalie dans la variation de σ/η avec T près de la transition est probablement due à des effets prétransitionnels.

Il y a également une anomalie aux températures élevées : pour $t > 100^\circ\text{C}$, le rapport σ/η n'augmente plus logarithmiquement avec $1/T$. Cet effet est peut être dû à une altération chimique du produit ou bien à la diffusion d'une impureté à la surface libre. C'est malheureusement pour les températures $t > 120^\circ\text{C}$ que le paramètre γ devient suffisamment élevé pour que nous puissions déduire correctement des spectres à la fois la tension superficielle et la viscosité du liquide :

A 130° , on a mesuré ainsi :

$$\frac{\sigma}{\rho} = (23,25 \pm 0,25) \text{CGS}$$

$$\frac{\eta}{\rho} = (0,20 \pm 0,01) \text{ST}$$

Conclusion

L'étude de la réflectivité de la surface des nématiques en lumière polarisée a permis de mettre en évidence l'existence d'une orientation privilégiée des molécules à la surface libre. Dans le cas du P.A.A les molécules sont dans le plan de la surface, dans le cas du M.B.B.A. elles font un angle de 15° avec la normale, qui varie avec la température.

L'étude de la diffusion de surface par les nématiques a permis de mesurer la tension superficielle et plusieurs coefficients de viscosité, 3 pour le M.B.B.A et 2 pour le P.A.A., en fonction de la température.

Nous avons mis en évidence dans le cas du M.B.B.A. une anisotropie des spectres expérimentaux. Les spectres en champ horizontal perpendiculaire à \vec{q} diffèrent des spectres en champ horizontal parallèle à \vec{q} et des spectres en champ vertical. Par contre, ces deux derniers types de spectres sont identiques ainsi que le prévoit la théorie (chapitre II). Pour le P.A.A. l'anisotropie du spectre en champ horizontal n'est pas observable : les deux coefficients de viscosité mesurés sont égaux.

Dans toutes les géométries étudiées avec le M.B.B.A. il existe une configuration moléculaire distordue au voisinage de la surface. L'influence de cette distorsion est négligeable en présence de champ magnétique, mais devient importante en champ nul. On peut rendre compte qualitativement des résultats obtenus en attribuant à l'orientation de surface en champ nul une portée en profondeur de l'ordre de 70 microns.

CHAPITRE VII

INTERFACE NEMATIQUE-ISOTROPE

Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux concernant l'interface nématique-isotrope du MBBA et à leur interprétation. Nous ne reviendrons pas ici sur les détails relatifs à la réalisation du gradient de température nécessaire à l'expérience (chap. V, § IV). L'étude de la réflectivité en lumière polarisée s'est révélée très intéressante. Les molécules sont pratiquement parallèles à l'interface et l'anisotropie du coefficient de réflexion en présence d'un champ magnétique est très grande : ce coefficient varie par un facteur de l'ordre de 4 lorsque l'on tourne la polarisation du faisceau incident. Par ailleurs, en champ nul, la portée des corrélations dans l'orientation des molécules est supérieure à la longueur d'onde optique. Compte tenu d'une propriété particulière des indices de réfraction (indice ordinaire plus petit et indice extraordinaire plus grand que l'indice de la phase isotrope à $t = t_c$), ceci donne lieu à une dépolarisation importante du faisceau réfléchi. Cet effet permet d'étudier la dynamique de l'action d'un champ magnétique sur les molécules à l'interface. Enfin, on prévoit qu'un champ magnétique vertical peut modifier l'orientation des molécules à l'interface jusqu'à les rendre verticales au-dessus d'un certain champ seuil.

L'analyse spectrale de la lumière diffusée par l'interface permet de mesurer la tension superficielle qui est très faible. On peut en déduire la valeur de la longueur de corrélation ξ dans la phase isotrope à $t = t_c$. Les seules autres expériences qui ont tout récemment permis d'atteindre ce paramètre sont des mesures très soignées de la faible anisotropie de la lumière diffusée en volume par la phase isotrope. ξ est de l'ordre de 100 Å seulement.

Nous avons tenté de faire des mesures analogues de tension superficielle sur l'interface cholestérique-isotrope du C.E.E.E.C., mais sans succès : cet interface ne réfléchissait pas suffisamment de lumière.

I. Mesure de coefficients de réflexion

1) Mesures dans un champ magnétique horizontal

Nous avons décrit au chapitre précédent comment les mesures de coefficients de réflexion peuvent donner des informations sur l'ordre moléculaire à une surface libre. Cette méthode s'applique naturellement à l'étude de l'interface nématique-isotrope. Le coefficient de réflexion pour l'intensité est alors $\rho_0 = (n_0 - n_I)^2 / (n_0 + n_I)^2$ si la polarisation \vec{E} du champ incident est

perpendiculaire à \vec{H} ; n_I désigne l'indice de réfraction de la phase isotrope. Si \vec{E} est parallèle à \vec{H} , le coefficient de réflexion est $\rho_{//} = (n - n_I)^2 / (n + n_I)^2$ où :

$$n = n_0 \sqrt{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}{n_0^2 / n_e^2 + \operatorname{tg}^2 \theta}}$$

θ désigne l'angle des molécules avec le plan horizontal.

Nous avons calculé les valeurs de n et du rapport $\rho_{//} / \rho_0$ en fonction de θ à partir des indices de réfraction mesurés par Haller [62] à $t = t_c$ pour le MBBA :

$$\begin{aligned} n_0 &= 1,5708 \\ n_e &= 1,6778 \\ n_I &= 1,6048 \end{aligned}$$

Les résultats sont représentés sur la figure 28. On remarque que $\rho_{//} / \rho_0$ s'annule pour $\theta = 54^\circ 20'$ angle pour lequel $n = n_I$, donc $\rho_{//} = 0$. On a en particulier $\rho_0 = 1,15 \cdot 10^{-4}$: la réflectivité de cet interface est donc très faible, car les indices de réfraction des 2 phases sont très voisins; elle est environ cent fois plus faible que la réflectivité de la surface libre de l'eau.

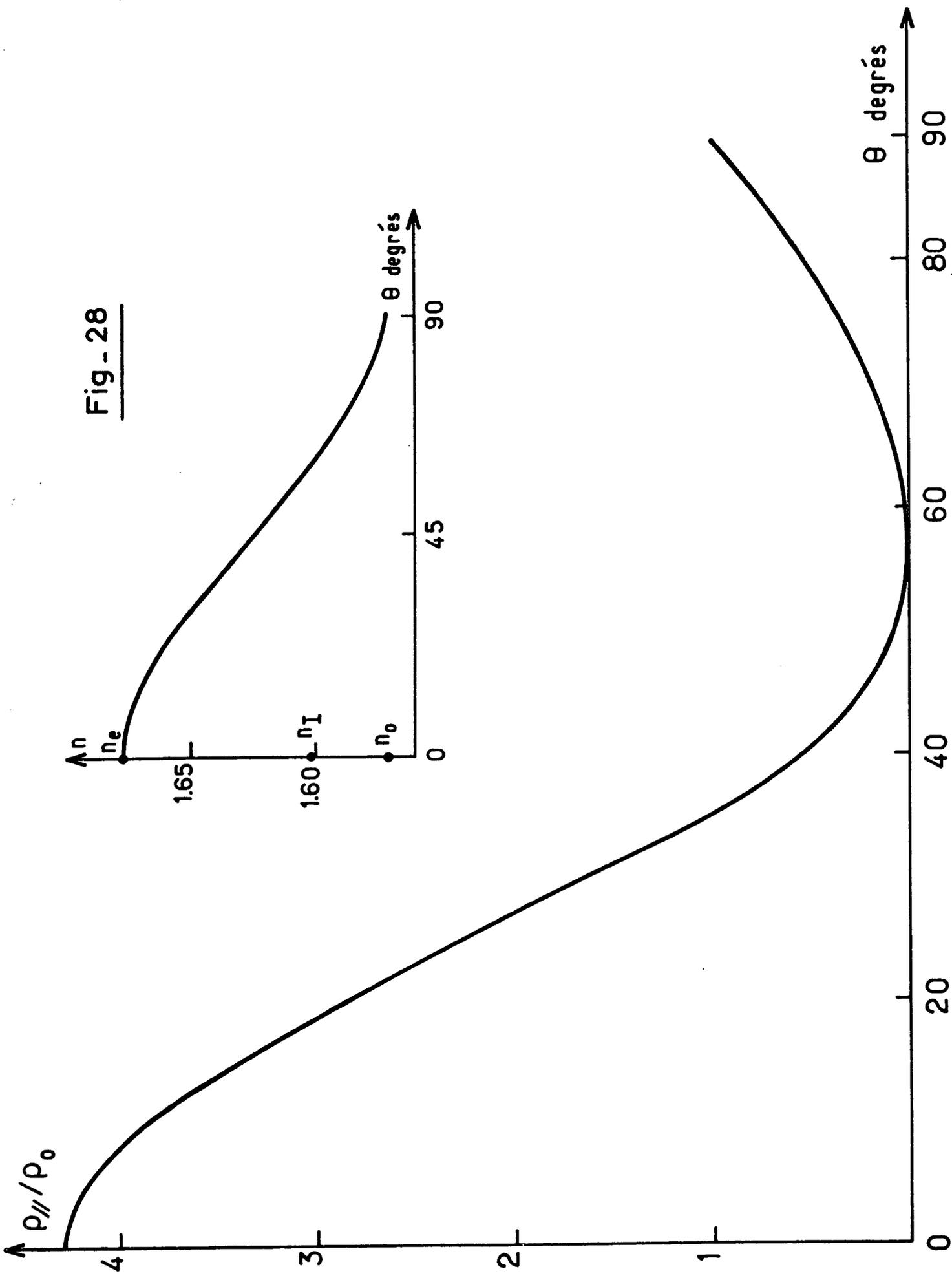
Nous avons fait des mesures sur 2 échantillons différents de MBBA très pur ($t_c = 45^\circ,5$). L'échantillon 1 nous avait été donné par F. Rondelez, l'échantillon 2 par R. Vilanove. Nous avons utilisé un champ magnétique horizontal de 3000 G. Nous avons fait varier la direction relative du champ électrique incident par rapport au champ magnétique à l'aide d'un rotateur de polarisation (chap. V, § I). Les rapports des coefficients de réflexion pour \vec{E} parallèle ($\rho_{//}$) et perpendiculaire (ρ_0) à \vec{H} que nous avons mesurés pour chaque échantillon sont les suivants :

$$\begin{aligned} (\rho_{//} / \rho_0)_1 &= 4,0 \pm 0,4 \\ (\rho_{//} / \rho_0)_2 &= 2,8 \pm 0,3 \end{aligned}$$

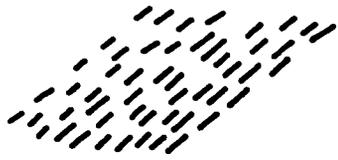
L'incertitude élevée est essentiellement due à la présence de lumière parasite [★]). Si l'on compare ces résultats aux valeurs théoriques (fig. 28)

★) L'intensité réfléchie est très faible ($\rho \sim 10^{-4}$) et la tâche réfléchie n'est pas suffisamment ponctuelle (chap. V, § IV-3). On détecte l'intensité réfléchie avec un petit diaphragme qui reçoit également de la lumière diffusée par les faces de verre, poussières, ... dans une proportion d'environ 10%.

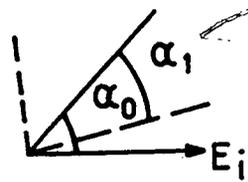
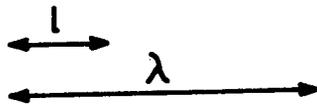
Fig - 28



(a)



(b)



(c)

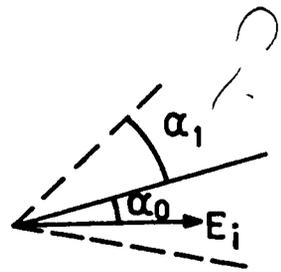
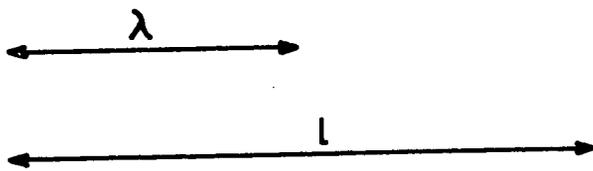
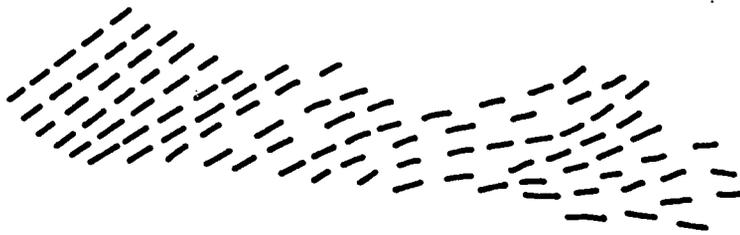


Fig - 29

de $\rho_{//} / \rho_0$ correspondant à des inclinaisons de molécules θ variables, on en déduit :

$$\begin{aligned} 0^\circ &\leq \theta_1 \leq 13^\circ \\ 17^\circ &\leq \theta_2 \leq 23^\circ \end{aligned}$$

La précision de la première détermination est moins bonne parce que la fonction $(\rho_{//} / \rho_0)(\theta)$ a une dérivée nulle pour $\theta = 0$.

Ces résultats sont compatibles avec ceux que R. Vilanove et al. [63] ont effectué sur les mêmes échantillons par une méthode tout à fait différente : observation au microscope en lumière convergente de l'interface (conoscopie). Ces auteurs ont obtenu :

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 14^\circ \pm 3^\circ \\ \theta_2 &= 25^\circ \pm 3^\circ \end{aligned}$$

Les valeurs de θ sont sensiblement différentes pour les 2 échantillons. Cette différence peut provenir de traces d'impuretés présentes dans le produit, adsorbées à l'interface et modifiant les conditions aux limites sur l'orientation des molécules. Cependant, on peut conclure que l'angle des molécules par rapport à l'interface demeure faible, et qu'il peut présenter de petites variations d'un échantillon à un autre.

2) Mesures en l'absence de champ magnétique

Afin de vérifier que l'ordre moléculaire à l'interface nématique-isotrope n'est pas affecté par le champ magnétique horizontal, nous avons étudié également les propriétés de la lumière réfléchie lorsque le liquide n'était soumis à aucun champ magnétique. Nous avons alors trouvé que l'intensité réfléchie était indépendante de la direction de \vec{E} et que la lumière réfléchie était dépolarisée. Nous allons voir ci-après que ceci prouve que les projections des molécules sur le plan de l'interface sont distribuées de manière aléatoire et que la longueur de corrélation ℓ dans ce plan est telle que $L \gg \ell \gg \lambda$, où L désigne la dimension de la région éclairée (fig. 29). Le phénomène de dépolarisation est analogue à celui que produiraient un grand nombre de lames biréfringentes de dimensions très supérieures à la longueur d'onde disposées au hasard dans un plan horizontal.

Nous allons maintenant interpréter ce résultat, et calculer la valeur théorique du coefficient de dépolarisation. Soit α l'angle fait par le champ électrique \vec{E} avec la projection horizontale des axes moléculaires pour un petit élément de l'interface de dimensions d plus petites que la longueur de corrélation.

Considérons tout d'abord le cas $\ell, d \gg \lambda$. Nous pouvons appliquer les résultats du chapitre IV (éq. (4-28)) aux divers éléments de surface. Les composantes du champ $\vec{E}_r(i)$ réfléchi par l'élément (i) sur une direction parallèle (Ox) ou perpendiculaire (Oy) à \vec{E} sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{E_{rx}}{E}(i) = r_{\parallel} \cos^2 \alpha + r_0 \sin^2 \alpha \\ \frac{E_{ry}}{E}(i) = (r_{\parallel} - r_0) \sin \alpha \cos \alpha \end{array} \right. \quad (7-1)$$

où $r_{\parallel} = (n - n_I) / (n + n_I)$

$r_0 = (n_0 - n_I) / (n_0 + n_I)$

$r_{\parallel}^2 = \rho_{\parallel}$

$r_0^2 = \rho_0$

Deux éléments distincts sont distants de plus d'une longueur d'onde, donc les champs réfléchis respectifs s'ajoutent de manière incohérente. L'intensité réfléchie totale est la somme des intensités réfléchies par chaque élément de surface. Si $L \gg \lambda$, α varie de manière aléatoire dans la région éclairée. Ce cas est schématisé sur la figure 29-b. Le coefficient de réflexion est finalement celui d'un petit élément moyenné sur toutes les valeurs possibles de α :

$$\begin{aligned} \rho_x &= \langle (r_{\parallel} \cos^2 \alpha + r_0 \sin^2 \alpha)^2 \rangle = \frac{1}{8} (3r_{\parallel}^2 + 3r_0^2 + 2r_{\parallel} r_0) \\ \rho_y &= \langle (r_{\parallel} - r_0)^2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{8} (r_{\parallel} - r_0)^2 \end{aligned} \quad (7-2)$$

La variation de ρ_y / ρ_0 et du coefficient de dépolarisation ρ_y / ρ_x sont représentées sur la figure 30 en fonction de θ . Pour $\theta = 90^\circ$ (molécules verticales à l'interface), la lumière réfléchie redevient polarisée : la surface a la symétrie de révolution autour d'un axe vertical, même pour des dimensions inférieures à λ .

Lorsque $\ell \gg L$, ou lorsqu'on applique un champ magnétique horizontal, l'orientation des molécules ne varie plus dans la zone éclairée et il ne faut plus moyenner sur α les coefficients de réflexion (voir fig. 29-a). On trouve alors que le plan de polarisation de l'onde réfléchie tourne par rapport à celui de l'onde incidente. Cet effet découle simplement de la différence de réflectivité pour une onde polarisée parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'alignement des molécules. Les cas $\alpha = 0$ et $\pi/2$, où cet angle de rotation est nul, ont été étudiés dans le paragraphe précédent.

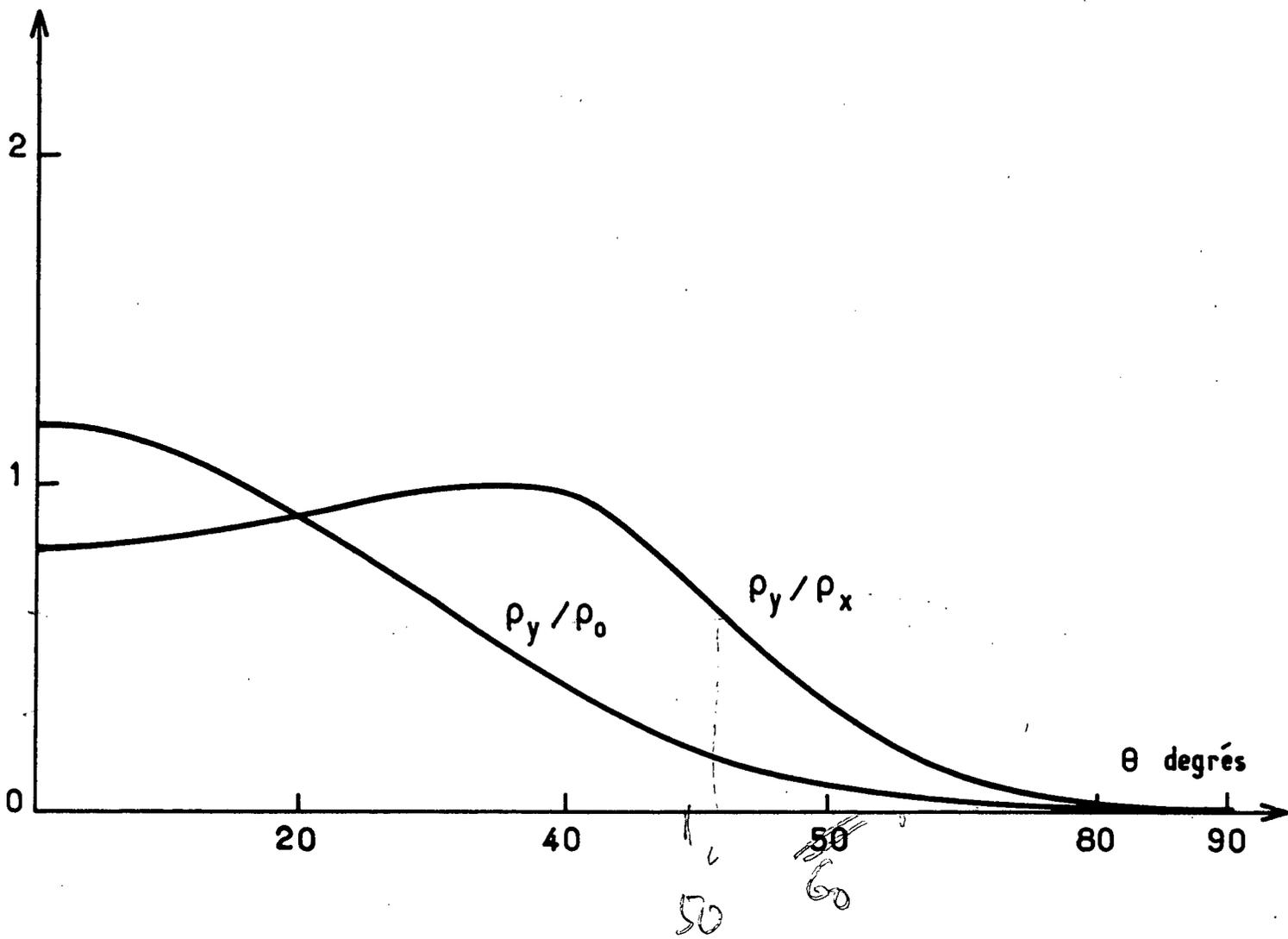


Fig. 30

Considérons à présent le cas opposé $\ell \ll \lambda$ (fig. 29-c). Les expressions (7-1) représentent la contribution au champ réfléchi du domaine (i) de dimensions $d < \ell \ll \lambda$. A présent, les champs électriques relatifs à des éléments de surface différents, distants de moins d'une longueur d'onde s'ajoutent de manière cohérente. Considérons la contribution d'une fraction de surface de dimensions D telles que $\ell \ll D \ll \lambda$: α varie de manière aléatoire dans cette surface et on obtient :

$$\frac{\overline{E}_{rx}}{E} = \langle r_{//} \cos^2\alpha + r_0 \sin^2\alpha \rangle = \frac{r_{//} + r_0}{2}$$
$$\overline{E}_{ry} = 0$$

On en déduit que l'onde réfléchie par toute la surface a la même polarisation que l'onde incidente quelle que soit la valeur de θ . Le milieu se comporte comme un milieu isotrope de coefficient de réflexion $\rho = \frac{1}{4} (r_{//} + r_0)^2$

En conclusion, nos résultats prouvent que la longueur de corrélation est supérieure à la longueur d'onde optique mais inférieure à L qui est de l'ordre de 5 mm dans notre expérience. On peut envisager de réduire L afin de mesurer ℓ .

Remarque :

On peut aussi considérer le cas où les projections horizontales des molécules ne sont pas distribuées de manière entièrement aléatoire dans la région éclairée, mais font un angle β tel que $0 \leq \beta \leq \beta_L < 90^\circ$ avec une direction donnée. On peut montrer dans ce cas que, quelle que soit la valeur de ℓ , l'intensité réfléchie varie avec la direction de \vec{E} . Ce calcul a été reporté dans l'appendice E. Nous pensons avoir rencontré ce cas lorsque l'interface se plaçait au niveau du queusot de remplissage de la cellule. Tout se passe alors comme si les molécules s'orientaient partiellement dans la direction du queusot, les orientations étant distribuées de manière aléatoire dans un cône ayant le queusot pour axe. Cet effet curieux est sans doute lié à une instabilité thermique, les gradients radiaux de température devenant importants dans le plan horizontal situé au niveau de l'orifice du queusot.

Nous avons mesuré les valeurs du coefficient de dépolarisation. Pour nos deux échantillons $\rho_y/\rho_x = 1 \pm 0,3$, compatible avec (fig. 30) :

$$0^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$$

Cette détermination est très imprécise du fait de la faible variation de ρ_y / ρ_x avec θ pour les faibles valeurs de θ . On peut obtenir une valeur plus précise de θ en mesurant le rapport ρ_y / ρ_0 ^{*)}. Pour nos 2 échantillons :

$$(\rho_y / \rho_0)_1 = 1,1 \pm 0,1$$

$$(\rho_y / \rho_0)_2 = 0,9 \pm 0,1$$

Ceci correspond à (fig. 30) :

$$0 \leq \theta_1 \leq 16^\circ$$

$$16^\circ \leq \theta_2 \leq 24^\circ$$

Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs relatives aux mesures faites en champ magnétique horizontal.

Remarques :

1. Dans la discussion précédente, nous avons supposé implicitement que la longueur de corrélation dans la direction perpendiculaire à l'interface ξ_S était très supérieure à λ en champ nul : seule l'orientation à l'interface intervient dans la réflexion. Le cas $\xi_S \lesssim \lambda$ semble exclu par les résultats expérimentaux, car il conduirait à une valeur plus faible du coefficient de dépolarisation ($\rho_y / \rho_x \rightarrow 0$ dans le cas extrême $\xi_S \ll \lambda$). La valeur de ξ_S obtenue dans le cas de la surface libre du MBBA ($\xi_S \sim 50\mu$) suggère d'ailleurs que ξ_S soit grand dans le cas de l'interface nématique-isotrope.
2. Les cas intermédiaires $\lambda \lesssim \xi_S$ et $\xi_S \lesssim L$ donneraient également des valeurs du coefficient de dépolarisation plus faibles. Ils semblent exclus par les résultats expérimentaux.
3. Nous n'avons jamais observé de dépolarisation analogue dans le cas des surfaces libres en champ nul. En effet, pour le PAA qui constitue le cas le plus favorable à l'observation de cet effet, puisque les molécules sont parallèles à la surface, le coefficient de dépolarisation théorique est de l'ordre de 1% seulement. Dans les 2 cas, interface nématique-isotrope et surface libre du PAA, $r_{//}$ et r_0 sont du même ordre de grandeur, mais r_0

*) Nous n'avons pas mesuré la valeur absolue des intensités réfléchies, car il serait trop délicat de faire les corrections dues à l'absorption par les faces de verre et surtout à l'épaisseur de liquide dans la phase isotrope traversée par le faisceau lumineux. Compte tenu de nos mesures et des valeurs théoriques de ρ , on peut estimer que l'ensemble produit un facteur d'absorption de l'ordre de 10.

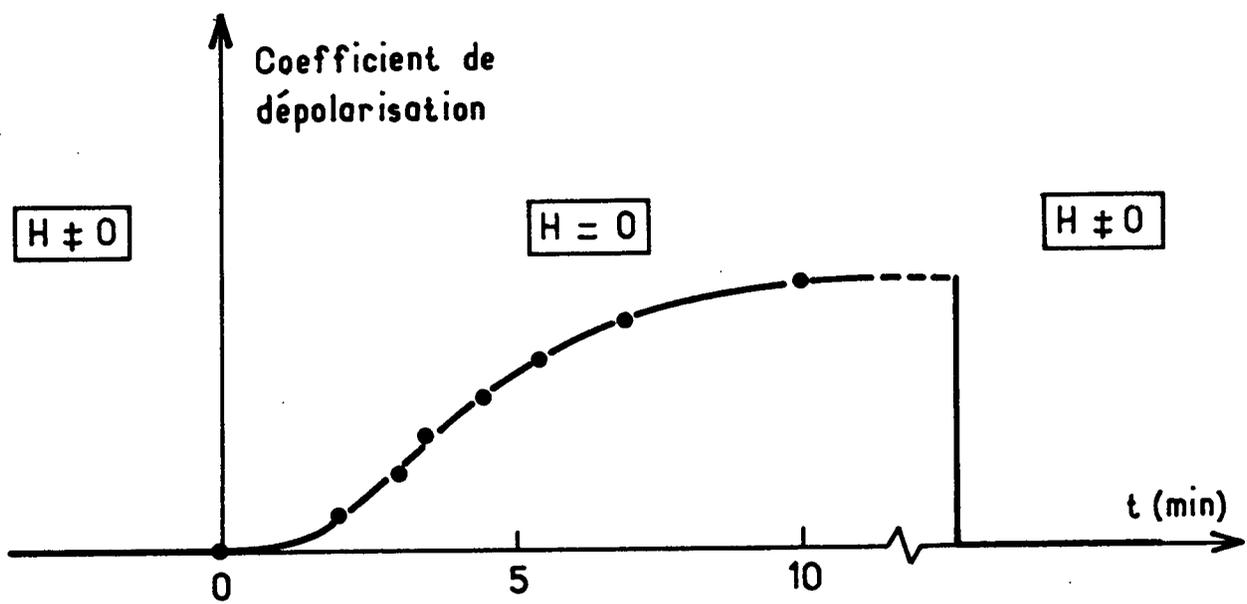


Fig. 31

est négatif dans le premier cas car l'indice ordinaire du MBBA à $t = t_c$ est plus petit que l'indice de la phase isotrope. L'équation (7-2) montre que ρ_y est beaucoup plus grand dans ce cas que dans celui de la surface libre du PAA.

3) Dynamique de l'orientation et de la désorientation des molécules

La lumière réfléchiée par l'interface est polarisée en présence de champ magnétique, dépolarisée en champ nul. Il est facile d'observer la dynamique de l'orientation et de la désorientation des molécules à l'interface en étudiant la variation du coefficient de dépolarisation de la lumière réfléchiée. Ces mesures ont été faites avec un faisceau incident ayant une polarisation parallèle (ou perpendiculaire) au champ magnétique, afin que le faisceau réfléchi conserve la même polarisation en présence du champ.

Nous avons représenté sur la figure 31 la variation du coefficient de dépolarisation en fonction du temps.

Le temps caractéristique de désorientation t_D est de l'ordre de 5 minutes. L'orientation, par contre, apparaît instantanément.

Nous ignorons actuellement la nature des mécanismes de relaxation de l'orientation.

4) Action d'un champ magnétique vertical

Bien que les molécules fassent en réalité un petit angle avec l'interface, nous allons supposer dans ce qui suit qu'elles sont parallèles à cet interface. Cette approximation ne modifie probablement pas la nature des phénomènes. Si l'on applique un champ magnétique vertical, il va se produire une distorsion des molécules dans la phase nématique au voisinage de l'interface. L'énergie associée à la distorsion s'ajoute à l'énergie de surface et si l'énergie totale devient supérieure à l'énergie de surface relative à la configuration où les molécules sont verticales, on prévoit qu'il peut se produire un basculement des molécules à l'interface : en effet, la distorsion disparaissant, le système évolue de la sorte dans un état plus stable. En fait, nous allons montrer que l'angle θ qui minimise l'énergie de surface varie de manière continue avec le champ magnétique, de la valeur 0 en champ nul à $\pi/2$ en champ fort.

On a vu au chapitre I (§ IV) que l'énergie libre dans la phase isotrope a pour expression :

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi_g$$

avec (équ. (1-18) et (I-21)) :

$$\bar{\Phi} = \Phi_0 + \frac{3}{4} A Q^2 - \frac{1}{3} B Q^3 + \frac{1}{4} C Q^4$$

$$\Phi_g = \frac{1}{2} L_1 \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} L_2 \partial_\alpha Q_{\alpha\gamma} \partial_\beta Q_{\beta\gamma}$$

Si l'axe nématique est dans le plan zOx et s'il fait l'angle θ avec Ox

$$\begin{aligned} \Phi_g &= \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & -Q/2 & 0 \\ 0 & 0 & -Q/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= Q \begin{pmatrix} \cos^2 \theta - \frac{\sin^2 \theta}{2} & 0 & \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta \\ 0 & -1/2 & 0 \\ \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta & 0 & \sin^2 \theta - \frac{\cos^2 \theta}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Q va varier suivant Oz de la valeur $Q = Q^*$ pour $t = t_c$ à $Q = 0$ pour $t \gg t_c$:

$$\Phi_g = \frac{1}{2} L_1 \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{xx}^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{yy}^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{zz}^2 + 2 \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{xz}^2 \right] + \frac{1}{2} L_2 \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{zz}^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{xz}^2 \right]$$

Si l'on suppose que θ ne varie pas avec z, on trouve :

$$\Phi_g = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)^2 \left[\frac{3}{2} L_1 + L_2 \left(1 - \frac{3}{4} \cos^2 \theta \right) \right] = \frac{3}{4} A \xi^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)^2$$

avec :

$$\xi^2 = \frac{L_1 + L_2 (4 - 3 \cos^2 \theta)}{A}$$

$\xi = \xi_T$ pour $\theta = 0$ et $\xi = \xi_N$ pour $\theta = \pi/2$ (équ. (1-22) et (1-23)).

On a vu d'autre part que la tension interfaciale est (équ. (1-24)) :

$$\gamma_0 = \sqrt{3A} \xi \int_0^{Q^*} \sqrt{\Phi(Q)} dQ$$

On en conclut que si L_2 est positif, la configuration molécules tangentes à l'interface est favorisée : $\xi_t < \xi_n$, et $\theta = 0$. Si L_2 est négatif, on aura au contraire $\theta = \pi/2$.

Les résultats expérimentaux indiquent que, en champ nul, θ est petit mais non nul. Pour rendre compte de ce résultat, il faudrait effectuer un calcul plus élaboré tenant compte d'une variation éventuelle de θ avec z . Mais il est probable que la condition $L_2 > 0$ est vérifiée.

Si à présent on applique un champ magnétique vertical, il faut ajouter à l'énergie de surface un terme d'énergie élastique de distorsion dans la phase nématique ^{★)}. Nous nous posons le problème de déterminer la valeur de l'inclinaison des molécules $\theta(H)$ qui minimise l'énergie de surface pour chaque valeur du champ H . Le calcul de l'énergie de distorsion est analogue à celui que nous avons rencontré au chapitre I, § II, où l'interface joue le rôle d'une paroi traitée de manière à assurer l'angle d'ancrage θ . La variation de tension superficielle est égale à l'énergie élastique par unité de surface. Si l'on suppose les constantes élastiques de Frank égales :

$$\Delta\gamma = \int_{-\infty}^0 dz \left[\frac{1}{2} K \left(\frac{\partial\theta}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \cos^2 \theta \right]$$

La configuration $\theta(z)$ réalisée est celle qui minimise $\Delta\gamma$, soit (cf. chap. I, § II) : $\frac{\cos \theta}{\xi_H} = - \xi_H \frac{\partial\theta}{\partial z}$ où ξ_H est la longueur de corrélation magnétique $\xi_H = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{K}{\chi_a}}$. Finalement, on trouve :

$$\Delta\gamma = - \int_{-\infty}^0 dz H \sqrt{K\chi_a} \cos \theta \frac{\partial\theta}{\partial z} = H \sqrt{K\chi_a} (1 - \sin \theta)$$

La tension superficielle est alors :

$$\gamma = \gamma_0 + \Delta\gamma = \sqrt{3A} \xi \int_0^{Q^*} \sqrt{\Phi(Q)} dQ + \sqrt{K\chi_a} H (1 - \sin \theta)$$

Il faut encore minimiser cette expression par rapport à θ . On obtient :

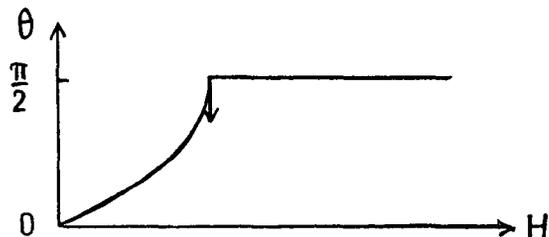
$$-H \sqrt{K\chi_a} \cos \theta + \frac{\gamma_0 L_2 \cos \theta \sin \theta}{2 [L_1 + L_2 (3 - \cos^2 \theta) / 6]} = 0$$

Si l'on suppose, comme le laissent prévoir des expériences de diffusion de lumière dans la phase isotrope [²⁹][³⁰] que $L_1 \gg L_2$, on obtient les conditions très simples :

$$\begin{cases} \sin \theta = \left(2 \frac{L_1}{L_2} \frac{1}{\gamma_0} \sqrt{K\chi_a} \right) H \\ \text{ou} \quad \cos \theta = 0 \end{cases}$$

★) On peut montrer que dans la phase isotrope, la modification apportée par le champ est négligeable, car celui-ci n'oriente pas les molécules.

La variation de θ avec H est schématisée ci-dessous :



θ devient égal à $\pi/2$ pour $H = H_c$:

$$H_c = \frac{L_2}{2L_1} \frac{\gamma_0}{\sqrt{KX_a}}$$

Typiquement $\sqrt{KX_a} \sim 2 \cdot 10^{-7}$ et nous verrons dans le paragraphe suivant que $\gamma_0 = 2,2 \cdot 10^{-2}$. Donc :

$$H_c \sim 10^5 \frac{L_2}{2L_1}$$

La mesure de H_c doit donc permettre d'obtenir la valeur du rapport des 2 constantes élastiques de la phase isotrope.

✓ Afin de tester ces prédictions, nous avons soumis l'interface nématique-isotrope à un champ magnétique vertical en utilisant le four de la figure 13. Malheureusement, ce champ n'est pas variable car il est produit par un aimant permanent. Il a la valeur $H = 700$ gauss.

Nous avons observé que, comme en champ nul, la lumière réfléchie est dépolarisée. Le coefficient de dépolarisation est identique :

$$\frac{\rho_y}{\rho_x} = 1 \pm 0,3$$

soit : $0 \leq \theta \leq 55^\circ$

Ceci fixe une valeur inférieure approximative pour L_2/L_1 :

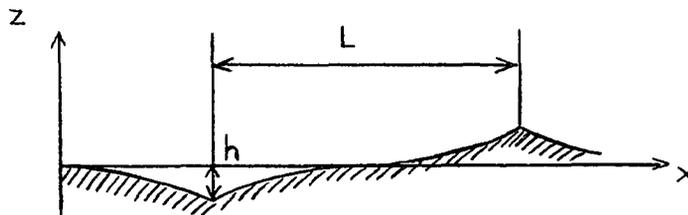
$$\frac{L_2}{L_1} \gtrsim 10^{-2}$$

Nous n'avons pas pu mesurer ρ_y/ρ_0 comme en champ nul, pour obtenir une valeur plus précise de θ , car la mesure de ρ_0 ne peut pas être faite avec le même four ^{*)}.

*) On ne peut pas enlever les pièces polaires de l'aimant pour pouvoir appliquer un champ magnétique horizontal et mesurer ρ_0 en valeur relative pour ce four.

Nous projetons actuellement de refaire cette étude dans un champ magnétique vertical variable fourni par un électro-aimant. Ceci suppose la construction d'un nouveau montage car l'électro-aimant est trop important pour pouvoir loger dans le montage actuel. Nous espérons en particulier mesurer L_2/L_1 .

Signalons que l'on peut envisager pour l'interface N-I un autre type de comportement en présence d'un champ vertical : nous avons en effet supposé qu'à chaque valeur du champ, l'angle des molécules à l'interface pouvait s'ajuster de manière à minimiser l'énergie de surface. Il se pourrait au contraire que l'ancrage des molécules à l'interface soit du type ancrage fort, c'est-à-dire que l'énergie de surface comprenne des termes supplémentaires, dus par exemple aux impuretés, abaissant la valeur de la tension superficielle et rendant la configuration molécules tangentes à l'interface beaucoup plus stable. Le calcul ci-dessus ne serait plus valable. On peut alors prévoir un autre type de phénomène décrit par De Gennes [64]. Lorsque l'ancrage à l'interface est du type ancrage fort, au-dessus d'un champ seuil H_c , l'interface se déforme et fait apparaître une structure en domaines. Cette structure est schématisée ci-dessous dans le cas d'une déformation à une dimension :



De Gennes a calculé le champ seuil d'apparition de la déformation lorsque les molécules sont horizontales à l'interface :

$$H_c = \left(\frac{c}{\chi_a} \right)^{1/2} (\Delta\rho g \gamma_0)^{1/4}$$

$\Delta\rho$ désignant la différence de densité entre les 2 phases et c une constante sans dimension telle que cK représente l'énergie de ligne des disclinaisons présentes sur les verticales passant par les points singuliers. Typiquement $H_{c1} \sim 1000$ Gauss. A deux dimensions, le seuil d'apparition des points singuliers coniques est plus faible, $H_{c2} \sim 300$ Gauss. La périodicité des domaines est :

$$L \sim \sqrt{\frac{\gamma_0}{\Delta\rho g}} \sim 1 \text{ mm}$$

et l'amplitude de distorsion $h \sim \sqrt{\frac{K\chi_a}{\gamma_0 \Delta \rho g}} H \sim 10 \mu$.

Signalons que pour une surface libre de nématique, les champs seuils sont nettement plus grands et l'amplitude des distorsions très petite ($\Delta \rho \gamma_0$ étant 10^5 fois plus grand).

II. Analyse spectrale de la lumière diffusée

1) Calcul théorique du spectre

Ce calcul se traite de manière tout à fait analogue à celui d'une surface libre (chap. II). On utilise les équations de l'hydrodynamique pour calculer la fonction de réponse à une force de pression extérieure. Puis on applique le théorème de fluctuation-dissipation.

On peut s'attendre à ce que le spectre théorique soit anisotrope, c'est-à-dire dépende de l'orientation du vecteur d'onde \vec{q} par rapport à l'orientation des molécules \vec{n}_0 , pour deux raisons : l'anisotropie de la viscosité, comme dans le cas d'une surface libre, et l'anisotropie de la tension superficielle qui peut provenir des forces élastiques et que nous avons négligée dans le cas de la surface libre (dans ce cas la tension superficielle est beaucoup plus élevée). Nous avons fixé \vec{n}_0 à l'aide d'un champ magnétique horizontal de 3000 Gauss; \vec{n}_0 est alors sensiblement parallèle à \vec{H} dans tout l'échantillon car l'orientation privilégiée des molécules à l'interface est presque horizontale. L'effet sur le spectre d'une petite zone distordue d'épaisseur ξ au voisinage de l'interface serait de toute manière négligeable car $q\xi \lesssim 0,1$ (cf. chap. II) et tout se passe comme si \vec{n}_0 est partout parallèle à \vec{H} . Les équations de l'hydrodynamique s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div } \vec{v} = 0 \\ \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} \end{array} \right. \quad (7-3)$$

où \vec{v} est la vitesse du fluide, p la pression, ρ la densité et σ'_{ij} le tenseur des contraintes visqueuses.

Dans la phase nématique (éq. (2-7)) :

$$\sigma'_{ij}^N = \eta_3 n_i n_j n_k n_p A_{kp}^N + 2\eta_2 A_{ij}^N + 2(\eta_1 - \eta_2)(n_i n_k A_{kj}^N + n_j n_k A_{ki}^N)$$

dans la phase isotrope :

$$\sigma_{ij}^I = 2\eta \cdot A_{ij}^I$$

avec

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

Nous avons négligé la contribution au mouvement hydrodynamique des forces élastiques dans la phase nématique. En effet, un certain nombre de résultats expérimentaux semblent montrer que les coefficients de viscosité γ_1 et γ_2 qui couplent le mouvement hydrodynamique aux forces élastiques tendent vers 0 quand $t \rightarrow t_c$ [26][33].

Si l'on introduit à présent les transformées de Fourier des variables hydrodynamiques par rapport à $\vec{r}(x,y)$ et à t :

$$\tilde{v}_i(\vec{q}, z, \omega) = \int d\vec{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt v_i(\vec{r}, z, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i\omega t}$$

et si l'on prend $O\vec{x}$ parallèle à \vec{q} , le plan xOy pour position d'équilibre de l'interface, la solution des équations (7-3) pour \tilde{v}_z est de la forme (voir chapitre II) :

$$\tilde{v}_z = \alpha e^{m_1 z} + \beta e^{m_2 z}$$

avec $m_1 = -q$, $m_2 = -q \sqrt{1 + i\omega\rho/\eta q^2}$ dans la phase isotrope. Dans la phase nématique, m_1 et m_2 sont des fonctions plus compliquées de ω (équ. (2-27) et (2-28) pour \vec{q}/\vec{H}). Mais on peut vérifier que les parties réelles de m_1 et m_2 qui sont positives dans la phase nématique, négatives dans la phase isotrope, sont de l'ordre de q . Ceci conduit à une simplification considérable du problème hydrodynamique. En effet, dans nos expériences, $q \gtrsim 1000 \text{ cm}^{-1}$; les ondes de surface s'amortissent donc sur des distances de l'ordre de 10μ de part et d'autre de l'interface. Le gradient de température utilisé pour obtenir l'interface est de l'ordre de $3^\circ/\text{mm}$. Les viscosités et les densités des 2 phases peuvent donc être considérées comme constantes et égales à leurs valeurs limites pour $t = t_c$. Nos expériences de diffusion de la lumière sur la surface libre du MBBA (chap. VI, fig. 18) ont montré que l'anisotropie de la viscosité disparaît à t_c et que :

$$\eta_1 \rightarrow \eta_2 \rightarrow \eta \qquad \eta_3 \rightarrow 0$$

L'anisotropie de la viscosité dans la phase nématique peut donc être ignorée. L'anisotropie du spectre ne peut provenir que de l'anisotropie de la tension superficielle γ . Cette particularité mise à part, on voit que l'inter-

face nématique-isotrope se comporte comme un interface entre deux liquides simples de même densité et même viscosité.

Il faut à présent écrire les conditions aux limites à l'interface, continuité des vitesses et, pour les contraintes :

$$\sigma_{zx}^N = \sigma_{zx}^I$$

$$\sigma_{zy}^N = \sigma_{zy}^I$$

$$\sigma_{zz}^N = \sigma_{zz}^I + \gamma_x \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \gamma_y \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \Pi$$

γ_x et γ_y désignent les tensions superficielles dans les directions Ox et Oy , ζ est le déplacement vertical de l'interface et Π la force de pression extérieure appliquée.

Les conditions aux limites s'écrivent encore :

continuité de \tilde{v}_z $\alpha_N + \beta_N = \alpha_I + \beta_I = i\omega\tilde{\zeta}$

" de \tilde{v}_x $\alpha_N q + \beta_N m = -\alpha_I q - \beta_I m$ avec $m = q \sqrt{1 + i\omega\rho/\eta q^2}$

" de $\tilde{\sigma}_{zx}$ $2\alpha_N q^2 + \beta_N (m^2 + q^2) = 2\alpha_I q^2 + \beta_I (m^2 + q^2)$

et pour $\tilde{\sigma}_{zz}$ $2\eta(\alpha_N q + \beta_N m) - \tilde{p}_N = -2\eta(\alpha_I q + \beta_I m) - \tilde{p}_I - \gamma_q q^2 \tilde{\zeta} + \tilde{\Pi}$

γ_q désignant la tension superficielle pour une déformation de l'interface dans la direction de \vec{q} .

On en déduit $\alpha_N = \alpha_I$, $\beta_N = \beta_I$ et $\alpha_N = -\beta_N \frac{m}{q} = i\omega\tilde{\zeta} \frac{m}{m - q}$.

D'autre part, la solution des équations de l'hydrodynamique (7-3) pour la pression est de la forme (dans l'hypothèse $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ et $\eta_3 = 0$) :

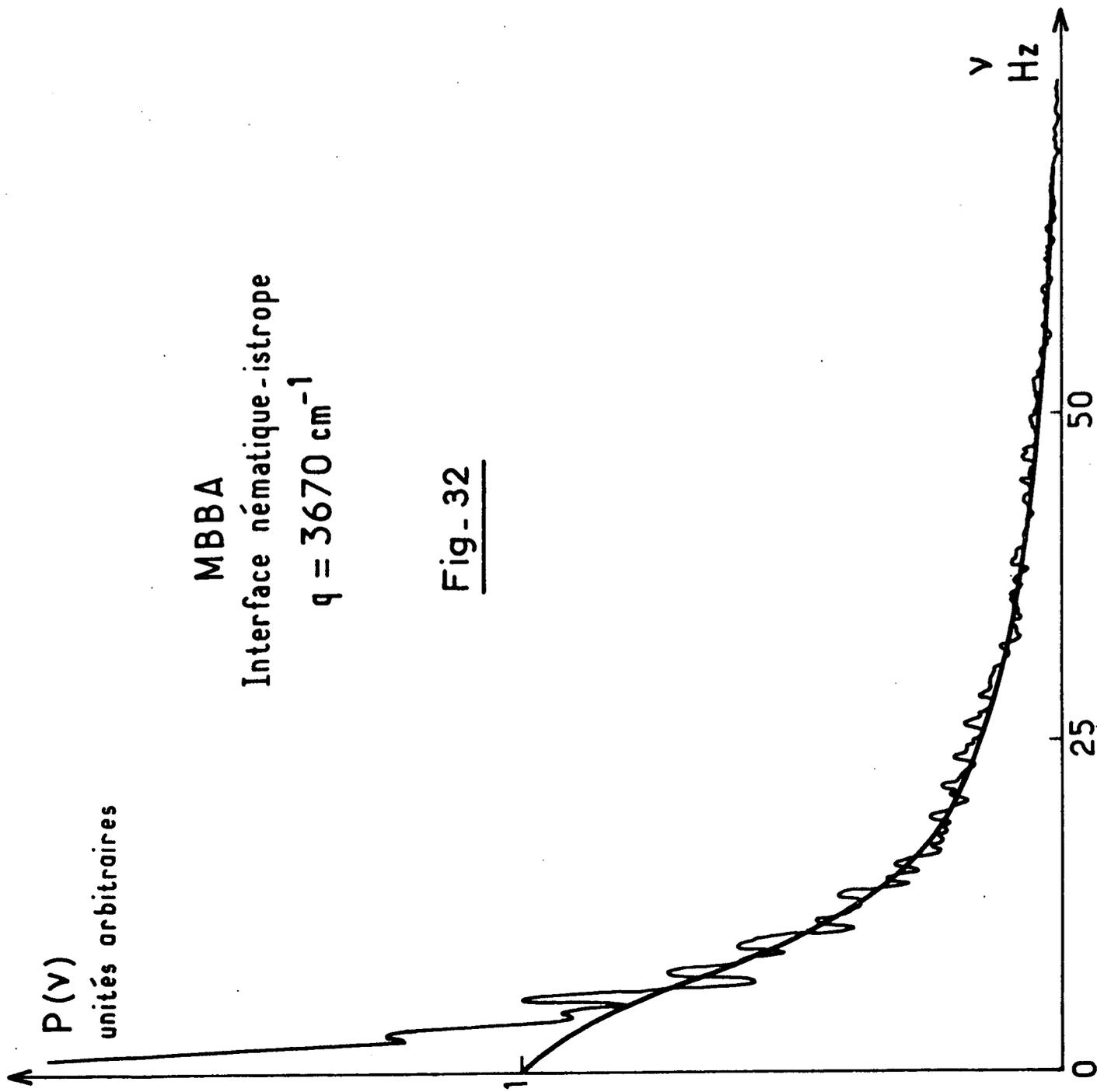
$$\tilde{p}_N = -i\omega\rho \frac{\alpha}{q} e^{qz} \quad \tilde{p}_I = i\omega\rho \frac{\alpha}{q} e^{-qz}$$

Par suite :

$$\left\{ \frac{2i\omega\rho}{q} i\omega \frac{m}{m-q} + \gamma_q q^2 \right\} \tilde{\zeta} = \tilde{\Pi}$$

Le spectre théorique peut être obtenu à partir du théorème de fluctuation-dissipation [3] $P(\omega) = \frac{kT}{\pi\omega} \text{Im} \left(\frac{\tilde{\Pi}}{\tilde{\zeta}} \right)$.

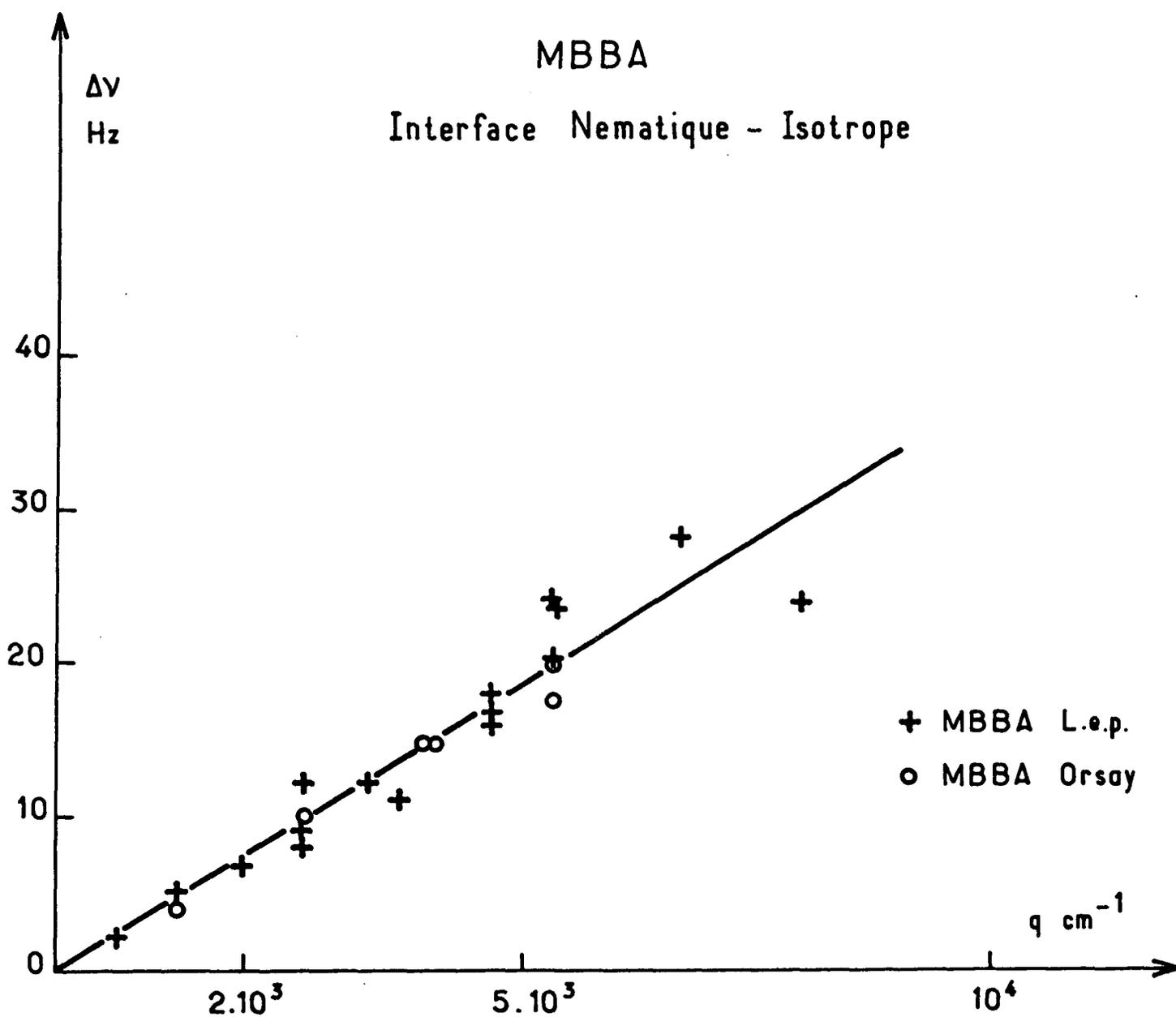
La tension superficielle étant très faible, les fréquences caractéristiques du spectre sont très inférieures à $\eta q^2/\rho$ et :



MBBA
Interface nématique-istrophe
 $q = 3670 \text{ cm}^{-1}$

Fig- 32

Fig. 33



$$m \sim q \quad m - q \sim \frac{i\omega\rho}{2\eta q}$$

Alors :

$$P(\omega) \sim \frac{kT}{\pi\omega} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\gamma_{\vec{q}}^2 + 4i\omega\eta q} \right\} = \frac{kT}{4\pi\eta q} \left\{ \frac{1}{\omega^2 + \left(\frac{\gamma_{\vec{q}}}{4\pi}\right)^2} \right\}$$

Le spectre est donc une raie Lorentzienne centrée à la fréquence 0 de demi-largeur :

$$\Delta\nu = \frac{\gamma_{\vec{q}}}{8\pi\eta} \quad (7-4)$$

S'il existe une anisotropie de la tension superficielle, elle doit se traduire immédiatement par une variation de largeur du spectre suivant l'orientation de \vec{q} par rapport au champ magnétique.

2) Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé dans ces mesures l'analyseur de spectre en temps réel (décrit au chap. V, § II), car les spectres obtenus avaient une largeur de l'ordre seulement de quelques hertz. Nous avons étudié la lumière diffusée par l'interface pour des vecteurs d'ondes \vec{q} ayant diverses orientations vis-à-vis du champ magnétique \vec{H} (3000 Gauss) et situés dans le domaine $1340 < q < 8000 \text{ cm}^{-1}$. A l'incertitude de mesure près, nous avons trouvé que les spectres ne présentaient pas d'anisotropie, c'est-à-dire qu'ils ne se dépendaient pas de la position de \vec{q} par rapport à \vec{H} . Nous en concluons que l'anisotropie de la tension superficielle est inférieure à l'erreur de mesure, qui est ici de 20%. La figure 32 montre l'aspect typique d'un spectre correspondant à $q = 3670 \text{ cm}^{-1}$. La courbe en traits pleins est la courbe théorique. Les résultats des mesures des demi-largeurs en fonction de q sont représentés sur la figure 33 pour nos 2 échantillons. Nous trouvons une variation linéaire de $\Delta\nu$ avec q ainsi que le prédit l'équation (7-4). En utilisant la valeur $\eta = 0,24$ poises (chap. VI, fig. 18), on déduit de la pente de la droite la valeur de la tension superficielle :

$$\gamma = (2,2 \pm 0,4) \text{ dynes/cm.}$$

Les tensions superficielles des deux produits sont identiques à l'incertitude de mesure près. La cause responsable de la différence de l'angle d'ancrage des molécules dans les deux cas (probablement les impuretés absorbées) n'influence donc pas de manière sensible la valeur de la tension superficielle.

3) Estimation de la longueur de cohérence à la température de transition

Nous avons vu que l'expression obtenue par de Gennes pour la tension superficielle était (éq. (1-24)) :

$$\gamma = \sqrt{3A} \xi \int_0^{Q^*} \sqrt{\bar{\Phi}(Q)} dQ$$

avec, dans le cas où les molécules sont horizontales à l'interface :

$$\xi^2 = \frac{L_1 + L_2/6}{A}$$

Si on se limite au développement à l'ordre Q^4 de l'énergie libre $\bar{\Phi}(Q)$, (éq. (1-18)) :

$$\bar{\Phi}(Q) = \frac{3}{4} A Q^2 - \frac{1}{3} B Q^3 + \frac{1}{4} C Q^4 \quad (7-5)$$

Il faut donc effectuer l'intégrale $I = \int_0^{Q^*} \sqrt{X} Q dQ$ en posant :

$$X = \frac{3}{4} A - \frac{1}{3} B Q + \frac{1}{4} C Q^2$$

On trouve :

$$I = \left[\frac{4}{3} \frac{X}{C} \sqrt{X} \right]_0^{Q^*} + \frac{2}{3} \frac{B}{C} \left[\left(\frac{Q}{2} - \frac{B}{3C} \right) \sqrt{X} \right]_0^{Q^*} + \left(\frac{3}{4} A - \frac{B^2}{9C} \right) \left[\text{Log}(\sqrt{X} + \frac{Q}{2} \sqrt{C} - \frac{B}{3\sqrt{C}}) \right]_0^{Q^*}$$

Or $\bar{\Phi}(Q^*) = \frac{d\bar{\Phi}}{dQ}(Q^*) = 0$ (chap. I, § IV). Par suite, à $t = t_c$:

$$X = 0 \quad Q^* = + \frac{2B}{3C} \quad \text{et} \quad \frac{3A}{4} C = \frac{B^2}{9}$$

Finalement :

$$I = \frac{1}{6} Q^{*2} \sqrt{\frac{3A}{4}}$$

et $\star)$:

$$\gamma = \frac{1}{4} Q^{*2} A \xi$$

En utilisant $Q^* = 0,40 [^{23}]$, $A = 0,051 \text{ CGS } [^{66}]$ et notre valeur expérimentale de γ , on trouve pour $t = t_c$:

$\star)$

Le coefficient numérique figurant dans cette expression diffère de celui que nous avons donné dans la référence [65] par $\sqrt{3/2}$ du fait d'une définition différente du coefficient A figurant dans l'évaluation de l'intégrale I.

$$\xi = 110 \text{ \AA}$$

en excellent accord avec les valeurs obtenues par diffusion en volume. On en conclut que l'expression (7-5) donnant l'énergie libre sous forme d'un développement en puissances de Q limité à l'ordre Q^3 constitue une approximation satisfaisante pour le calcul de la tension superficielle \star).

Conclusion

L'étude de l'interface nématique-isotrope du MBBA a permis de mettre en évidence un certain nombre de propriétés. En particulier, les molécules font un petit angle θ avec le plan de l'interface qui peut varier suivant l'échantillon. La cause de cette variation (probablement les impuretés) n'affecte pas de manière sensible la tension superficielle. L'interface a la propriété remarquable de dépolariiser la lumière par réflexion.

Il semble intéressant de poursuivre l'étude de l'interface en champ magnétique vertical en utilisant un champ variable, afin de déterminer si la variation prévue de l'angle θ avec le champ existe réellement.

\star) Nous avons vu au chapitre I que ce développement rend également compte de tout un ensemble de propriétés de la phase isotrope au voisinage de $t = t_c$. Les paramètres A, B et C peuvent être déterminés à partir de la valeur de Q , de la chaleur latente de changement d'état, de la biréfringence magnétique, de l'intensité et du spectre de la lumière diffusée en volume.

C H A P I T R E VIII

ANISOTROPIE DE L'ABSORPTION LUMINEUSE DANS UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE ORIENTE.

Un cristal liquide nématique est un milieu optiquement anisotrope, le tenseur constante diélectrique faisant intervenir l'orientation des molécules. Les fluctuations d'orientation des molécules donnent lieu à une diffusion de la lumière qui est très intense (typiquement 10^6 fois plus intense que la diffusion par les fluctuations de densité dans un liquide usuel). Cette diffusion par les nématiques a été étudiée expérimentalement en premier lieu par Chatelain ⁽⁶⁷⁾. Une analyse théorique rendant compte de ces résultats a été donnée par P.G. De Gennes ⁽²¹⁾. Cette diffusion intense est responsable de la turbidité caractéristique de la phase nématique. Le coefficient d'absorption correspondant, n'est autre que la section efficace de diffusion, dont le calcul peut se ramener tout d'abord au calcul de l'intensité rayonnée par une distribution de dipôles dans le milieu éclairé. Nous verrons qu'il est nécessaire de tenir compte du rôle de l'anisotropie optique du milieu dans le rayonnement, alors que dans la référence 21, P.G. De Gennes (dont le but était le calcul de la section efficace de diffusion par unité d'angle solide) avait fait une hypothèse simplificatrice en considérant que le champ électrique était rayonné par un milieu pratiquement isotrope. Nous avons effectué un premier calcul de la section efficace de diffusion par un milieu anisotrope. Ce calcul était peu rigoureux sur certains points, mais le résultat final est identique à celui obtenu récemment par Lax et Nelson, ⁽⁶⁸⁾ qui ont mis au point indépendamment un calcul plus correct pour interpréter la diffusion Brillouin dans certains cristaux. Après avoir exposé le calcul sous sa forme correcte, nous appliquons ensuite le résultat obtenu au cas particulier du liquide nématique. Nous verrons alors que la mesure des coefficients d'absorption dans trois géométries simples permet de déterminer les trois constantes élastiques de Franck du liquide nématique, si les indices de réfraction sont connus. Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus avec le M.B.B.A. à 23°C. Nous en avons déduit des valeurs des trois constantes élastiques qui sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres procédés.

Il est à signaler toutefois que compte tenu des difficultés que nous avons rencontrées dans l'exploitation des résultats expérimentaux, l'emploi de cette méthode pour la mesure précise des constantes élastiques nous

semble très délicat.

I - Section efficace de diffusion dans un milieu anisotrope

Nous avons vu au chapitre I qu'un nématique est optiquement uniaxe en tout point \vec{r} , et que le tenseur constante diélectrique est de la forme (eq 1-5) : $\epsilon_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + \epsilon_a (v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta})$.

Nous utiliserons la notation :

$$\vec{\epsilon}(\vec{r}) = \bar{\epsilon} + \epsilon_a (\vec{V}(\vec{r}) : \vec{V}(\vec{r}) - \frac{1}{3}) \quad (8-1)$$

$\vec{V}(\vec{r})$ est un vecteur unitaire parallèle à la direction d'alignement des molécules au point \vec{r} , et $\epsilon_a = \Delta \epsilon_S$. Les fluctuations $\delta \vec{V}$ de $\vec{V}(\vec{r})$ par rapport à l'orientation moyenne \vec{V}_0 (imposée par exemple par un champ magnétique) créent des fluctuations $\delta \vec{\epsilon}$ de $\vec{\epsilon}$ et par conséquent diffuseront la lumière. On peut montrer (*) que le champ électrique diffusé \vec{E}_d peut se calculer comme le champ rayonné par les courants et charges :

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}, \quad \rho = -\frac{1}{4\pi} \text{div } \vec{P}, \text{ où :}$$

$$\vec{P} = \int \delta \vec{\epsilon}(\vec{r}) \vec{E}_1(\vec{r}) d^3r \quad (8-2)$$

\vec{E}_1 désignant le champ dans le milieu en l'absence de fluctuations.

\vec{E}_d est solution de l'équation, dérivée des équations de Maxwell :

$$\text{rot rot } \vec{E}_d = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\bar{\epsilon}_0 \vec{E}_d)}{\partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \quad (8-3)$$

avec $\bar{\epsilon}_0 = \bar{\epsilon} + \epsilon_a \vec{V}_0 : \vec{V}_0$. Nous allons traiter ce problème dans le cas où le champ incident est de la forme $\vec{E}_1(\vec{r}, t) = \vec{E}_1(\vec{r}) e^{i\omega_0 t}$. Alors ρ , \vec{j} et \vec{E}_d seront proportionnels à $e^{i\omega_0 t}$, on pourra remplacer $\partial/\partial t$ par $i\omega_0$ et ne plus considérer que la dépendance sur \vec{r} de ces fonctions :

$$\vec{E}_d(\vec{r}, t) = \vec{E}_d(\vec{r}) e^{i\omega_0 t}$$

Si on introduit la transformée de Fourier de $\vec{E}_d(\vec{r})$:

$$\vec{E}_d(\vec{k}) = \int \vec{E}_d(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r$$

* Dans toute la discussion qui va suivre, on négligera la dépendance temporelle des fluctuations de $\vec{\epsilon}$, ce qui est justifié puisqu'on s'intéresse à l'intensité diffusée intégrée sur toutes les fréquences.

L'équation 8-3 devient :

$$-\vec{k} \wedge [\vec{k} \wedge \vec{E}_d] - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\epsilon}_0 \vec{E}_d = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{P} \quad (8-4)$$

Nous allons tout d'abord résoudre l'équation sans second membre ($\vec{P}=0$) en suivant la méthode de Lax et Nelson ⁽⁶⁹⁾. Si on pose

$\vec{k} = \frac{n\omega}{c} \vec{s}$, cette équation s'écrit :

$$-\vec{s} \wedge (\vec{s} \wedge \vec{\mathcal{E}}) = \frac{\vec{\epsilon}_0}{n^2} \vec{\mathcal{E}} \quad (8-5)$$

Elle admet deux solutions bien connues (cf ref 69 § XII et App F) : dans un milieu anisotrope pour chaque direction \vec{s} , il existe deux directions de l'induction électrique $\vec{\mathcal{D}}_j = \vec{\epsilon}_0 \vec{\mathcal{E}}_j$ ($j=1,2$), perpendiculaires entre elles et à \vec{s} , relatives à deux ondes planes se propageant sans se déformer avec un vecteur d'onde $\vec{k}_j = n_j \frac{\omega}{c} \vec{s}$ (cf figure 34) ; les directions $\vec{\mathcal{D}}_j$ et les indices associés n_j sont respectivement les directions et les longueurs des axes principaux de l'ellipse, intersections de l'ellipsoïde des indices avec le plan perpendiculaire à \vec{s} passant par son centre.

Il y a une troisième solution de 8-5 correspondant à $\vec{\mathcal{E}}_3 // \vec{s}$ et $\frac{1}{n_3} = 0$; cette solution représente une onde plane ne se propageant pas (indice de réfraction infini).

D'autre part, soient deux directions $\vec{\mathcal{E}}_j$ et $\vec{\mathcal{E}}_k$ solutions de 8-5 :

$$\begin{aligned} -\vec{\mathcal{E}}_j \cdot [\vec{s} \wedge (\vec{s} \wedge \vec{\mathcal{E}}_k)] &= \frac{1}{n_k^2} \vec{\mathcal{E}}_j \cdot \vec{\epsilon}_0 \vec{\mathcal{E}}_k \\ &= -[\vec{s} \wedge (\vec{s} \wedge \vec{\mathcal{E}}_j)] \cdot \vec{\mathcal{E}}_k = \frac{1}{n_j^2} \vec{\epsilon}_0 \vec{\mathcal{E}}_j \cdot \vec{\mathcal{E}}_k \end{aligned}$$

car les opérateurs $\{\vec{s} \wedge \vec{s} \wedge \}$ et $\{\vec{\epsilon}_0\}$ sont symétriques.

Les valeurs des n_j étant différentes (sauf cas très particuliers) :

$$\vec{\mathcal{E}}_j \cdot \vec{\epsilon}_0 \vec{\mathcal{E}}_k = \delta_{jk} \quad (8-6)$$

ce qui normalise les vecteurs $\vec{\mathcal{E}}_j$. La disposition de ces vecteurs, ainsi que celle des vecteurs $\vec{\mathcal{D}}_j = \vec{\epsilon}_0 \vec{\mathcal{E}}_j$ est représentée sur la figure 34. Posons à présent $\vec{E}_d = \sum_j \tilde{E}_{dj} \cdot \vec{\mathcal{E}}_j$. L'équation 8-4 s'écrit alors :

$$\sum_j \left(\frac{n^2}{n_j^2} - 1 \right) \tilde{E}_{dj} \cdot \vec{\mathcal{D}}_j = \vec{P}$$

et en multipliant scalairement par $\vec{\mathcal{E}}_j$ compte tenu de 8-6 :

$$\tilde{E}_{dj} = \frac{\vec{P} \cdot \vec{\mathcal{E}}_j}{\frac{n^2}{n_j^2} - 1}$$

soit encore :

$$\vec{E}_d(\vec{k}) = \left\{ \frac{\omega^2}{c^2} \sum_j \frac{\vec{e}_j : \vec{e}_j}{\frac{k^2}{n_j^2} - \frac{\omega^2}{c^2}} \right\} \vec{P}(\vec{k})$$

On aura enfin :

$$\begin{aligned} \vec{E}_d(\vec{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{E}_d(\vec{k}) d^3k \\ &= \int \vec{G}(\vec{r} - \vec{r}') \vec{P}(\vec{r}') d^3r' \end{aligned}$$

où \vec{G} est la généralisation d'une fonction de Green pour le champ diffusé :

$$\vec{G}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ \frac{\omega^2}{c^2} \sum_j \frac{\vec{e}_j(\vec{s}) : \vec{e}_j(\vec{s})}{\frac{k^2}{n_j^2(\vec{s})} - \frac{\omega^2}{c^2}} \right\} d\vec{k} \quad (8-7)$$

Le sens à donner aux singularités de G est bien déterminé car la solution physique est nécessairement une onde sortante (pour obéir au principe de causalité)⁽⁷⁰⁾.

Nous nous intéressons au champ diffusé à des distances grandes devant la longueur d'onde optique : $kr \gg 1$. Il semble donc approprié d'utiliser ici la méthode de la phase stationnaire au cours de l'intégration. Notre calcul initial comprenait une première intégration sur les angles par cette méthode, suivie d'une intégration par résidus sur les modules de k . Il était en tout point analogue à un premier calcul de Lax et Nelson (ref 69 § XIV). Cependant ces auteurs ont montré ensuite (ref 68 § 2) que la méthode correcte consiste à faire l'intégration par résidus en premier.

Le résultat rigoureux obtenu pour \vec{G} est :

$$\vec{G}(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \sum_{j=1,2} n_j(\vec{s}_j) \vec{e}_j(\vec{s}_j) : \vec{e}_j(\vec{s}_j) \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}}{4\pi r} \frac{\cos \delta_j}{\sqrt{K_j}}$$

\vec{k}_1 et \vec{k}_2 sont les directions des vecteurs d'onde relatifs aux deux ondes se propageant sans se déformer pour lesquelles la normale à l'ellipsoïde des indices (direction du vecteur de Poynting) a la direction de \vec{r} (fig. 35) ; $n_j(\vec{s}_j)$, $\vec{e}_j(\vec{s}_j)$ et δ_j représentent les indices, les vecteurs \vec{e} , et les angles entre \vec{e} et $\vec{\omega}$ correspondants.

On montre alors que \vec{e}_1 et \vec{e}_2 sont perpendiculaires (ref 45, chapitre XIV); leur disposition est schématisée sur la figure 35. K_j est la cour-

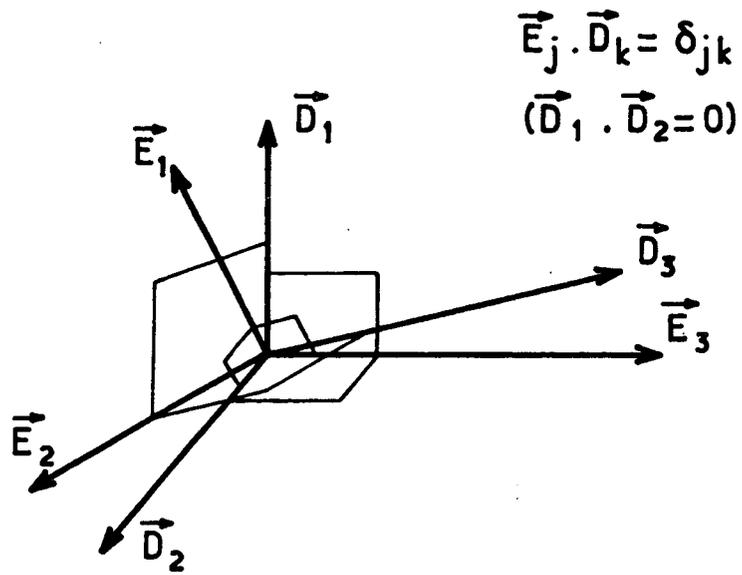


Fig. 34

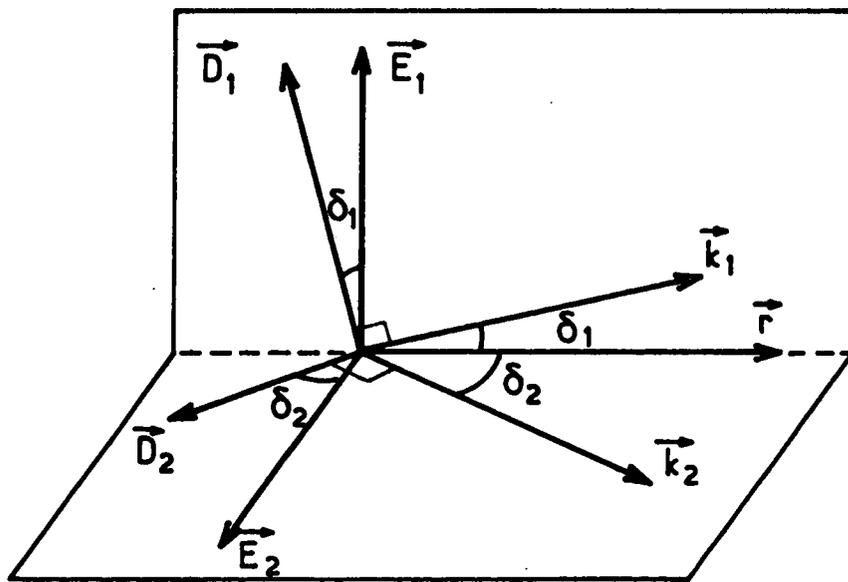


Fig. 35

bure gaussienne de la surface de l'ellipsoïde des indices dans la direction de \vec{s}_j (produit des courbures relatives à deux sections principales).

Le terme $j=3$ dans 8-7 correspond à un mode qui ne se propage pas et donne dans G des termes en $1/r^2$ que nous avons négligés.

Lorsque le champ incident est de la forme $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} E_1 \vec{i}$, le champ diffusé est finalement donné par l'expression suivante, en tenant compte de 8-2 :

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{\omega^2 E_1}{4\pi c^2} \sum_j \vec{\epsilon}_j n_j \frac{\cos \delta_j}{\sqrt{K_j}} \int_V e^{i\vec{k}_j(\vec{r}-\vec{r}')} \vec{\epsilon}_j \frac{\delta \epsilon(\vec{r}') \vec{i}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d^3 r'$$

L'intégrale porte sur le volume éclairé V.

Si \vec{r} est grand devant les dimensions du volume éclairé :

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{\omega^2 E_1}{4\pi c^2 r} \sum_j n_j \frac{\cos \delta_j}{\sqrt{K_j}} \vec{\epsilon}_j (\vec{\epsilon}_j \cdot \delta \epsilon(\vec{q}_j) \vec{i}) e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}$$

en posant : $\vec{q}_j = \vec{k}_j - \vec{k}$, et $\delta \epsilon(\vec{q}_j) = \int_V e^{-i\vec{q}_j \cdot \vec{r}'} \delta \epsilon(\vec{r}') d^3 r'$

Nous allons réexprimer $\vec{E}_d(\vec{r})$ en faisant intervenir au lieu de $\vec{\epsilon}_j$ le vecteur unitaire \vec{f}_j dirigé dans la direction $\vec{\epsilon}_j$. D'après 8-5, 8-6, on calcule :

$$\vec{\epsilon}_j \cdot \vec{\epsilon}_0 \vec{\epsilon}_j = 1 = |\vec{\epsilon}|^2 \cos^2 \delta_j n_j^2$$

soit : $\vec{\epsilon}_j = \cos \delta_j n_j \vec{f}_j$.

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{4\pi c^2} \frac{E_1}{r} \sum_j \frac{1}{n_j \cos \delta_j \sqrt{K_j}} \vec{f}_j (\vec{f}_j \cdot \delta \epsilon(\vec{q}_j) \vec{i}) e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} \quad (8-8)$$

On retrouve la formule classique pour le milieu isotrope (1) en faisant $n_1 = n_2 = n$, $\delta_j = 0$, $\sqrt{K_j} = 1/n$.

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{4\pi c^2} E_1 \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} \vec{f}(i \cdot \vec{f}) \delta \epsilon(\vec{q})$$

\vec{f} étant dans le plan de \vec{k} et de \vec{i} , et $\vec{q} = \vec{k}_1 - \frac{n\omega}{c} \frac{\vec{r}}{r}$

Le champ rayonné a donc été calculé comme une superposition d'ondes planes libres (solution des équations de Maxwell pour $\vec{P}=0$). Ces ondes interfèrent destructivement excepté les deux ondes planes dont le vecteur de Poynting est dirigé suivant la direction d'observation.

La section efficace de diffusion par unité d'angle solide est alors : ⁽¹⁾

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^2 \frac{S_d}{S_i}$$

S_i et S_d désignant les modules des vecteurs de Poynting des ondes incidentes et diffusées. On a vu que $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_2$ étaient perpendiculaires ; les champs magnétiques correspondants sont donc tels que $\vec{H}_1 // \vec{\epsilon}_2$ et $\vec{H}_2 // \vec{\epsilon}_1$ et par suite $S_d = \sum_j S_j$. Il n'y a pas de termes croisés entre les deux modes excités par \vec{P} . Rappelons aussi que $S_j = \frac{c}{4\pi n_j} \vec{E}_j \cdot \vec{D}_j = \frac{c}{4\pi} n_j \cos^2 \delta_j E_j^2$.

Si on se place dans le cas simple où l'onde incidente est plane et se propage sans déformation, on aura :

$$S_i = \frac{c}{4\pi} n_i \cos^2 \delta_i E_i^2$$

Finalement on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega^r} = \frac{\omega^4}{(4\pi c^2)} \frac{1}{n_i \cos^2 \delta_i} \sum_{j=1,2} \frac{1}{n_j \cos^2 \delta_j K_j} (f_j \delta \tilde{\epsilon}(\vec{q}_j) \cdot \vec{i})^2$$

si l'on désire se rapporter l'angle solide relatif aux vecteurs d'onde k ($d\Omega^r$ représentant l'angle solide des directions d'observation, ou encore des vecteurs de Poynting), il faut utiliser la transformation permettant de passer de $d\Omega^r$ à $d\Omega^k$, qui est différente pour chacun des deux modes (ref 68, équation 4-12) :

$$\frac{d\Omega_j^k}{d\Omega^r} = \frac{\cos \delta_j}{K_j n_j^2}$$

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega_j^k} = \frac{\omega^4}{(4\pi c^2)^2} \frac{1}{n_i \cos^2 \delta_i} \frac{n_j}{\cos^2 \delta_j} (f_j \delta \tilde{\epsilon}(\vec{q}_j) \cdot \vec{i})^2 \quad (8-9)$$

Chaque mode est donc pondéré, du fait de l'anisotropie optique du milieu par un facteur $n_j/n_i \cos \delta_i \cos^2 \delta_j$, qui peut apporter des corrections de l'ordre de 15% pour un nématique usuel. Il est donc indispensable de tenir compte de cet effet dans le calcul de la section efficace totale de diffusion

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega.$$

Pour un milieu isotrope $d\Omega_j^k = d\Omega^r$. On retrouve la formule classique ⁽¹⁾

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_0^4}{(4\pi c^2)^2} \delta \tilde{\epsilon}(\vec{q}) (\vec{i} \cdot \vec{f})^2 \quad (8-10)$$

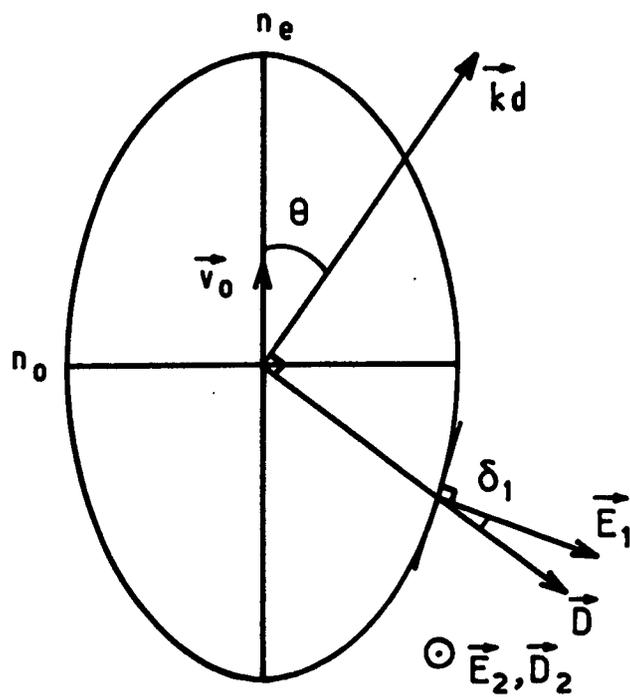


Fig. 36

II) Section efficace totale de diffusion pour un cristal liquide nématique.

Considérons à présent le cas d'un liquide nématique optiquement uniaxe, d'indices ordinaire et extraordinaire n_o et n_e , d'axe optique parallèle au vecteur unitaire \vec{v}_0 . Si \vec{v}_0 fait l'angle θ avec \vec{k}_d .

(figure 36) :

• \vec{f}_1 est dans le plan défini par \vec{k}_d et \vec{v}_0 , $\frac{1}{n_1^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2}$,

et $\delta_1 = \theta - \text{Arc tg} \left(\frac{n_o^2}{n_e^2} \text{tg } \theta \right)$

Ce mode correspond à l'onde extraordinaire. Nous utiliserons la notation $\vec{f}_1 = \vec{f}_e$.

• \vec{f}_2 est dans le plan perpendiculaire, $n_2 = n_o$, $\delta_2 = 0$. Ce mode correspond à l'onde ordinaire. Nous noterons $\vec{f}_2 = \vec{f}_o$.

D'après l'équation 8-1 les fluctuations de constante diélectrique résultant des fluctuations thermiques d'orientation peuvent s'écrire sous la forme :

$$\delta\epsilon = \epsilon_a (\delta\vec{v} : \vec{v}_0 + \vec{v}_0 : \delta\vec{v}) \quad (8-11)$$

si K_{11} , K_{22} , K_{33} sont les constantes élastiques de splay, torsion, flexion, χ_a l'anisotropie de la susceptibilité magnétique, De Gennes a montré que dans le cas de fluctuations thermiques (réf 21; voir également chapitre I, équation 1-3):

$$(\vec{f} \cdot \delta\epsilon(\vec{q}) \cdot \vec{i})^2 = \sum_{\alpha=1,2} \epsilon_a^2 \frac{kT [(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{i})(\vec{f} \cdot \vec{v}_0) + (\vec{e}_\alpha \cdot \vec{f})(\vec{i} \cdot \vec{v}_0)]^2}{K_{33} q_z^2 + K_{\alpha\alpha} q_\perp^2 + \chi_a H^2} \quad (8-12)$$

\vec{e}_2 et \vec{e}_1 sont les vecteurs unitaires perpendiculaires à \vec{v}_0 et respectivement à \vec{q} et \vec{e}_2 , $q_z = \vec{q} \cdot \vec{v}_0$, $q_\perp = \vec{q} \cdot \vec{e}_1$.

Nous avons calculé la section efficace totale de diffusion :

$$\sigma = \sum_j \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma_j}{d\Omega_j} d\phi \quad (8,9)$$

pour trois géométries différentes : (1) $\vec{k} // \vec{v}_0$, (2) $\vec{k} \perp \vec{v}_0$, $\vec{i} \perp \vec{v}_0$, (3) $\vec{k} \perp \vec{v}_0$, $\vec{i} // \vec{v}_0$. Nous avons constaté que le terme magnétique $\chi_a H^2$ donne une contribution négligeable.

Dans les trois géométries choisies, l'intégrale sur ϕ est simple, mais l'intégrale sur θ ne peut pas être effectuée littéralement. Le détail du calcul a été reporté dans l'appendice F ainsi que les résultats obtenus sous forme d'intégrales de la variable $u = \cos \theta$. Il fait intervenir les quantités réduites :

$$a_{\alpha} = \frac{K_{\alpha\alpha}}{K_{33}} \quad b = \frac{n_e}{n_0} \quad \sigma_0 = \frac{kT}{4\pi} \frac{\omega_0^2}{c^2} \frac{\epsilon_a^2}{K_{33} n_0^2}$$

ces intégrales ont été calculées numériquement pour un certain nombre de valeurs des paramètres à l'aide de la méthode de Gauss ⁽⁷¹⁾ sur un ordinateur. Pour des valeurs de b et de ϵ_a/n_0 fixées, autrement dit, si les indices sont connus, la mesure des trois valeurs de σ permet la détermination des trois constantes élastiques.

Remarque :

En l'absence de champ magnétique, le fait de supposer le milieu optiquement isotrope conduit à une section efficace infinie dans les cas (2) et (3).

III - Résultats expérimentaux

Le montage utilisé (figure 37) comprend le laser He-Ne de 60mw muni d'un rotateur de polarisation (cf chapitre V), un aimant permanent pour orienter l'échantillon contenu dans une cellule en quartz ou en pyrex, d'épaisseur très uniforme, un diaphragme variable permettant de modifier l'angle solide de détection, et un détecteur (photomultiplicateur ou cellule photoélectrique).

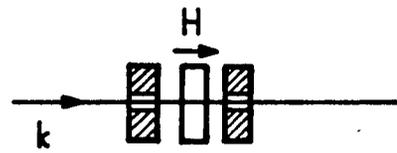
Dans les géométries (2) et (3) où le faisceau incident est perpendiculaire au champ magnétique, nous avons utilisé l'aimant tel quel. Le champ alors obtenu est de 1000 Gauss. Dans la géométrie (1), le faisceau est parallèle au champ et nous avons adapté à l'aimant des pièces polaires percées : on réalise alors, suivant les pièces polaires utilisées, un champ de 1000 à 3000 Gauss.

Le M.B.B.A. utilisé était très pur ($t_c = 45^\circ 5$). Nous voulions en effet utiliser les résultats des mesures d'indices ^{(55) (62)} qui ont également été faites sur des échantillons très purs. Ces indices dépendent de manière appréciable de la pureté du produit : la biréfringence diminue de 10% lorsque t_c baisse de 5° . Or, pour des coefficients d'absorption donnés, une variation de 10% de la biréfringence conduit à une variation de 20% des constantes élastiques déduites des valeurs de ces coefficients d'absorption (ceci traduit le fait que l'anisotropie de l'absorption pour le M.B.B.A. dépend un peu plus de la biréfringence que de l'anisotropie de l'élasticité).

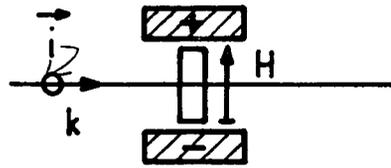
Dans certains cas, on a rajouté une lentille devant le laser de façon à focaliser le faisceau sur le diaphragme, ce qui permet de réduire l'angle solide de détection. Le plus petit angle solide que nous avons utilisé est alors un cône de demi-angle au sommet $\psi = 0,06^\circ$.



Géométrie I



Géométrie II



Géométrie III

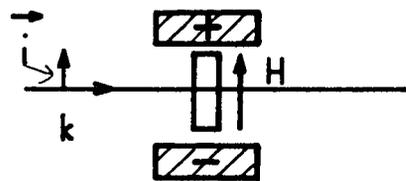
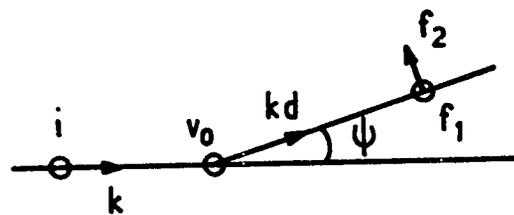
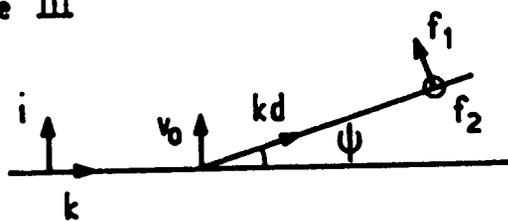
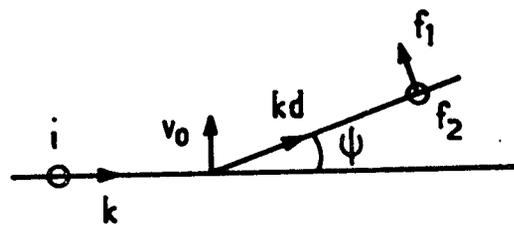
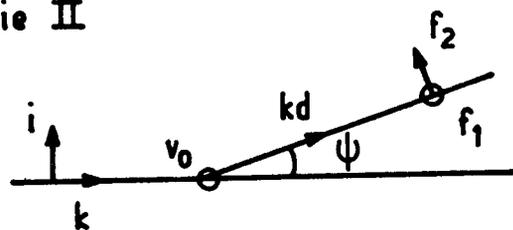


Fig. 37

Géométrie III



Géométrie II



Géométrie I

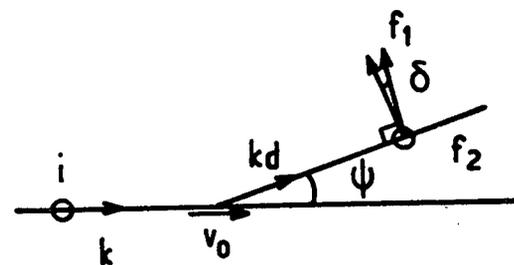
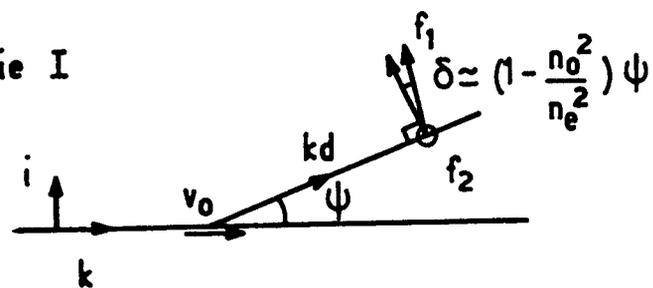


Fig. 38

Pour obtenir une bonne orientation du M.B.B.A sous l'effet du champ magnétique, il s'est révélé être très utile de chauffer le liquide au dessus du point de transition, puis de le laisser refroidir dans le champ magnétique sans plus le déplacer.

Une première série de mesures faites à 23° C avec pour angle solide de détection un cône de demi-angle au sommet $\psi = 0,06^\circ$ nous a donné des résultats entièrement différents de ce que nous avions prévu d'après les mesures de constantes élastiques que l'on peut trouver dans la littérature (72) à (76). Plus précisément, dans la géométrie (3) on obtenait des résultats aberrants, l'absorption mesurée étant jusqu'à 10 fois plus grande que la valeur attendue. D'autre part cette absorption variait d'un échantillon à un autre, et sur le même échantillon les valeurs mesurées n'étaient pas reproductibles. Enfin lorsqu'on augmentait l'angle solide de détection l'absorption diminuait rapidement alors que ce comportement n'était pas observé dans les deux autres géométries.

Ces résultats peuvent s'expliquer très bien en admettant que l'échantillon contient des défauts statiques de grandes longueurs d'onde [vecteurs d'onde q très petits], créés par les défauts de planéité des faces de verre et diffusant la lumière (77). On peut reprendre l'équation (8-12) en remplaçant kT par une énergie responsable de l'apparition des défauts $F(q)$ que nous supposons devenir très grande lorsque q tend vers 0. Si on suppose pour simplifier les constantes élastiques égales :

$$(\vec{f} \cdot \delta \epsilon(\vec{q}) \vec{i})_{\text{défauts}} = \frac{F(q) \epsilon_a^2}{Kq^2 + \chi_a H^2} \sum_{\alpha} [(\vec{i} \cdot \vec{e}_{\alpha})(\vec{f} \cdot \vec{v}_0) + (\vec{f} \cdot \vec{e}_{\alpha})(\vec{i} \cdot \vec{v}_0)]^2$$

si on se place à petit angle de diffusion ψ (fig 38), on voit que dans les géométries 2 et 3 la contribution la plus faible viendra de la polarisation $\vec{f} \perp \vec{i}$ pour laquelle $q \sim (n_e - n_0)k_0$ avec $k_0 = \omega_0/c$, car pour la polarisation \vec{f} perpendiculaire à \vec{f} , $q \sim k_0 \psi \ll (n_e - n_0)k_0$. Si on désigne par $F_{//}$ l'énergie des défauts lorsque le champ magnétique est parallèle aux faces de verre, $F_{//}(n_e k_0 \psi) \gg F_{//}[(n_e - n_0)k_0]$, et :

$$\left(\frac{d\sigma_3}{d\Omega}\right)_{\text{défauts}} \sim \frac{(n_e/n_0)^4 \psi^2 F_{//}(q=n_e k_0 \psi)}{K n_e^2 k_0^2 \psi^2 + \chi_a H^2} + \frac{n_0/n_e}{K k_0^2 (n_e - n_0)^2 + \chi_a H^2} F_{//}(q=(n_e - n_0)k_0)$$

$$\sim \frac{\psi^2 F_{//}(q=n_e k_0 \psi)}{K n_e^2 k_0^2 \psi^2 + \chi_a H^2}$$

Dans la géométrie (2), $\vec{f}_e \perp \vec{i}$, mais la contribution de \vec{f}_0 est rigoureusement nulle, (quelque soit ψ , et indépendamment de l'hypothèse K_{ii} égaux) car $\vec{f}_0 \cdot \vec{v}_0 = \vec{i} \cdot \vec{v}_0 = 0$

$$\left(\frac{d\sigma_2}{d\Omega}\right)_{\text{défauts}} \propto \frac{n_e/n_0 F_{//} (q=(n_e-n_0)k_0)}{K k_0^2 (n_e-n_0)^2 + \chi_a H^2} \ll \left(\frac{d\sigma_3}{d\Omega}\right)_{\text{défauts}}$$

Dans la géométrie (1) le champ est perpendiculaire aux faces de verre, l'énergie de défauts $F_{\perp}(q)$ sera donc différente. Comme pour le cas précédent, la contribution de \vec{f}_0 est nulle car \vec{f}_0 et \vec{i} sont \perp à \vec{v}_0 . On obtient :

$$\left(\frac{d\sigma_1}{d\Omega}\right)_{\text{défauts}} \propto \frac{\psi^2 (n_0^2/n_e^2)^2}{K n_0^2 k_0^2 \psi^2 + \chi_a H^2} F_{\perp}(q = n_0 k_0 \psi)$$

$$\sim \left(\frac{d\sigma_3}{d\Omega}\right)_{\text{défauts}} \frac{F_{\perp}(n_0 k_0 \psi)}{F_{//}(n_e k_0 \psi)}$$

Afin d'expliquer complètement les phénomènes observés, on est donc amené à admettre que $F_{\perp}(q) \ll F_{//}(q)$. Ceci suggère que les molécules tendent à s'orienter perpendiculairement aux faces de verre; ceci paraît d'ailleurs fort vraisemblable car les cellules ont été flambées avant remplissage et il est connu qu'un tel traitement favorise ce type de configuration \star)

La présence du terme $\chi_a H^2$ montre que la présence d'un champ magnétique diminue cette diffusion parasite. En effet, des expériences faites en collaboration avec F. Rondelez sur des échantillons de 250 μ orientés par frottement ont montré que l'absorption mesurée dans la géométrie (3) avec un angle solide de détection comparable était deux fois grande. Si cet échantillon avait eu 3mm d'épaisseur, il aurait donc produit une absorption 10^3 fois plus grande que celle que l'on

\star) Nous avons pu nous même nous en assurer dans certains cas. Nous avons mesuré pour la cellule de 1,3mm (dont les faces de verre n'étaient pas polies optiquement et par conséquent pas rigoureusement parallèles) le coefficient de réflexion en incidence normale sur la surface liquide-verre en l'absence de champ magnétique. Nous avons trouvé $\rho = (5,3 \pm 0,3) 10^{-4}$ alors que $\rho_{//} = \left(\frac{n_e - n_{\text{verre}}}{n_e + n_{\text{verre}}}\right) = 78,3 \cdot 10^{-4}$ et $\rho_{\perp} = \left(\frac{n_0 - n_{\text{verre}}}{n_0 + n_{\text{verre}}}\right) = 5,4 \cdot 10^{-4}$. Ceci confirme que dans cette cellule, les molécules sont orientées perpendiculairement aux parois de verre. Malheureusement cette méthode n'était pas applicable aux autres cellules étudiées dont les faces de verre étaient parfaitement parallèles.

mesure avec un champ magnétique de 1000 Gauss .

On constate enfin que lorsque l'on passe de la géométrie (2) à la géométrie (3), le faisceau transmis s'entoure d'un halo très intense de lumière de même polarisation que la lumière incidente , ce qui confirme l'hypothèse de diffusion par les défauts d'orientation. Ceci explique encore la non reproductibilité des mesures d'absorption dans la géométrie (3).

Il ne restait donc que deux possibilités de mesure des coefficients d'absorption cherchés : soit utiliser un champ magnétique extrêmement intense dont nous ne disposons pas, soit augmenter l'angle solide de détection afin de récupérer la lumière diffusée par les défauts, tout en évitant de collecter la lumière diffusée par les fluctuations thermiques.

Nous avons représenté sur la figure 39 les variations des intensités transmises dans la géométrie 3 en fonction de ψ , demi angle au sommet du cône constituant l'angle solide de détection, pour des valeurs différentes de l'épaisseur e . Les unités d'intensité sont arbitraires et différentes pour chaque épaisseur. On remarque que pour $e < 2\text{mm}$ les intensités transmises atteignent une valeur limite d'autant plus rapidement que e est petit. Pour $e = 3\text{mm}$ l'intensité continue à varier avec ψ . La partie initiale des courbes $\theta < 0,02$ rad. a le même aspect caractéristique; on est tenté de l'attribuer à la diffusion par la région distordue d'épaisseur ξ au voisinage des parois de verre présente dans toutes les cellules. En effet, le vecteur d'onde caractéristique $q = \sqrt{\frac{x_a}{K}}$ $H = \frac{1}{\xi}$ correspond à un angle de diffusion

$$\theta = \frac{q}{k_0} = \frac{1}{k_0} \sqrt{\frac{x_a}{K}} \quad H \sim 10^{-2} \text{ radian}$$

La partie suivante $\theta > 0,02$ radian est d'autant plus pentue que e est plus grand. On peut penser à l'attribuer à la diffusion par les défauts de volume proprement dits qui sont d'autant plus nombreux que l'échantillon est plus épais. Pour la cellule de 3mm d'épaisseur, il se peut que l'on collecte également de la lumière diffusée par les fluctuations thermiques, puisque l'intensité transmise augmente constamment avec l'angle de diffusion. Un calcul , (reporté dans l'appendice F), a permis d'évaluer l'ordre de grandeur de l'intensité diffusée (diffusion simple) par ces fluctuations. On en conclut que celle ci est trop faible pour pouvoir rendre compte de la variation de l'intensité transmise observée. En revanche, on ne peut pas ignorer l'influence possible de la diffusion

multiple : le calcul montre que l'intensité diffusée à l'ordre n est du même ordre de grandeur que l'intensité relative à la diffusion simple dans le cas $e = 3\text{mm}$. Aussi nous sommes nous borné à interpréter les résultats correspondant à des épaisseurs plus faibles.

Le figure 40 montre l'aspect de la variation des intensités transmises dans les trois géométries, en fonction de ψ , pour la cellule de 1,3 mm et pour une intensité incidente de 50 mw. On retrouve la variation importante avec ψ dans la géométrie 3. La variation de l'intensité dans la géométrie 2 est très faible, elle est inexistante dans la géométrie 1. On remarque également la grande anisotropie de l'absorption pour une épaisseur aussi faible. En prenant pour intensités transmises les valeurs correspondant aux paliers des courbes, et après correction des pertes par reflexion sur les faces de verre de la cellule, on a déduit ^{*)} les coefficients d'absorption suivants :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 4,9 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_2 &= 12,1 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_3 &= 14,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

A titre de comparaison, le coefficient d'absorption dans la phase isotrope est beaucoup plus faible ; nous l'avons mesuré approximativement :

$$\sigma_I \sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs de $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sont entachées de plusieurs erreurs :

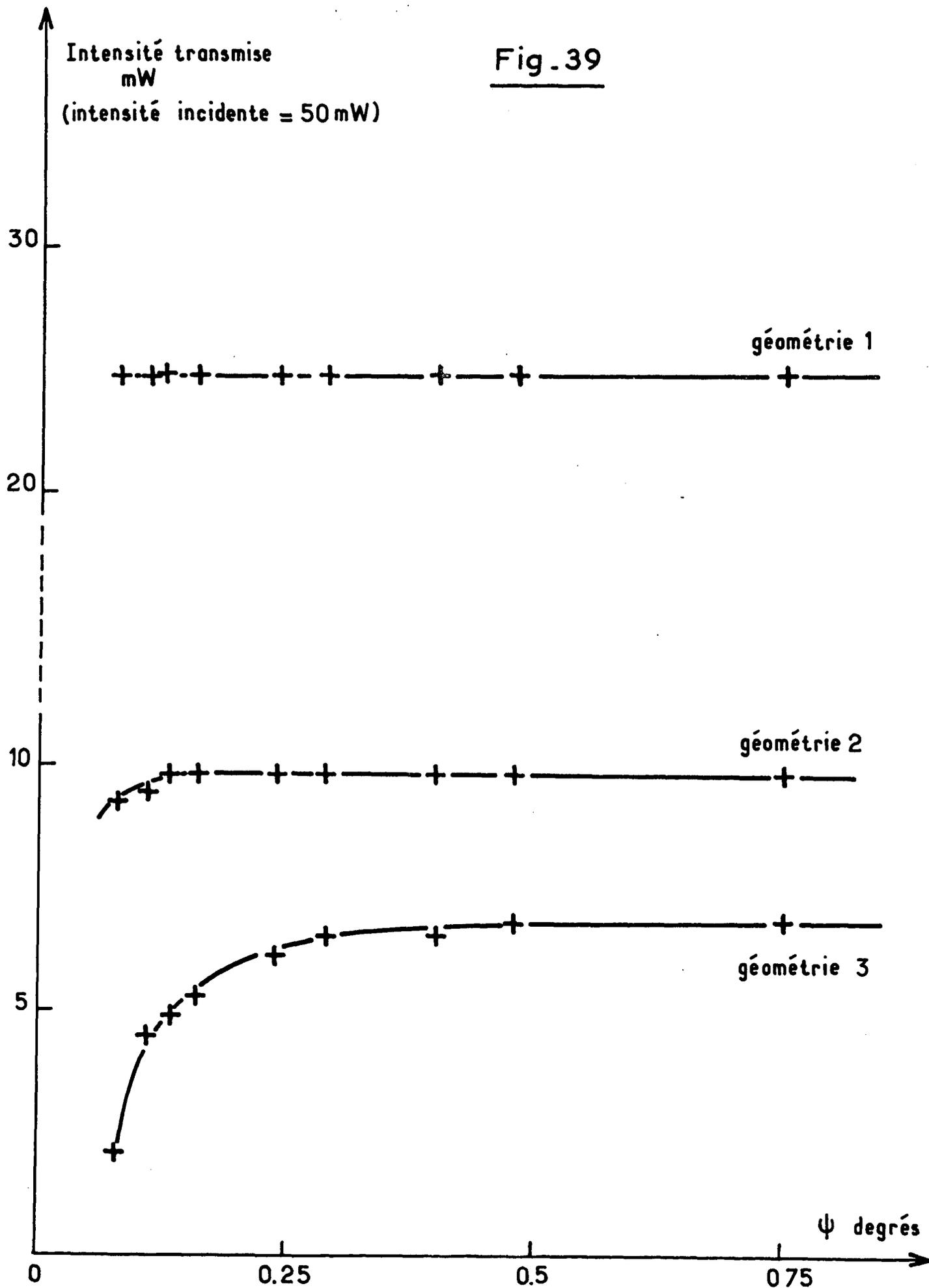
- l'erreur provenant de l'effet des molécules au voisinage des parois de verre qui ne sont pas orientées par le champ magnétique. Si σ_p est le coefficient d'absorption relatif à l'orientation des molécules sur les parois, ξ la longueur de corrélation magnétique correspondante ($\xi = \sqrt{\frac{K}{\chi_a}} \frac{1}{H}$), on obtient un ordre de grandeur de l'erreur par l'expression :

$$\frac{2\xi}{e} (\sigma_p - \sigma)$$

*) Les coefficients d'absorption ne sont autres que les sections efficaces totales de diffusion. En effet l'intensité diffusée par une tranche de milieu d'épaisseur $d\ell$, éclairée par un faisceau d'intensité I est $I_d = \sigma d\ell I$. L'intensité absorbée est $dI = -I_d = -\sigma d\ell I$. L'intensité transmise a donc une variation du type $I = I_0 e^{-\sigma \ell}$ avec un coefficient d'absorption σ .

Fig. 39

Intensité transmise
mW
(intensité incidente = 50 mW)



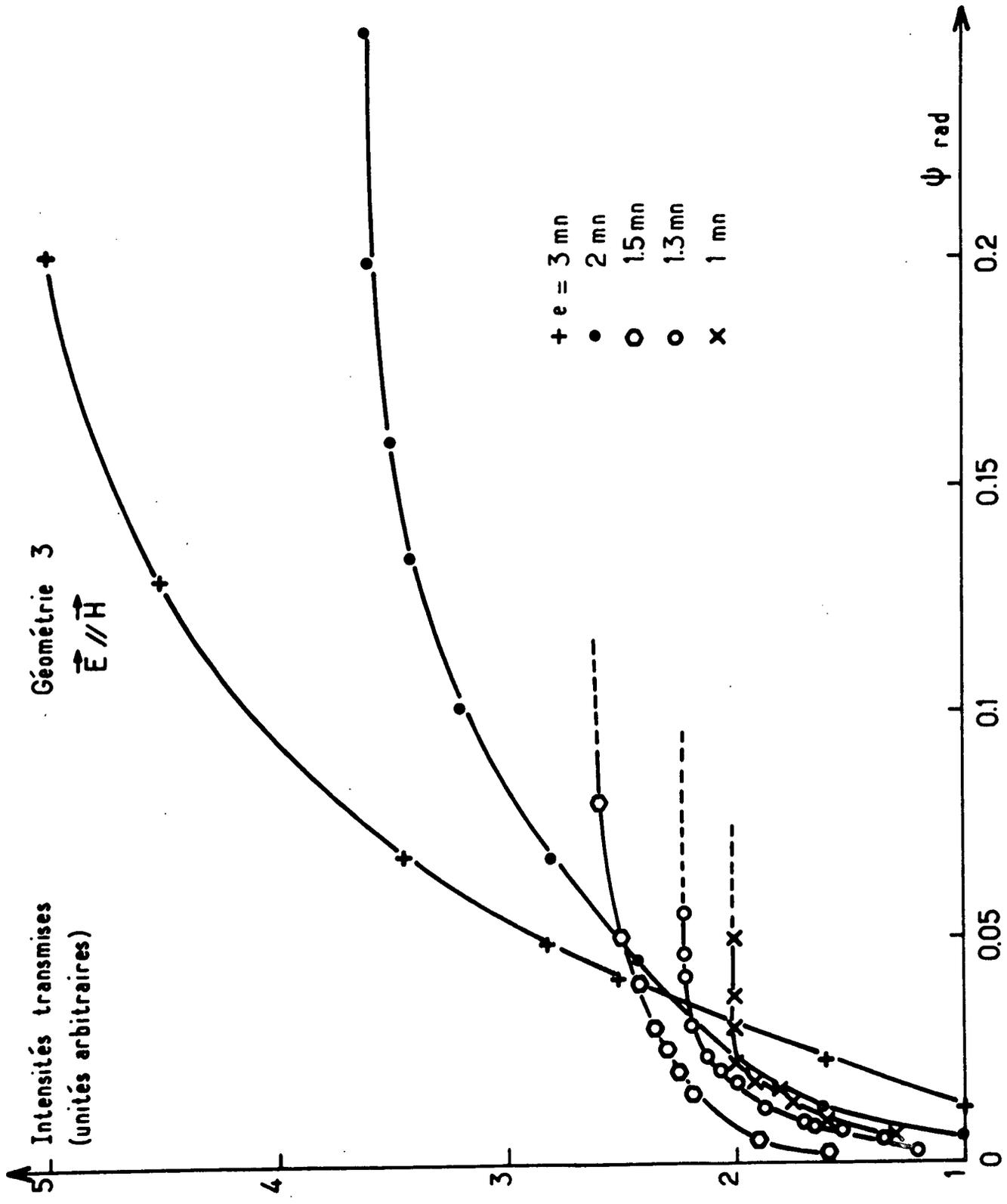


Fig - 40

Avec un champ de 1000 g dans les géométries 2 et 3, de 3000 g dans la géométrie 1, et sans faire d'hypothèse sur la direction de l'orientation imposée par les parois, on estime ainsi à 3% l'erreur maximum dans les trois géométries pour $e = 1,3$ mm.

N.B. dans la géométrie (1) on a vérifié que σ était indépendant du champ entre 1000 et 3000 g. Ceci confirme que l'orientation des molécules est perpendiculaire aux parois. Dans cette hypothèse $\Delta\sigma=0$ pour cette géométrie.

- l'erreur provenant des autres types d'absorption, qui pourraient éventuellement être aussi anisotropes. Leur ordre de grandeur ne se modifiant probablement pas lors du passage dans la phase isotrope, on peut estimer que cette erreur est de l'ordre de σ_1 , section efficace de diffusion dans la phase isotrope, soit d'environ 2%.
- l'erreur liée à la mesure des indices de réfraction. Nous avons utilisé les valeurs de Haller ⁽⁶²⁾ qui estime la précision sur les indices à 1,5%. Ceci conduit à une erreur sur les sections efficaces ainsi que sur les constantes élastiques deux fois plus grande.

Au total on obtient les valeurs des constantes élastiques avec une incertitude de l'ordre de 10% à 23° :

$$K_{33} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ dynes}$$

$$K_{11} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ dynes}$$

$$K_{22} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ dynes}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature ⁽⁷²⁾ à ⁽⁷⁶⁾.

Nous avons vérifié, toujours en prenant pour intensités transmises les valeurs relatives aux paliers, que σ_1 et σ_2 étaient les mêmes pour les trois autres cellules ($e=1, 1,5$ et 2 mm) aux incertitudes de mesures près, mais σ_3 est différente : $\sigma_3' = 13,3 \text{ cm}^{-1}$, ce qui conduit à des valeurs différentes des constantes élastiques :

$$K_{33} = 9,6 \cdot 10^{-7} \text{ dynes} \quad K_{11} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ dynes} \quad K_{22} = 11,5 \cdot 10^{-7} \text{ dynes}$$

La valeur de K_{22} est maintenant incompatible avec les résultats figurant dans la littérature ⁽⁷²⁾ à ⁽⁷⁶⁾. Ce résultat est inexplicable.

Nous avons bien remarqué qu'il était plus difficile d'obtenir une bonne orientation des molécules dans ces trois cellules qui sont en quartz que dans la cellule de 1,3 mm qui est en pyrex. Notre test de bonne orientation est l'obtention d'un minima d'intensité transmise dans la géométrie 3 et d'un maxima dans la géométrie 2, lorsque le champ est perpendiculaire

au faisceau incident et que l'on tourne la polarisation de ce faisceau. Ce test est sans doute suffisant pour la cellule de 1,3mm. Mais il doit rester de gros défauts d'orientation dans les autres cellules, qui faussent les mesures.

En conclusion, nous avons montré que l'on peut rendre compte de manière satisfaisante de l'anisotropie de la turbidité dans la phase nématique à l'aide de l'anisotropie des constantes élastiques et des indices de réfraction. Bien que la mesure des trois sections efficaces puisse être effectuée sur le même échantillon très pur, il semble délicat d'employer cette méthode pour la mesure précise des constantes élastiques à cause des difficultés d'orientation des échantillons et de l'incertitude qui subsiste sur le degré de cette orientation. Néanmoins cette méthode peut se révéler intéressante pour étudier les variations des constantes élastiques au voisinage d'un point de transition - en particulier: transition nématique- smectique A ; on sait que si la transition est du second ordre les constantes K_{22} et K_{33} divergent(6).

IV - Turbidité de la phase isotrope

Nous calculons dans ce paragraphe l'ordre de grandeur théorique de la section efficace de diffusion par les fluctuations thermiques dans la phase isotrope. Cette diffusion donne lieu comme dans la phase nématique à un processus d'absorption. Toutefois la diffusion étant beaucoup moins intense, l'absorption correspondante est plus faible.

On peut envisager deux types de fluctuations dans la phase isotrope.

1) Fluctuations de l'orientation des molécules.

Le problème ne se distingue pas de celui que nous avons traité pour la phase nématique. Seule diffère la valeur de $\epsilon_a = \Delta\epsilon S$ de l'anisotropie de la constante diélectrique. Rappelons que $\Delta\epsilon$ est l'anisotropie de la constante diélectrique du milieu supposé entièrement ordonné ($S=1$), et S est le paramètre d'ordre. Dans la phase nématique $S \sim 0,4$, dans la phase isotrope $S=0$ en champ nul. Cependant on a vu qu'en présence d'un champ magnétique parallèle à Oz dans la phase isotrope (cf chapitre I, equation 1-20) :

$$S = \frac{2}{3} (Q_{zz} - Q_{xx}) = Q = \frac{2\Delta\chi H^2}{9A}$$

Pour le M.B.B.A., $\Delta\chi \sim 3 \cdot 10^{-7}$, $A = 5 \cdot 10^5$ ($t-t^*$) ; à la température de transition $t=t_c = t^*+1^\circ$ (29) et avec un champ de 3000 G :

$$Q \sim 10^{-6}$$

Le rapport de la section efficace de diffusion correspondante à celle calculée dans la phase nématique est donc :

$$\frac{\sigma_I}{\sigma_N} \sim \left(\frac{10^{-6}}{0,4} \right)^2 \sim 10^{-11}$$

Avec $\sigma_N \sim 10 \text{ cm}^{-1}$; $\sigma_I \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$

Il en résulte une absorption tout à fait négligeable (1% pour une longueur de 10^8 cm).

2) Fluctuations du paramètre d'ordre

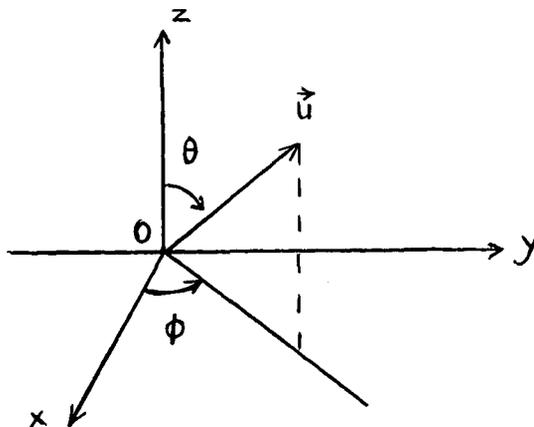
Du point de vue optique on peut considérer que le milieu est isotrope. La section efficace de diffusion par unité d'angle solide est alors (équations 8-9 et 8-10) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_0^2}{(4\pi c^2)^2} \langle (\delta\epsilon(\vec{q}) \cdot \vec{i})_{\perp}^2 \rangle$$

Le signe \perp désignant la composante de $\delta\epsilon \vec{e}_i$ perpendiculaire à la direction de diffusion, et les crochets une moyenne thermique. On a vu au chapitre I § IV que le tenseur constante diélectrique a pour expression dans la phase isotrope. $\epsilon_{\alpha\beta} = \bar{\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \Delta\epsilon Q_{\alpha\beta}$. On se placera dans le cas où le champ magnétique est nul : $Q_{\alpha\beta}$ est alors nul en moyenne mais l'agitation thermique crée des petites composantes non nulles de $Q_{\alpha\beta}$,

$$\delta\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{2}{3} \Delta\epsilon Q_{\alpha\beta}$$

On va prendre \vec{i} parallèle à Oz (schéma) et la direction du faisceau incident parallèle à Ox .



Si \vec{u} est le vecteur unitaire sur les directions de diffusion, il a pour composantes

$$\vec{u} \begin{cases} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{cases}$$

Alors $(\delta\epsilon \vec{i})_{\perp}^2 = [\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \delta\epsilon \vec{i})]^2 = (\delta\epsilon \vec{i})^2 - (\vec{u} \cdot \delta\epsilon \vec{i})^2$

$$= \frac{4}{9} \Delta\epsilon^2 [Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2 + Q_{zz}^2 - (Q_{xz} \sin\theta \cos\phi + Q_{yz} \sin\theta \sin\phi + Q_{zz} \cos\theta)^2]$$

De Gennes a calculé les moyennes thermiques (5)

$$\langle Q_{ZZ}^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{kT}{A} \frac{1}{1 + q^2 \xi^2}$$

$$\langle Q_{xz}^2 \rangle = \langle Q_{yz}^2 \rangle = \frac{kT}{2A} \frac{1}{1 + q^2 \xi^2}, \text{ dans l'hypothèse } L \gg L_2 \text{ avec } \xi^2 = \frac{L_1}{A}$$

et $q = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$

Donc :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_0^4}{(4\pi c^2)^2} \frac{4}{9} \Delta\epsilon^2 \frac{kT}{A} \left(1 + \frac{\sin^2\theta}{6}\right) \frac{1}{1 + 4k_0^2 \xi^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

La section efficace totale est alors :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\omega_0^4}{(4\pi c^2)^2} \frac{4}{9} \Delta\epsilon^2 \frac{kT}{A} 2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(1 + \frac{\sin^2\theta}{6}\right) \frac{1}{1 + 4k_0^2 \xi^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \\ &= \frac{\omega_0^4}{(4\pi c^2)^2} \Delta\epsilon^2 \frac{kT}{A} \frac{56}{27} \pi (1 - 2k_0^2 \xi^2) \end{aligned}$$

Pour $t = t_c = t^* + 1^\circ$ et $\xi \sim 100 \text{ \AA}$

$$\sigma \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$$

On voit en particulier que la mesure de σ permet d'obtenir une valeur approchée de A, si l'on néglige le terme en ξ^2 . Par ailleurs, l'étude de la variation de σ_I avec la température pourrait en principe permettre d'obtenir la valeur de ξ sachant que $A = a(T - T^*)$, mais on doit remarquer que $k_0 \xi$ est seulement de l'ordre de 0.1 au point de transition. De plus σ étant assez petit, il est possible que d'autres phénomènes d'absorption (aile d'une bande d'absorption par exemple) soient tout aussi importants et masquent en partie ce phénomène.

Rappelons que la section efficace que nous avons mesurée dans la phase isotrope loin de t_c vaut 0.2 cm^{-1} ce qui indique que les causes

d'absorption autres que la turbidité du liquide ne sont pas négligeables dans la phase isotrope, loin de t_c .

C H A P I T R E IX

FILMS MONOMOLECULAIRES A LA SURFACE DE L'EAU

Nous avons regroupé dans ce chapitre un certain nombre de résultats expérimentaux préliminaires sur la diffusion de la lumière par un liquide recouvert d'un film mince.

Nous avons tout d'abord réalisé une étude détaillée sur l'eau pure. Les spectres obtenus présentent un élargissement instrumental considérable car le régime de propagation des ondes de surface sur l'eau est oscillant et très peu amorti. Cet élargissement est dû en majeure partie à la largeur de la tache de diffraction qui entraîne une sélection insuffisante du vecteur d'onde des fluctuations. Nous avons corrigé cet effet à l'aide d'une méthode mise au point par d'autres auteurs ⁽⁵⁸⁾ pour corriger les raies Brillouin d'un élargissement semblable. Nous avons pu obtenir de la sorte la forme de la courbe de réponse instrumentale. Nous espérons ainsi pouvoir mesurer des différences de largeur significatives entre les spectres de l'eau recouverte par un film et l'eau pure. A partir des changements de la forme spectrale, et du calcul théorique exposé au chapitre III nous devons pouvoir déduire des renseignements sur les coefficients visco-élastiques du film.

L'effet le plus spectaculaire produit par la présence du film est l'abaissement de tension superficielle qui se reflète directement sur la fréquence du maximum du spectre. Nous avons pu observer cet effet sur des films monomoléculaires d'acide myristique et d'acide stéarique déposés à la surface de l'eau avec différentes concentrations superficielles. Nous avons observé des déplacements des fréquences du maximum des spectres variables suivant la concentration, mais aucun élargissement significatif. Ces mesures doivent être considérées comme des essais préliminaires et nous verrons que la comparaison des résultats à ceux obtenus par des procédés conventionnels pose actuellement des problèmes.

Nous prévoyons actuellement la construction d'un nouveau montage pour lequel le faisceau laser frapperait la surface dans le milieu de plus fort indice sous une incidence voisine de l'angle de réflexion totale. Certaines expériences réalisées au laboratoire ⁽⁴⁹⁾ ont montré qu'il est possible d'obtenir ainsi des intensités diffusées plus grandes et d'étudier la forme spectrale pour des angles de diffusion nettement supérieurs, pour lesquels l'élargissement instrumental devient négligeable.

I - Surface libre de l'eau pure

Nous avons mesuré le spectre de la lumière diffusée par la surface de l'eau à 21°C, dans le domaine de vecteurs d'onde $153 < q < 772 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons utilisé de l'eau bidistillée achetée en pharmacie et de l'eau tridistillée extrêmement pure que nous a aimablement donné Mme Ter-Minassian. En ce qui concerne la surface libre de l'eau nous n'avons pas observé de différences entre les différents échantillons utilisés (par contre nous verrons qu'il est indispensable d'utiliser l'eau très pure pour y déposer des films). L'eau était contenue dans une petite cuve cylindrique de 70 mm de diamètre en pyrex, de 4mm de hauteur, sans couvercle, placée à l'intérieur d'une cloche en pyrex destinée à mettre la surface à l'abri des poussières.

La Figure 41 montre l'aspect d'un spectre obtenu pour le vecteur d'onde $q=240 \text{ cm}^{-1}$. Si l'on prend les résultats de mesures conventionnelles (78) à 21°C :

$$\sigma = 72,6 \text{ dynes/cm}$$

$$\eta = 0,9810 \text{ centipoises}$$

$$\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3$$

pour $q = 240 \text{ cm}^{-1}$, $y = \frac{\sigma \rho}{4\eta^2 q} = 786$ est très supérieur à 1. Le spectre de la lumière diffusée doit donc être une raie Lorentzienne (equation 3-17) centrée à la fréquence (equation 3-18) :

$$\nu_q = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma q^3}{\rho}} \left(1 - \frac{1}{2y^{3/4}} \right) \quad (9-1)$$

de demi largeur :

$$\Delta \nu_q = \frac{\eta q^2}{\pi \rho} \left(1 - \frac{1}{2y^{1/4}} \right) \quad (9-2)$$

A l'aide, d'une part de ces équations, et d'autre part de la fréquence du pic et de la demi-largeur à mi-hauteur mesurées sur la courbe que représente la figure 41, on obtient en CGS :

$$\frac{\sigma}{\rho} = 72,4 \quad \left(\frac{\eta}{\rho} \right)_{ap} = 3,01 \cdot 10^{-2}$$

La valeur de σ/ρ est en bon accord avec les résultats des mesures conventionnelles, mais la valeur de $(\eta/\rho)_{ap}$ est trois fois trop grande. On remarque également sur la figure 41 que la courbe expérimentale n'a pas du tout une forme Lorentzienne.

Il en est ainsi pour tous les spectres que nous avons obtenus. Nous avons reporté dans la table 4 les résultats des mesures et nous les avons représentés sur la figure 42 en échelle logarithmique. Les

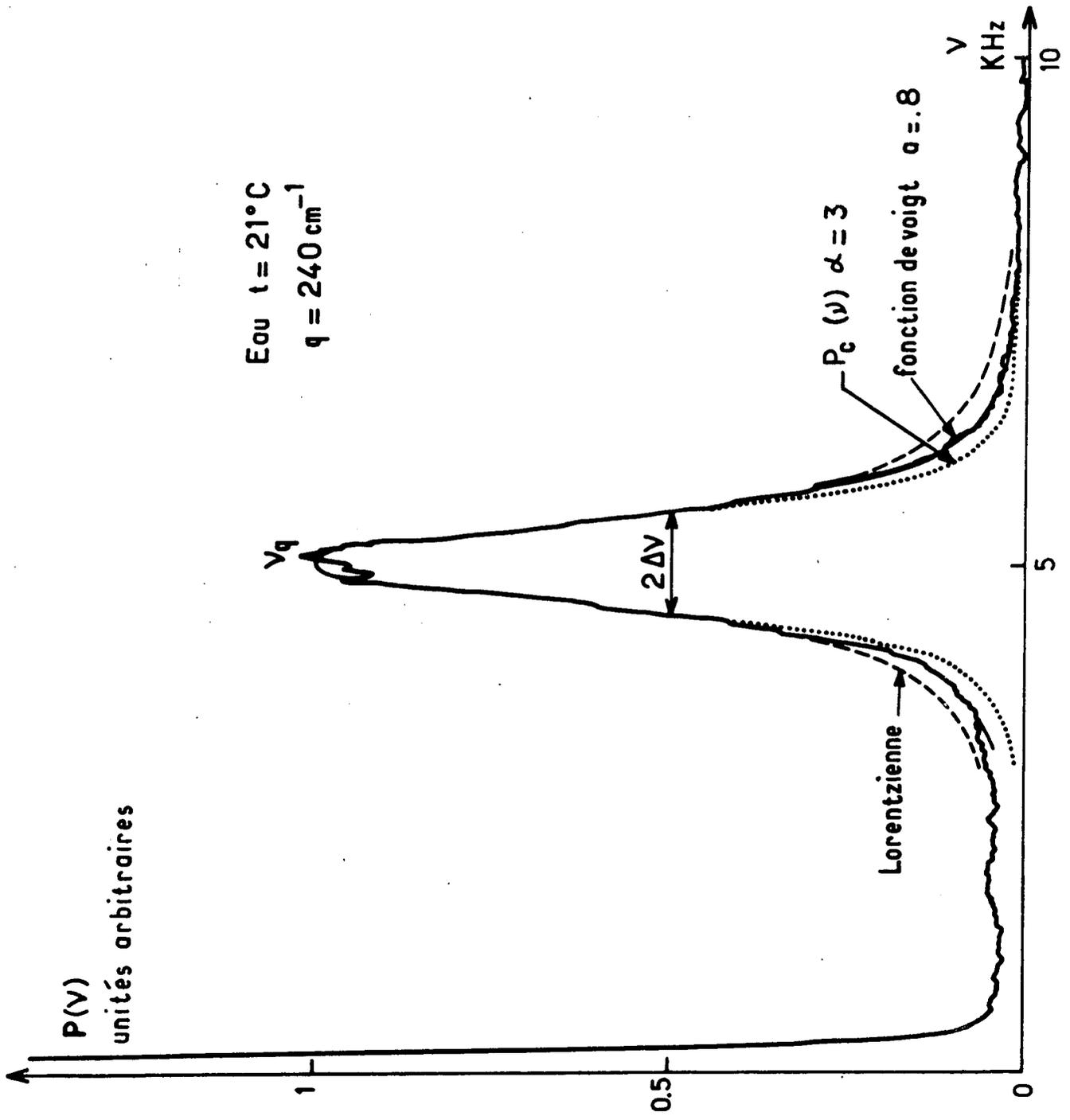
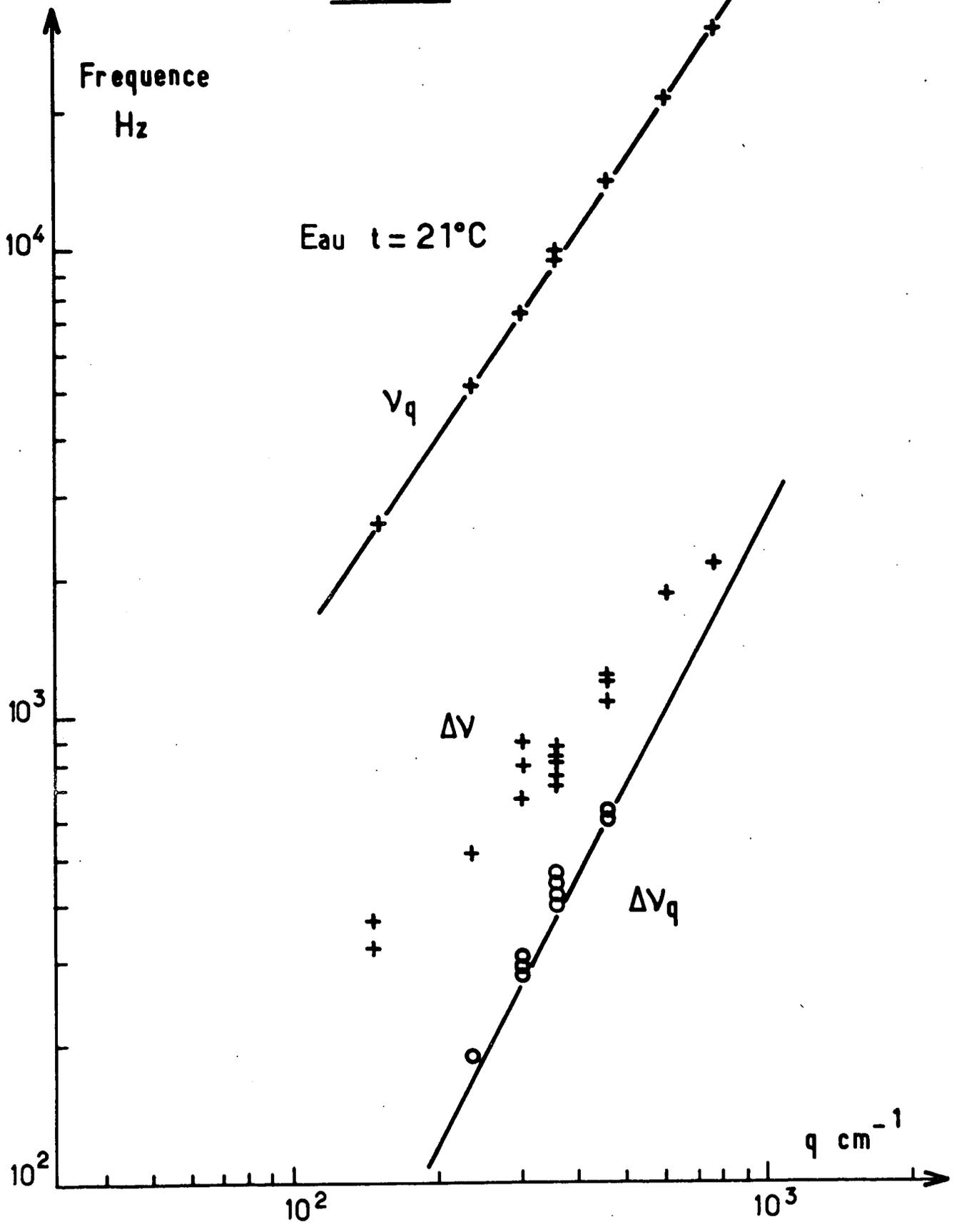


Fig.-41

Fig.42



courbes en traits pleins sont les courbes théoriques, obtenues d'après les équations 9-1 et 2 en prenant les valeurs de σ , η et ρ des tables (78). Remarquons que pour les vecteurs d'onde utilisés, les valeurs du paramètre y sont très grandes ($1220 < y < 242$), et l'équation 9-1 peut s'écrire :

$$v_q = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma q^3}{\rho}} \quad (9-3)$$

avec une erreur relative inférieure à $8 \cdot 10^{-3}$. Dans l'équation 9-2 nous avons utilisé les valeurs de y déduites des valeurs des tables, ce qui est justifié dans la mesure où on les utilise pour évaluer des petites corrections.

On constate que les valeurs expérimentales de v_q suivent bien la loi théorique 9-3. En faisant la moyenne des mesures de σ/ρ on déduit :

$$\frac{\sigma}{\rho} = (72 \pm 2) \text{ CGS}$$

en bon accord avec les mesures classiques (78).

Par contre les mesures des largeurs donnent une valeur de $(\eta/\rho)_{ap}$ qui diminue quand q augmente, et varie de $5 \cdot 10^{-2}$ à $1,3 \cdot 10^{-2}$. D'autre part, l'écart des courbes expérimentales par rapport aux Lorentziennes théoriques diminue également lorsque q augmente. Ces écarts ainsi que les valeurs de η/ρ varient considérablement d'une courbe à l'autre pour un même diaphragme. La figure 43 montre l'aspect d'un spectre correspondant à $q = 469 \text{ cm}^{-1}$ pour lequel en CGS :

$$\frac{\sigma}{\rho} = 72,3 \quad \frac{\eta}{\rho} = 1,88 \cdot 10^{-2}$$

En comparant avec celui de la figure 41, on voit que la forme de la courbe est pour ce cas ci beaucoup plus voisine d'une raie Lorentzienne. Le rapport signal sur bruit est moins bon : l'intensité diffusée est proportionnelle à $1/q^2$ (équation 4-23 et 3-8) elle a donc diminué d'un facteur 4 d'un spectre à l'autre. L'ensemble de ces résultats conduit à penser qu'il y a une importante correction d'élargissement instrumental. En effet le diaphragme annulaire recevant la lumière diffusée, a une certaine ouverture Δb (de l'ordre de 0,4mm). Or (équation 5-1) :

$$q_0 = k_0 \Delta\theta = k_0 \frac{b}{D}$$

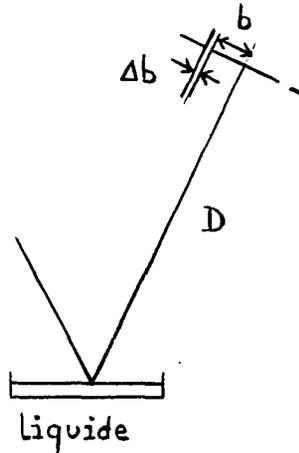
où b est le rayon du diaphragme, D la distance de la surface liquide au diaphragme (voir schéma). On ne sélectionne pas un seul vecteur d'onde mais tous les vecteurs d'onde d'un intervalle Δq autour de q_0

$$\frac{\Delta q}{q_0} = \frac{\Delta b}{b}$$

Pour les diaphragmes utilisés $0.01 < \frac{\Delta q}{90} < 0,07$

Le spectre mesuré est donc :

$$P_c(\nu) \propto \int_{q - \frac{\Delta q}{2}}^{q + \frac{\Delta q}{2}} \frac{1}{q^2} \frac{dq}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_q}{\Delta \nu_q}\right)^2}$$



en se limitant aux grandes valeurs du paramètre γ , où à chaque vecteur d'onde q correspond une forme spectrale lorentzienne; $\frac{\Delta q}{q_0}$ étant petit, ceci revient pratiquement à ajouter des Lorentziennes de même largeur et dont les maxima se déplacent dans un intervalle :

$$2\Delta \nu_I = \frac{3}{2} \frac{\Delta q}{q_0} \nu_{q_0} \quad (9-4)$$

autour de $\nu_{q_0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} q_0^3$. Le spectre observé est simplement la convolution du spectre théorique Lorentzien avec une forme de raie instrumentale qui a la forme d'un créneau carré de largeur $2\Delta \nu_I$ (fig 44 courbe 2)

$$P_c(\nu) \propto \int_{\nu_{q_0} - \Delta \nu_I}^{\nu_{q_0} + \Delta \nu_I} \frac{d\nu_q}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_q}{\Delta \nu_q}\right)^2}$$

$$P_c(\nu) \propto \frac{\Delta \nu_q}{\Delta \nu_I} \left\{ \text{Arc tg} \left(\frac{\nu - \nu_{q_0} + \Delta \nu_I}{\Delta \nu_q} \right) - \text{Arc tg} \left(\frac{\nu - \nu_{q_0} - \Delta \nu_I}{\Delta \nu_q} \right) \right\} \quad (9-5)$$

suivant les valeurs du paramètre $\alpha = \Delta \nu_I / \Delta \nu_q$ ce spectre a une forme variable intermédiaire entre une Lorentz de demi-largeur $\Delta \nu_q$ ($\alpha=0$)

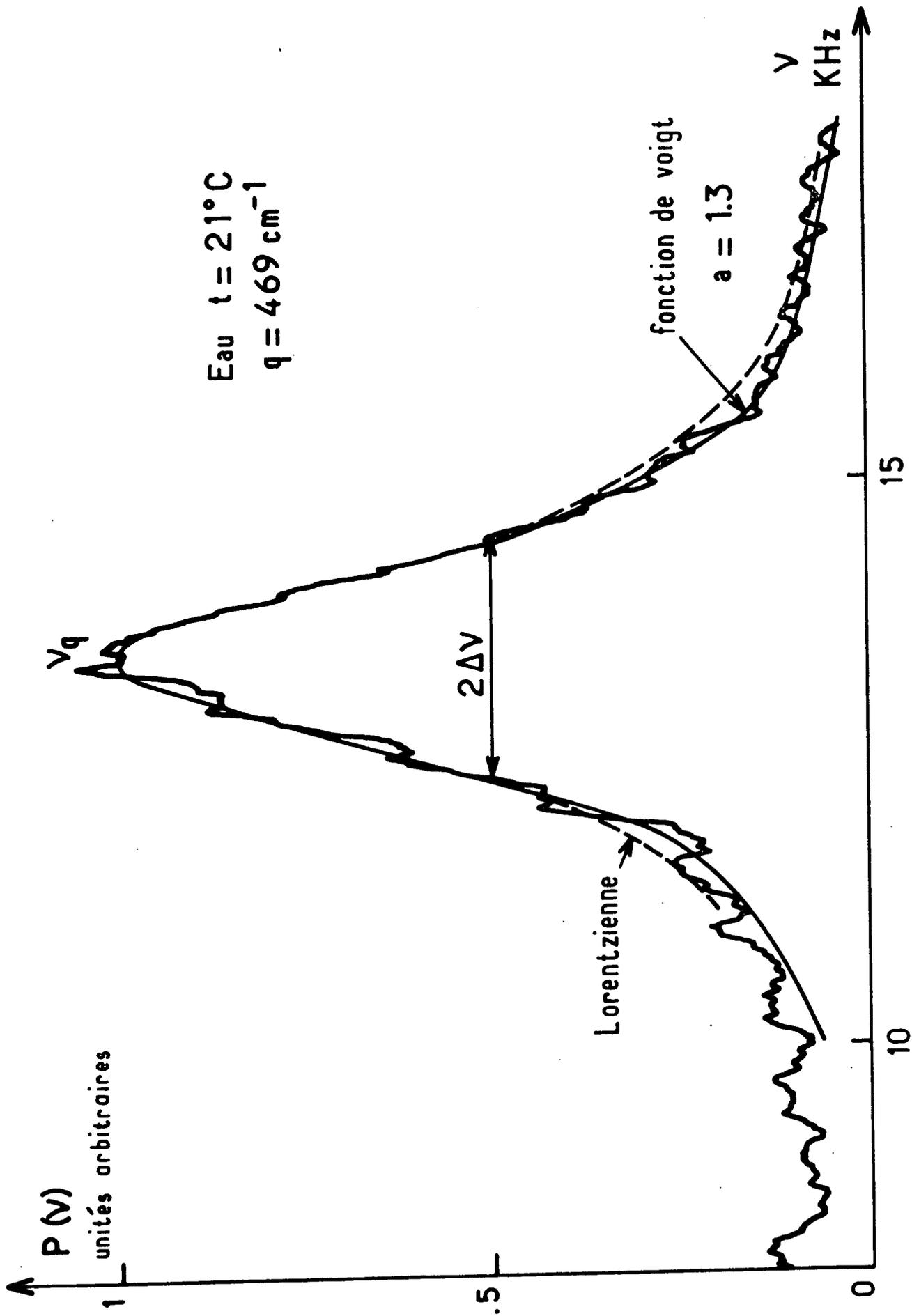


Fig - 43

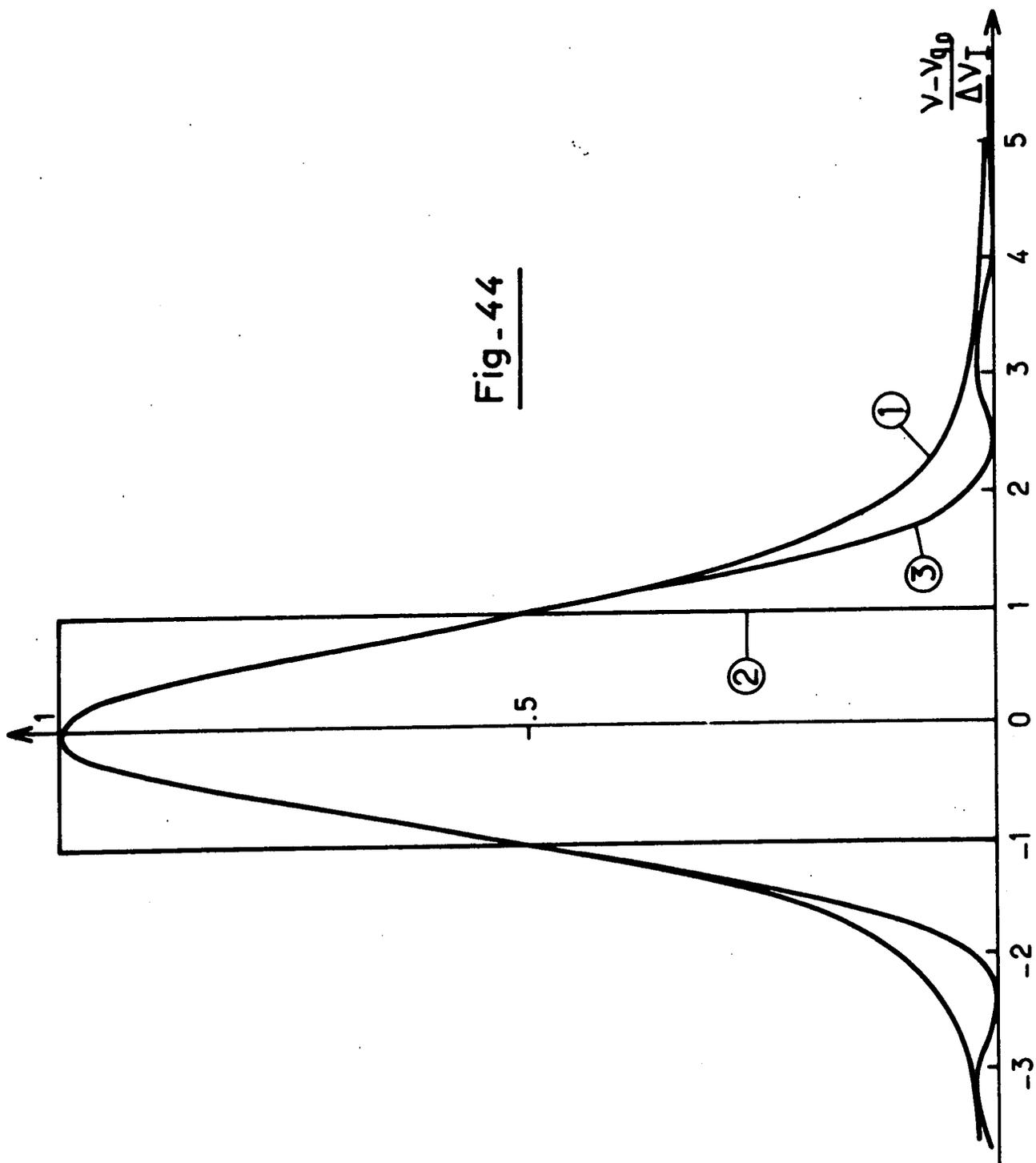


Fig - 44

et un crénau carré de largeur $2\Delta v_I$ ($\alpha \infty$). Sa demi largeur à mi-hauteur est :

$$\Delta v = \sqrt{\Delta v_q^2 + \Delta v_I^2} \quad (9-6)$$

Si l'on reprend la courbe de la figure 41 et si l'on essaye de rendre compte de la forme de courbe expérimentale avec l'expression 9-5, on est conduit à prendre $\alpha=1.2$, soit avec $\Delta v=500$ Hz :

$$\Delta v_q = 320 \text{ Hz}$$

et

$$\frac{\eta}{\rho} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ CGS}$$

ce qui diffère encore de la valeur des tables $\frac{\eta}{\rho} = 0,983 \cdot 10^{-2}$. Si au contraire l'on désire trouver cette dernière valeur de η/ρ , il faut prendre $\alpha=3$. La courbe théorique calculée à partir de 9-5 a été représentée en trait pointillé sur la figure 41. On voit qu'elle est très différente de la courbe expérimentale.

Devant ces résultats peu satisfaisants nous avons tenté d'employer une méthode de dépouillement mise au point pour extraire l'élargissement instrumental des raies de diffusion Brillouin ⁽⁵⁸⁾. La méthode utilise une fonction de Voigt pour forme de raie instrumentale. Les fonctions de Voigt $V(a,x)$ forment une famille de fonctions dont la forme dépend d'un paramètre a ; elles sont obtenues par la convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne ; dans les cas limites $a=0$ on retrouve une Gaussienne et $a \infty$ une Lorentzienne.

$$V(a,x) = \frac{H(a, 2\xi(a)x)}{H(a,0)}, \text{ où } H(a,x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{a}{a^2+(x-y)^2} e^{-y^2} dy$$

et $\xi(a)$ est défini par $V(a,1/2) = 1/2$.

Ces fonctions sont tabulées dans la référence 58. Elles ont une propriété importante : la convolution de deux fonctions de Voigt est encore une fonction de Voigt. La forme de raie expérimentale qui est la convolution d'une lorentzienne de demi-largeur Δv_q par la fonction de Voigt instrumentale de demi-largeur Δv_I de paramètre a_I , est donc aussi une fonction de Voigt de paramètre a et de demi largeur Δv . Les paramètres Δv et a peuvent se déduire de la forme de raie expérimentale. Si a_I est connu, on tire Δv_I de l'équation :

$$\frac{\Delta v}{\Delta v_I} = \frac{a - a_I}{\xi(a_I)} + F\left(\frac{\Delta v}{\Delta v_I}, a_I\right)$$

ξ et F étant des fonctions bien définies et tabulées dans la référence 58 . Puis on obtient Δv_q par :

$$\frac{\Delta v_q}{\Delta v_I} = \frac{a - a_I}{\xi(a_I)}$$

Nous avons déterminé a_I à partir d'un autre liquide, l'alcool éthylique absolu, pour lequel nous avons supposé connu le rapport $\frac{\eta}{\rho}$ que nous avons pris dans les tables ⁽⁷⁸⁾. Ce liquide présente un élargissement instrumental inférieur à celui de l'eau. Bien que de viscosité comparable, (à 21° $\eta = 1.18$ cp) il a une tension superficielle beaucoup plus faible (à 21°, $\sigma = 22,70$ dynes/cm). Les fréquences des maxima des spectres sont plus faibles et la largeur instrumentale Δv_I (proportionnelle à v_{q0} d'après 9-4) est donc également plus faible. Nous avons trouvé ainsi $a_I = 0.3$. La figure 44 donne l'aspect de cette forme de raie instrumentale (courbe (1)).

Nous avons dépouillé les courbes obtenues avec l'eau à l'aide de ce nouveau procédé. Nous avons fixé $a_I = 0,3$ et nous avons laissé varier Δv_I afin de tenir compte du caractère aléatoire de l'élargissement éventuel du aux vibrations mécaniques. Le paramètre a , caractérisant la forme d'un spectre expérimental, dépend de q car l'élargissement instrumental est plus important lorsque q est petit. Lorsque q augmente, les spectres expérimentaux se rapprochent d'une forme de Lorentz, donc a augmente. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4. Δq a été déduit de Δv_I par la formule 9-4. Nous constatons que pour un vecteur d'onde donné, il y a une grande dispersion dans les valeurs de Δv , a et Δv_I (la précision sur les valeurs mesurées de Δv est ± 10 Hz, sur les valeurs de a $\pm 0,05$). Ceci est probablement dû à l'effet des vibrations provoquant une dispersion supplémentaire sur les vecteurs d'onde qui n'est pas contrôlable. Nous obtenons :

$$\eta/\rho = (1.05 \pm 0.10) \text{ cst}$$

en bon accord avec les valeurs fournies par les tables de constantes pour la viscosité cinématique de l'eau.

On remarque que la précision sur η/ρ (10%) est plus faible que la précision sur σ/ρ (3%). En effet, l'élargissement instrumental est très important et η/ρ dépend de manière critique de la forme des spectres expérimentaux ; les mesures de la position des pics qui fournissent σ/ρ sont beaucoup plus précises que les mesures de forme spectrale. De plus, la forme de raie instrumentale est probablement affectée par

les vibrations et a_I n'est sans doute pas rigoureusement constant.

La valeur que nous obtenons pour Δq :

$$\Delta q = (30 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$$

est voisine de la dispersion sur les vecteurs d'onde que l'on attend du fait de la largeur du diaphragme $q_0 \Delta b/b$. Cependant nous avons tenté de réduire la largeur Δb des diaphragmes par un facteur 2 environ, sans obtenir de modifications de la largeur totale des spectres ni de Δq . La raison en est simple : la largeur angulaire de la tache de diffraction du faisceau fournie par l'optique du montage est :

$$\delta\theta = 1.22 \frac{\lambda}{d} \sim 3.10^{-4} \text{ rad}$$

en utilisant 2,5mm pour diamètre d du faisceau avant son entrée dans le montage (avant la lentille L_1 : figure 5).

La dispersion sur q correspondante est :

$$\Delta q_{\text{dif}} = k_0 \delta\theta \sim 30 \text{ cm}^{-1}$$

L'élargissement instrumental est donc du en majeure partie à la diffraction et ceci explique la raison pour laquelle la forme de raie instrumentale est beaucoup plus voisine de la fonction de diffraction d'une ouverture circulaire (figure 44 courbe 3) que d'un créneau carré (figure 44 courbe 2)

Sur les figure 41 et 43 on a représenté les fonctions de Voigt les plus proches du spectres expérimentaux : pour $q=240\text{cm}^{-1}$, $a=0,8$ et pour $q=469\text{cm}^{-1}$ $a=1,3$. L'accord avec le spectre expérimental est très satisfaisant ^{★)}

Remarque

Nous n'avons pas corrigé l'élargissement instrumental pour certains grands vecteurs d'onde, car le rapport signal sur bruit n'était pas suffisamment bon, et les différences entre une fonction de Voigt

★) Les spectres expérimentaux ne sont pas symétriques par rapport à la fréquence ν_q . Ceci vient du fait que le spectre théorique présente de légères différences vis à vis d'un spectre Lorentzien, notamment au voisinage de la fréquence 0. Le spectre théorique approché de l'oscillateur harmonique (équation 3-16) plus proche du spectre exact, a des valeurs environ quatre fois supérieures au spectre Lorentzien (eq. 3-17) à la fréquence 0; Les différences ne deviennent négligeables que pour $\nu > \nu_q - 2\Delta\nu$. Afin d'éviter des calculs compliqués d'intérêt discutable, nous nous sommes limités à ce domaine de fréquences.

et une Lorentzienne deviennent faibles lorsque q et par conséquent a augmentent.

En conclusion, il serait souhaitable de construire un nouveau montage dans lequel le faisceau est réfléchi totalement à la surface du liquide, analogue à celui construit par J. MEUNIER pour l'étude de l'interface liquide-vapeur du gaz carbonique près de son point critique. On gagnerait ainsi pour l'eau un facteur $15^{(49)}$ sur l'intensité diffusée par rapport au montage actuel.

On pourrait donc obtenir avec un bon rapport signal sur bruit des spectres correspondant à des vecteurs d'onde allant jusqu'à environ $500 \sqrt{15} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. L'élargissement instrumental deviendrait alors négligeable.

II - Films d'acide myristique et stéarique sur l'eau

Nous avons fait quelques expériences préliminaires concernant le spectre de la lumière diffusée par l'eau recouverte de films monomoléculaires d'acides gras.

1) Préparation des films

Nous avons utilisé les mêmes récipients que pour l'eau pure. Une fois la cellule remplie d'eau à ras bord, on essuie la surface de l'eau à l'aide d'un papier très propre de manière à enlever les poussières grasses résiduelles se rassemblant à la surface. Puis on dépose sur l'eau un certain nombre de gouttes d'une solution de l'acide gras étudié dans du n-hexane (spectroscopiquement pur, produit Merck) à l'aide d'une seringue micrométrique Agla. La concentration (A) de l'acide, exprimé en aire par molécule, dépend du nombre de gouttes déposées $\star)$ Le solvant s'évapore rapidement (quelques secondes) et l'acide reste sur la surface de l'eau sous forme de film monomoléculaire (si $A > 20 \text{ \AA}^2/\text{mol}$). On fait varier A en rajoutant des gouttes de solution sur la surface et non en comprimant le premier film obtenu à l'aide d'une barrière comme l'on fait jusqu'à présent la plupart des expérimentateurs $(14)(36)$. Nous verrons par la suite les conséquences impliquées par cette méthode sur les résultats obtenus. Afin de limiter les variations de concentration dues à la dissolution du film dans l'eau nous avons ajouté à l'eau de

$\star)$ Dans le calcul de A , on doit tenir compte de la courbure de la surface au voisinage des parois du récipient. Le calcul de la correction qui est de l'ordre de 5% est reporté dans l'appendice G

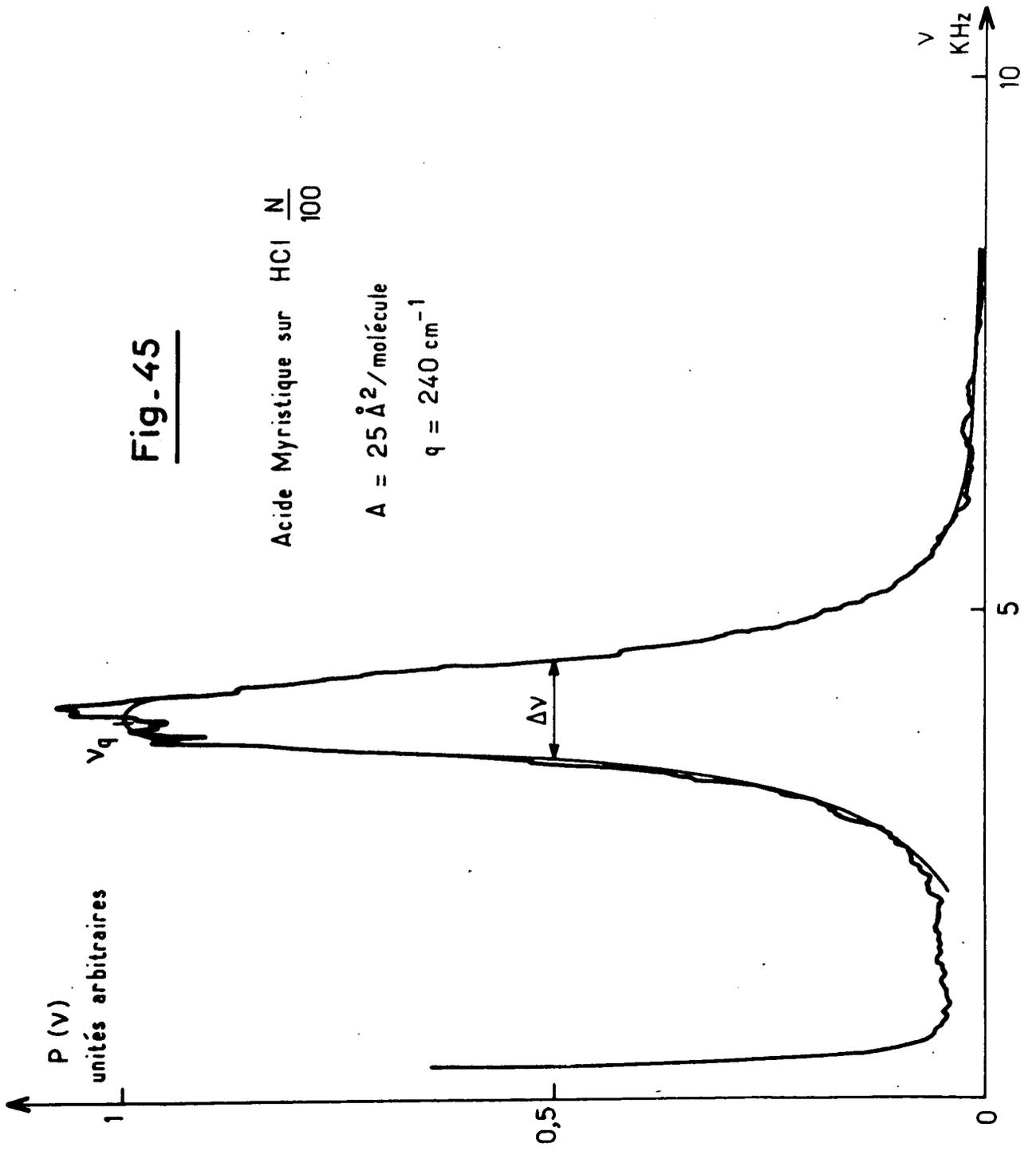


Fig. 45

Acide Myristique sur HCl $\frac{N}{100}$

$A = 25 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$

$q = 240 \text{ cm}^{-1}$

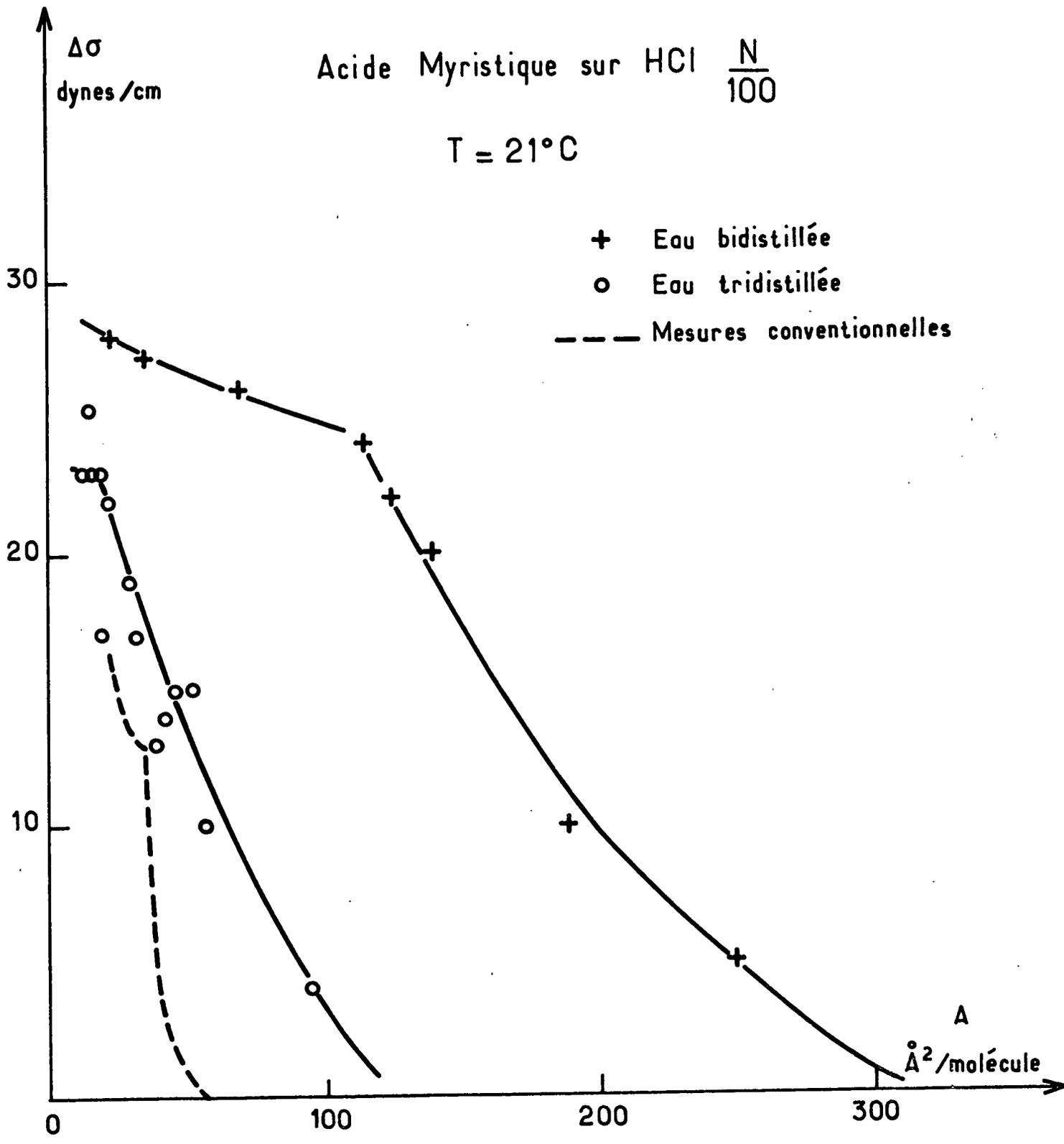


Fig . 46

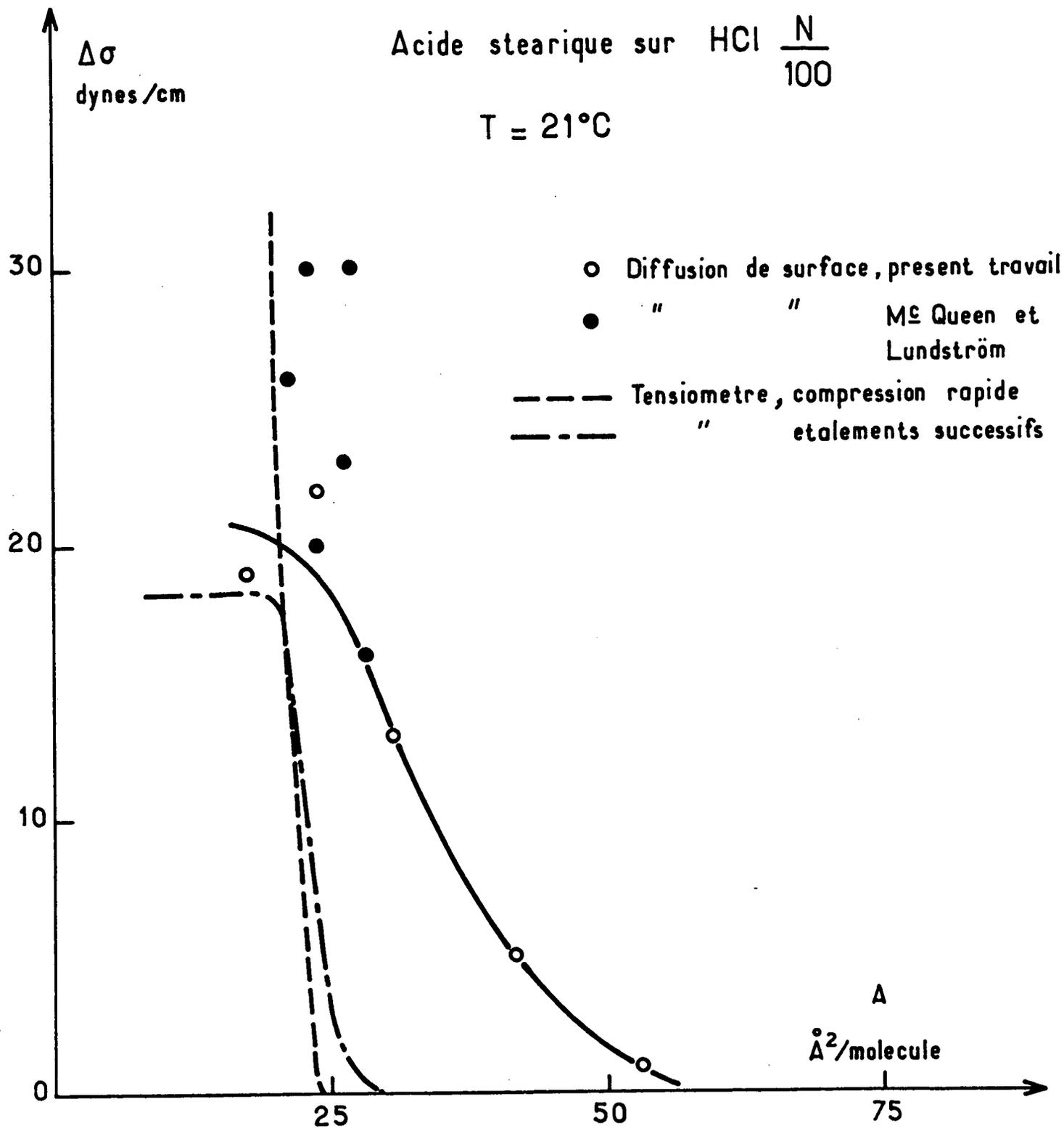


Fig. 47

l'acide chlorhydrique de manière à réaliser une solution de pH 2. Il est connu ⁽¹⁴⁾ que dans ces conditions l'acide gras ne s'ionise pas, le film obtenu est effectivement très stable : pour l'acide myristique les résultats des mesures sont reproductibles pendant plusieurs heures; pour l'acide stéarique, beaucoup moins soluble dans l'eau, ce délai est beaucoup plus long, il est de plusieurs jours au moins.

2) Résultats

La figure 45 montre l'aspect d'un spectre expérimental correspondant à un film d'acide myristique pour $A = 25 \text{ \AA}^2$ / molécules et $q = 240 \text{ cm}^{-1}$; si on le compare à celui de la figure 41 qui correspond à l'eau pure et au même vecteur d'onde, on note l'abaissement notable de la fréquence du maximum du pic, indiquant un abaissement de la tension superficielle. Par contre la forme de la courbe ainsi que sa largeur ne sont pas modifiées, ce qui indique que la viscosité n'a pas énormément varié, car la correction de l'élargissement instrumental va être analogue pour les deux spectres expérimentaux.

La figure 46 représente les résultats d'abaissement de tension superficielle $\Delta\sigma$ créé par le film en fonction de l'aire par molécule, déduit des fréquences ν_q des maxima des spectres par :

$$\Delta\sigma = \sigma - \frac{4\pi^2 \nu_q^2}{q^3} \rho$$

Nous avons utilisé pour tension superficielle de l'eau la valeur que nous avons mesuré $\sigma = 72 \text{ dynes/cm}$: La valeur de $\Delta\sigma$ déduite de spectres correspondant à des valeurs de q différentes est bien la même. On constate sur la figure 46 que les résultats dépendent énormément de l'eau utilisée. L'eau bidistillée du pharmacien contient probablement des traces d'impuretés qui sont comprimées lorsque l'on dépose l'acide gras en surface et provoquent un abaissement de tension superficielle important même lorsque la concentration d'acide est très faible. Les résultats obtenus avec l'eau tridistillée très pure diffèrent également mais dans une proportion bien moindre des résultats obtenus par des méthodes conventionnelles ⁽¹⁴⁾⁽³⁶⁾. Peut être s'agit-il encore d'impuretés ou bien d'effets de compressibilité ou de viscosité de film qui interviennent dans la forme théorique du spectre et peuvent également abaisser la fréquence du maximum du spectre (eq. 3-19) . Afin d'élucider cette question nous nous proposons actuellement de mesurer la tension superficielle du liquide sur le même échantillon par des méthodes conventionnelles et par les mesures de diffusion.

Les mesures relatives à l'acide stéarique conduisent aux mêmes conclusions. L'abaissement de tension superficielle reste encore important à des concentrations supérieures à 25 \AA^2 . Signalons que d'autres auteurs obtiennent par diffusion de lumière sur les films d'acide stéarique des résultats similaires aux nôtres ⁽⁷⁹⁾. Nous les avons reportés sur la figure 47.

En ce qui concerne les concentrations élevées, nos résultats diffèrent également des résultats des mesures conventionnelles par compression rapide. Cependant, il a été montré récemment ⁽⁸⁰⁾ que les mesures conventionnelles d'abaissement de tension superficielle sur les films obtenus par la méthode des étalements successifs de solution d'acide, donnaient aux fortes concentrations des résultats très différents des mesures par compression rapide. Il semble que dans ce dernier cas, le film soit dans un état métastable et donne des abaissements de tension très élevés; mais si l'on attend quelques minutes, cet abaissement décroît jusqu'à la valeur obtenue par la méthode des étalements successifs. Ces résultats rendent bien compte de ce que nous avons nous même observé.

TABLE 4 Eau à 21°C

q	ν_q	$\Delta\nu$	γ	σ/ρ	$(n/\rho)_{ap}$	a	$\Delta\nu_I$	Δq	$\Delta\nu_q$	n/ρ	$q_0 \Delta b/b$
153cm ⁻¹	2540Hz	319Hz	1220	71,5 CGS	4,68 10 ⁻² cst	0,5	282Hz	22,8 cm ⁻¹	56,4 Hz	0,83cst	21,6cm ⁻¹
	2560Hz	362Hz		72,8 CGS	5,32 10 ⁻² cst	0,5	320Hz	25,6 cm ⁻¹	64 Hz	0,94cst	
240	5030	500	786	72,4	3,1	0,8	373	23,8	186	1,11	19,8 "
	5000	500		72	3,1	0,8	373	23,7	186	1,11	
304	7200	880	614	73,2	3,33	0,75	676	38	304	1,15	21,8
	7230	770		73,5	2,91	0,8	575	32,2	288	1,09	
	7300	660		74,9	2,5	0,85	482	26,8	275	1,04	
366	9610	727	509	74,6	1,9	1,3	422	21,3	422	1,10	24,8
	9500	710		72,8	1,86	1,2	434	22,2	389	1,02	
	9400	796		71,3	2,09	1,25	475	24,8	452	1,18	
	9460	853		72,4	2,23	1,1	545	28	436	1,14	
	9480	810		72,6	2,12	1,05	534	27,4	400	1,04	
469	13600	1210	397	71,2	1,95						30,5
	13700	1210		72,3	1,95						
	13400	1170		69,4	1,88	1,1	750	35	600	0,97	
	13500	1060		70,6	1,71	1,3	618	28,6	618	1,00	
615	20200	1820	308	69,5	1,72						
772	28400	2100	242	69,7	1,27						

C O N C L U S I O N

Nous avons développé une nouvelle méthode d'étude des interfaces liquides : l'analyse spectrale de la lumière diffusée par les ondes de surfaces excitées thermiquement. Cette méthode permet de déterminer plusieurs propriétés : tension superficielle, visco-élasticité. Elle a l'avantage sur les méthodes classiques de n'apporter aucune perturbation au système étudié. Ceci était particulièrement important pour les systèmes auxquels nous nous sommes intéressés : les cristaux liquides et les films monomoléculaires. Les propriétés optiques anisotropes des cristaux liquides nous ont conduit à exploiter également une autre méthode : l'analyse de l'intensité et de la polarisation de la lumière réfléchie. Cette méthode donne des renseignements sur l'arrangement moléculaire à l'interface.

Sur le plan théorique, nous avons résolu le problème de la répartition spectrale de la lumière diffusé dans le cas des cristaux liquides nématiques et des films monomoléculaires. Nous avons déterminé ainsi le nombre de paramètres qu'il est possible de déduire des expériences. L'anisotropie de la viscosité est cause d'une anisotropie du spectre de la lumière diffusée par la surface libre des nématiques orientés par un champ magnétique : la forme du spectre dépend de l'orientation du champ vis à vis du vecteur d'onde des fluctuations qui sont à l'origine de la diffusion observée. Dans certains cas l'orientation des molécules à la surface est différente de l'orientation en volume et il se crée une région distordue au voisinage de la surface. Nous avons montré que ceci a le même effet sur le spectre qu'un film doté d'une viscosité de surface.

Par ailleurs, nous avons mis au point une nouvelle méthode de calcul de l'intensité diffusée que nous avons appliquée à divers cas particuliers : fluctuations du déplacement vertical de la surface, fluctuations de densité d'un film monomoléculaire, fluctuations d'orientation dans un film (nématique à deux dimensions) ou dans un nématique (fluctuations du coefficient de réflexion). Nous avons montré que l'intensité diffusée par les fluctuations de densité d'un film, ou par celles du coefficient de réflexion d'un nématique sont en général négligeables devant l'intensité diffusée par les fluctuations du déplacement vertical de la surface pour chacun de ces systèmes.

Sur le plan expérimental, nous avons étudié la surface libre de deux cristaux liquides nématiques, le paraazoxyanisole (PAA) et le methoxybenzylidène butyl aniline (MBBA), puis l'interface nématique-isotrope du M.B.B.A. . Nous avons mis en évidence l'existence d'une orientation privilégiée des molécules à la surface en étudiant la variation de l'intensité du faisceau réfléchi avec la polarisation du faisceau incident en présence

d'un champ magnétique horizontal. Le faisceau réfléchi par l'interface nématique-isotrope du M.B.B.A. en champ nul a des propriétés inhabituelles : il est dépolarisé alors que le faisceau incident est polarisé. Ceci est caractéristique de corrélations de l'orientation des molécules dans le plan de l'interface sur des distances supérieures à la longueur d'onde optique.

Nous avons observé par ailleurs une anisotropie du spectre de la lumière diffusée par la surface libre du M.B.B.A.. Toujours dans ce cas nous avons rencontré des situations où est présente une zone d'orientation distordue au voisinage de la surface. Son effet est négligeable en présence de champ magnétique mais devient important en champ nul : la portée en profondeur de l'orientation de surface est alors très grande, de l'ordre de plusieurs dizaines de microns. L'analyse des spectres expérimentaux en présence de champ magnétique nous a permis de déterminer les valeurs de la tension superficielle et de plusieurs coefficients de viscosité, deux pour le P.A.A., trois pour le M.B.B.A, en fonction de la température. La tension superficielle de l'interface nématique-isotrope est très faible : $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-2}$ dynes/cm. Ceci résulte de l'analyse spectrale de signaux très étroits. Nous avons dû pour cette raison tester auparavant le montage expérimental aux basses fréquences : il permet d'analyser sans problème des spectres de demi-largeur de l'ordre de 0,1 Hz. Nous avons déduit de la valeur de γ la portée des corrélations dans la phase isotrope $\xi = 110 \text{ \AA}$ à la température de la transition.

Nous envisageons d'étendre ces méthodes aux cristaux liquides cholestériques et smectiques, pour lesquels les propriétés de viscosité, entre autres, sont encore très mal connues.

Nous avons entrepris par ailleurs l'étude des films monomoléculaires. Les signaux préliminaires obtenus pour des films d'acide myristique et stearique étalés à la surface de l'eau posent des difficultés d'interprétation, que nous pensons pouvoir résoudre en mettant en œuvre sur les mêmes échantillons des procédés de mesure conventionnels. Nous avons déjà montré que des déformations spectrales relativement importantes existent du fait de la présence du film et que leur interprétation doit permettre la détermination de plusieurs coefficients viscoélastiques.

A plus long terme, nous espérons pouvoir étudier des nématiques à deux dimensions et mettre en évidence les fluctuations d'orientation dans ce système. L'extension de cette étude aux problèmes posés par les membranes présente également beaucoup d'intérêt.

Enfin nous avons mis au point un nouveau procédé de mesure des constantes élastiques de la phase nématique, basé sur l'anisotropie de la turbidité. Nous envisageons d'appliquer cette méthode à l'étude d'une transition nématique-smectique du second ordre où il se produit une divergence de deux des trois constantes élastiques.

R E F E R E N C E S

- (1) J.L. FABELINSKII, Molecular Scattering of light, Plenum Press (1968)
- (2) M.A. BOUCHIAT, J. MEUNIER, J. BROSSEL, CRAS 266B, 255 (1968)
M.A. BOUCHIAT, J. MEUNIER CRAS 266B 301 (1968)
J. MEUNIER, J. Phys. 30 933 (1969)
- (3) M.A. BOUCHIAT, J. MEUNIER, J. Phys. 32 561 (1971) et C1
141 (1972)
- (4) P.G. DE GENNES, Liquid Crystals, Oxford University Press (1974)
- (5) P.G. DE GENNES, Mol. Cryst and Liq. Cryst 12 193 (1971)
- (6) P.G. DE GENNES, Mol Cryst. and Liq. Cryst 21 49 (1973)
- (7) J.L. ERIKSEN, Arch Ratl Mech. Anal 4 231 (1960); 9 371 (1962)
- (8) F.M. LESLIE, Quart J. Mech. App. Math 19 357 (1966)
- (9) O. PARODI, J. Phys. 31 581 (1970)
- (10) M. MIESOWICZ, Nature 158 27 (1946)
- (11) Orsay Liquid Crystal Group, Phys. Rev. Letters, 22, 1361 (1969)
- (12) P. MARTINOTY, S. CANDAU, Mol Cryst and Liq Cryst 14 243 (1971)
- (13) J.P. STRALEY Phys. Rev A 4 675 (1971)
- (14) G. GAINES, Insoluble Monolayers at Liquid gas interfaces (Interscience Publishers, New York, 1966)
- (15) P.G. DE GENNES, Symposium of the Faraday Society 5 16 (1971)
- (16) A.A. ANDRONOV et M.A. LEONTOVICH Z Phys. 38 485 (1926)
A.A. ANDRONOV, Collected Works - Izd Akad. Nauk S.S.S.R. (1956)
R. GANS Ann. Phys. 79 204 (1926)
- (17) L.I. KOMAROV and I.Z. FISHER, JETP 16 1358 (1963)
R. PECORA J. Chem. Phys. 40 1604 (1964)
- (18) I.G. CHYSTIAKOV Sov. Phys. 9 551 (1967)
- (19) Cours de l'Ecole d'Eté des Houches (1973)
- (20) F.C. FRANK Disc. Far Soc. 25 19 (1958)
- (21) P.G. DE GENNES, CRAS 266B 15 (1968)
- (22) J. DIEUDONNE, Calcul Infinitésimal, Hermann, (1970)
- (23) W. MAIER, A. SAUPE, Z. Natur forsh 15a 287 (1960)
- (24) P.C. MARTIN, O. PARODI, P.S. PERSHAN Phys. Rev. A6 2401 (1972)
- (25) Groupe d'Etude des Cristaux liquides (Orsay) J. Chem. Phys. 51 816 (1968)
- (26) I. HALLER, J.D. LITSTER, Phys. Rev. Letters 25 1550 (1970)
- (27) P.C. MARTIN, P.S. PERSHAN, J. SWIFT, Phys. Rev. Letters 25 844 (1970)
- (28) D. FORSTER, T.C. LUBENSKI, P.C. MARTIN, J. SWIFT, P.S. PERSHAN, Phys. Rev. Letters 26 1016 (1971)
- (29) T.W. STINSON, J.D. LITSTER, Phys. Rev. Letters, 25 503 (1970) et 30 688 (1973)
- (30) B. CHU, C.S. BAK, F.L. LIN, Phys. Rev. Letters 28 1111 (1972)
- (31) M. PAPOULAR et A. RAPINI, J. Phys. 30, 406 (1969) et 31 C1-27 (1970)
- (32) L. LANDAU et E. LIFSHITZ, Physique Statistique, Editions Mir Moscou (1967), Chapitre XII.

- (33) CH. GAHWILLER, Mol Cryst and Liq. Cryst 20 301 (1973)
- (34) W. HELFRICH, J. of Chem. Phys, 53 2267 (1970)
- (35) V.G. LEVICH, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall 1962 , Chapitres VII, XI
- (36) N.K. ADAM, The Physics and Chemistry of Surfaces, Dover Pub. Inc. 1968
- (37) M. JOLY in Recent Progress in Surface Science Vol 1, Academic Press, New York 1964.
- (38) J. LUCASSEN Trans. Far.Soc. 64 2221 (1968)
- (39) L. KRAMER J. Chem. Phys. 55 2097 (1971)
- (40) CHUNGPENG FAN , Communication privée
- (41) L. LANDAU et E. LIFSHITZ, Theorie de l'Elasticité, Editions Mir Moscou 1967, p. 39 et 189
- (42) G.A. HAWKINS , Thesis M.I.T. 1973.
- (43) L.I. MANDELSTAM Ann. de Phys. 41 609 (1913)
- (44) J.W. RAYLEIGH Scientific Papers A 322 388 (1907)
- (45) M.BORN et E.WOLF Principles of Optics , Pergamon Press , 1959, Chap.II.
- (46) J. LYKLEMA, Les forces moléculaires, North Holland , 1967 p. 221
- (47) A. VRIJ, J. Colloid Sc. , 19 1 (1964)
- (48) P.G. DE GENNES , CRAS , 268 B 1207 (1969)
- (49) J. MEUNIER, Thèse, Paris 1971
- (50) J.C. HERPIN, Thèse 3ème Cycle , Paris 1973
- (51) J. MEUNIER, D. CRUCHON, M.A. BOUCHIAT CRAS 268 B 92 (1969)
- (52) D. BERCHET, A. HOCHAPFEL, R. VIOVY, CRAS 270 C 70 (1065)
- (53) H.Z. CUMMINS and H.L. SWINNEY, Progress in Optics Vol VIII p. 158 (1970) Edited by Emil WOLF , North Holland Publishing Company, AMSTERDAM.
- (54) J.S. HUANG and W.W. WEBB, Phys. Rev. Letters 23 160 (1969)
- (55) M. BRUNET GERMAIN , CRAS 271 B 1075 (1970)
- (56) M. BRUNET GERMAIN , Mol Cryst and Liq. Cryst. 11 , 289 (1970)
- (57) V. NIAGGAR, CRAS , 208 1916 (1939)
- (58) H.W. LEIDECKER, J.T. LA MACCHIA J. of Ac. Soc. of Am. 43 (1968) p.143
- (59) R. SCHENK , Z. Physik. Chem. 25 , 343 (1898)
- (60) R.S PORTER, J.F. JOHNSON, J. Phys. Chem. 66 1826 (1962)
- (61) C.C. YANG , Phys. Rev. Letters 28 955 (1972)
- (62) I. HALLER, H.A. HUGGINS, M.J. FREISER, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 16 53 (1972)
- (63) R. VILANOVE, E. GUYON, C. MITESCU et P. PIERANSKI, J. Physique, 35 153 (1974)
- (64) P.G. DE GENNES, Solid State Comm. 8 213 (1970)
- (65) T.W. STINSON, Thesis M.I.T. (1971)
- (66) D. LANGEVIN, M.A. BOUCHIAT, Mol Cryst and Liq. Cryst. 22 317 (1973)
- (67) P. CHATELAIN, Acta Crystallographica 4 453 (1951)

- (68) M. LAX and D.F. NELSON in Proceedings of the third Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics, Edited by L. MANDEL and E WOLF, (Plenum New York 1973)
- (69) M. LAX and D.F. NELSON, Phys. Rev. B 4 3694 (1971)
- (70) J.D. JACKSON, Classical Electrodynamics Ed. Wiley (1963)
- (71) J. LEGRAS, Précis d'Analyse Numérique, p. 137 et 250 Dunod (1963)
- (72) J. HALLER, J. of Chem. Phys. 57 1400 (1972)
- (73) F. RONDELEZ et J.P. HULIN, Sol State Com. 10 1009 (1972)
- (74) L. LEGER, Sol State Comm. 10 697 (1972)
- (75) P. PIERANSKI, F. BROCHARD; E. GUYON, J. Phys. 33 681 (1972)
- (76) C. WILLIAMS et P.E. CLADIS, Sol State Comm. 10 357 (1972)
- (77) L. LEGER, Thèse de 3ème Cycle, Orsay 1970 p. 41 à 45
- (78) Handbook of Chemistry and Physics 43rd Edition, Chem. Rubber. Pub. Co, 1961
- (79) D. Mc. QUEEN and I. LUNDSTROM, Far Trans I, 69 694 (1973)
- (80) Y. HENDRIKX, J. Chimie Physique 11-12 1727 (1973)

A P P E N D I C E A

COMPOSANTE BASSE-FREQUENCE DU SPECTRE DE LA LUMIERE DIF- FUSEE PAR LES FLUCTUATIONS THERMIQUES DE LA SURFACE LIBRE D'UN NEMATIQUE

Nous avons traité au chapitre II le problème du calcul du spectre $P(\omega)$ des fluctuations du déplacement vertical ζ de la surface libre d'un nématique dans l'hypothèse où la contribution de l'élasticité au mouvement hydrodynamique était négligeable. Cette hypothèse revenait à ne considérer que les fréquences très supérieures aux fréquences ν_S caractéristiques de l'évolution des fluctuations d'orientation δn en volume :

$$\nu_S \sim \frac{Kq^2 + \chi_a H^2}{2\pi\gamma} .$$

Pour $H = 3000$ G et $q = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_S \sim 1$ Hz.

Nous montrerons ici que ces fréquences se retrouvent dans le spectre $P(\omega)$ du fait du couplage entre ζ et δn , mais que la fraction d'intensité qui leur correspond dans le spectre entier est très faible.

Pour traiter ce problème, nous partirons des équations de l'hydrodynamique 2-1 et 2-2, le tenseur des contraintes σ_{ij} et le champ moléculaire \vec{h} étant donnés par les équations 1-7, 1-12, 2-4 et 2-5. Rappelons qu'au chapitre I, nous avons négligé le champ moléculaire, le tenseur des contraintes visqueuses σ'_{ij} devenant alors symétrique et étant donné par l'expression 2-7. Nous ne traiterons ici que le cas où le champ magnétique est horizontal, parallèle à \vec{q} et où les molécules sont parallèles à la surface (pas de distorsion). Nous ferons l'approximation $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ qui ne modifie pas les résultats essentiels de notre calcul en ce qui concerne les ordres de grandeurs. Nous supposerons également que le coefficient de viscosité α_3 est très petit devant les autres, approximation justifiée par la théorie [34] et l'expérience [33], autrement dit :

$$\gamma_1 = -\alpha_2 = -\gamma_2 = \gamma ; \quad \eta_1 = \frac{\alpha_4 + \alpha_6}{2} = \frac{\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_2}{2} ; \quad \eta_3 = \alpha_1 - \alpha_2$$

Les équations de l'hydrodynamique s'écrivent alors pour les transformées de Fourier par rapport à x et t des variables du problème :

$$\begin{aligned}
iq\tilde{v}_x + \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} &= 0 \\
-i\omega\rho\tilde{v}_x &= iq\tilde{\sigma}'_{xx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{xz} - iq\rho \\
-i\omega\rho\tilde{v}_z &= iq\tilde{\sigma}'_{zx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{zz} - \frac{\partial p}{\partial z} \\
\tilde{h}_z &= \tilde{\sigma}'_{xz} - \tilde{\sigma}'_{zx}
\end{aligned}$$

avec pour expression des contraintes (d'après 2-4) :

$$\begin{aligned}
\tilde{\sigma}'_{xx} &= (\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \tilde{A}_{xx} \\
\tilde{\sigma}'_{zz} &= \alpha_4 \tilde{A}_{zz} \\
\tilde{\sigma}'_{xz} &= \alpha_3 \tilde{N}_z + (\alpha_4 + \alpha_6) \tilde{A}_{xz} \sim 2\eta_1 \tilde{A}_{xz} \\
\tilde{\sigma}'_{zx} &= \alpha_2 \tilde{N}_z + (\alpha_4 + \alpha_5) \tilde{A}_{zx} \sim 2\eta_1 \tilde{A}_{zx} + \alpha_2 (-i\omega\tilde{n}_z - iq\tilde{v}_z)
\end{aligned}$$

et du champ moléculaire (équation 1-7) :

$$\tilde{h}_z = \left[K \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) - \chi_a H^2 \right] \tilde{n}_z$$

Ce système d'équations différentielles linéaires admet pour solution générale une superposition d'exponentielles e^{mz} . On peut donc remplacer $\partial/\partial z$ par m , et on obtient alors :

$$\left[K (m^2 - q^2) - \chi_a H^2 \right] \tilde{n}_z = \alpha_2 (i\omega\tilde{n}_z + iq\tilde{v}_z)$$

soit :

$$\tilde{n}_z = \frac{\alpha_2 iq\tilde{v}_z}{K (m^2 - q^2) - \chi_a H^2 - i\alpha_2\omega} \quad (A,1)$$

En combinant les 3 premières équations de façon à éliminer la pression :

$$-i\omega\rho(m^2 - q^2)\tilde{v}_z = -q^2 m^2 (\alpha_1 + 2\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6)\tilde{v}_z + \eta_1 (m^2 + q^2)^2 \tilde{v}_z - \alpha^2 q^3 (\omega\tilde{n}_z + q\tilde{v}_z)$$

soit, en remplaçant \tilde{n}_z par sa valeur donnée par (A,1) :

$$-i\omega\rho (m^2 - q^2) - \eta_1 (m^2 - q^2)^2 + \eta_3 q^2 m^2 - \gamma q^4 = \frac{\gamma^2 q^4 i\omega}{K(m^2 - q^2) - \chi_a H^2 - i\gamma\omega}$$

Cette équation est du troisième degré en m^2 . Parmi les 6 solutions m , on ne gardera que celles à parties réelles positives m_1 , m_2 et m_3 pour satisfaire la condition 2-23, $\vec{v} \rightarrow 0$ quand $z \rightarrow -\infty$.

Parmi ces 3 solutions, l'une d'elles est telle que :

$$m^2 - q^2 \sim \frac{i\gamma\omega}{K} \sim q^2 \quad \text{pour} \quad \omega \sim \frac{Kq^2}{\gamma}$$

les 2 autres telles que $m^2 - q^2 \sim \frac{i\omega\rho}{\eta} \ll q^2$ pour les mêmes fréquences ω .
Donc, dans tous les cas : $m \sim q$.

Nous allons examiner maintenant les conditions aux limites à la surface libre. Les conditions 2-20 et 2-22 ne sont pas modifiées :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}'_{xz}(z=0) &= 0 \\ -i\omega\rho \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz - iq \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz + \sigma q^2 \tilde{\zeta} &= \tilde{\Pi} \end{aligned} \quad (\text{A},2)$$

D'autre part, le champ moléculaire \vec{h} doit s'annuler à la surface, donc d'après 1-12 :

$$\tilde{\sigma}'_{xz}(z=0) - \tilde{\sigma}'_{zx}(z=0) = \tilde{h}_z(z=0) = 0 \quad (\text{A},3)$$

soit encore d'après l'expression de σ'_{xz} :

$$\tilde{A}_{xz}(z=0) = 0 \quad (\text{A},4)$$

Si l'on pose $\tilde{v}_z = \sum_{\nu=1}^3 A_\nu e^{m_\nu z}$, les 3 constantes A_ν sont déterminées par les 3 conditions aux limites (A,2 à 4), soit :

$$\tilde{\Pi} = \sum_{\nu} \left\{ \frac{i\omega\rho}{m_\nu} + \eta_1 \frac{m_\nu^2 + q^2}{m_\nu} + \gamma \frac{q^2}{m_\nu} \left[-1 + \frac{i\gamma\omega}{K(m_\nu^2 - q^2) - \chi_a H^2 + i\gamma\omega} \right] - \frac{\sigma q^2}{i\omega} \right\} A_\nu \quad (\text{A},5)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\nu} (m_\nu^2 + q^2) A_\nu \\ 0 &= \sum_{\nu} \left\{ \frac{K(m_\nu^2 - q^2) - \chi_a H^2}{K(m_\nu^2 - q^2) - \chi_a H^2 - i\alpha_2 \omega} \right\} A_\nu \end{aligned}$$

Pour $\omega \sim Kq^2/\gamma$ certains termes de (A,5) sont négligeables et cette équation devient :

$$\sum_{\nu} (1 + \epsilon_\nu) \frac{A_\nu}{i\omega} = - \frac{\tilde{\Pi}}{\sigma q^2}$$

où ϵ_v est une quantité imaginaire de module petit devant 1 :

$$\epsilon_v \sim -n_1 \left(\frac{m_v^2 + q^2}{m_v} \right) \frac{i\omega}{\sigma q^2} + \frac{\gamma q^2 i\omega}{m_v \sigma q^2} \left[\frac{K(m_v^2 - q^2) - \chi_a H^2}{i\gamma\omega + K(m_v^2 - q^2) - \chi_a H^2} \right]$$

soit encore, avec $m_v \sim q$:

$$\epsilon_v \sim \frac{i\omega\gamma}{\sigma q}$$

Le déplacement de la surface $\zeta \sim \int \frac{A_v}{v} \frac{1}{-i\omega}$ est donc de l'ordre de :

$$\zeta \sim \frac{\gamma}{\sigma q^2 \left(1 + \frac{i\omega\gamma}{\sigma q}\right)}$$

Le spectre des fluctuations est, par suite, à ces fréquences :

$$P(\omega) = \frac{kT}{\pi\omega} \frac{\text{Im } \epsilon}{\sigma q^2} = \frac{kT}{\pi} \frac{\gamma}{\sigma^2 q^3}$$

$P(\omega)$ est donc sensiblement constant pour $\omega \lesssim \frac{Kq^2}{\gamma}$. L'intensité diffusée dans la gamme de fréquences $0 < \omega \lesssim Kq^2/\gamma$ est de l'ordre de :

$$I_{BF} \sim kT \frac{K}{\sigma^2 q}$$

L'intensité diffusée totale est $I = kT/\sigma q^2$. Donc :

$$\frac{I_{BF}}{I} \sim \frac{Kq}{\sigma} \sim 4 \cdot 10^{-6} \frac{10^3}{40} \sim 10^{-5}$$

On remarque que le rapport Kq/σ représente également l'ordre de grandeur des termes anisotropes dans la tension superficielle (chap. II, § II).

Nous arrivons ainsi à la conclusion suivante : dans le spectre des ondes de surface excitées thermiquement à la surface libre d'un liquide nématique, la composante basse fréquence résultant d'un couplage entre les déplacements verticaux de l'interface et l'orientation des molécules a une intensité si faible qu'elle n'est en pratique pas détectable.

Remarque :

On a vu au chapitre II, § III-1) que les conditions aux limites impliquaient que les molécules restaient parallèles à la surface déformée. Ceci reste vrai car la condition (A,3) entraîne :

$$i\omega\tilde{n}_z + iq\tilde{v}_z = 0 \quad \text{pour } z = 0$$

soit : $n_z(z=0) = \partial\zeta/\partial x$

Il est équivalent d'imposer comme condition aux limites que le champ moléculaire s'annule ou que les molécules restent parallèles à la surface déformée.

A P P E N D I C E B

INFLUENCE D'UNE CONFIGURATION D'ORIENTATION DISTORDUE
AU VOISINAGE DE LA SURFACE LIBRE

Nous calculons ici l'effet d'une distorsion au voisinage de la surface, lorsque les molécules sont verticales à la surface libre (c'est pratiquement le cas pour le MBBA au voisinage de la température de transition nématique-isotrope; cf. chap. VI) dans les 2 cas particuliers suivants :

- en présence d'un champ magnétique horizontal perpendiculaire à \vec{q}
- en l'absence de champ magnétique

1) Champ magnétique horizontal perpendiculaire à \vec{q} ($\vec{q} // O_x$)

En utilisant pour les contraintes les relations 2-37, et en éliminant \tilde{v}_x entre les équations 2-15 et 2-19, on obtient :

$$-i\omega\rho \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) \tilde{v}_z = -q^2 \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta_3 n_{oz}^2 + 4\eta_2 + 4(\eta_1 - \eta_2)n_{oz}^2 \right] \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \left[\eta_2 + (\eta_1 - \eta_2)n_{oz}^2 \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{v}_z$$

soit, compte tenu de la forme de n_{oz} adoptée : $n_{oz} = e^{z/2\xi}$, et en posant $\eta_2 - \eta_1 = \eta_4$:

$$\left[-i\omega\rho \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) - \eta_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right)^2 \right] \tilde{v}_z = e^{z/\xi} \left\{ 4\eta_4 q^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{\xi} \right) - \eta_4 \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \left[\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{\xi} \right)^2 + q^2 \right] \right\} \tilde{v}_z - e^{2z/\xi} \eta_3 q^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{2}{\xi} \right) \tilde{v}_z$$

Cette équation différentielle en v_z admet pour solution générale :

$$\tilde{v}_z = \sum_v \sum_{n=0}^{\infty} A_n^v e^{m_v z + nz/\xi}$$

\sum_v désignant la somme sur l'ensemble des racines m_v de l'équation $f(m) = 0$, où :

$$f(m) = -i\omega\rho(m^2 - q^2) - \eta_2(m^2 - q^2)^2$$

Remarquons que ce sont les valeurs de m qui interviennent en l'absence de distorsion : $m_1 = q$ et $m_2 = q \sqrt{1 - i\omega\rho/\eta_2 q^2} = m$ (on ne garde que les

racines à partie réelle positive afin de satisfaire la condition $\tilde{v}_z \rightarrow 0$ quand $z \rightarrow -\infty$).

\tilde{v}_z est donc de la forme $\tilde{v}_{oz} + \delta\tilde{v}_z$ où $\tilde{v}_{oz} = A_0^1 e^{qz} + A_0^2 e^{mz}$ à la forme trouvée en l'absence de distorsion et $\delta\tilde{v}_z = e^{qz} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^1 e^{nz/\xi} + e^{mz} \sum_n A_n^2 e^{nz/\xi}$ s'annule pratiquement dès que $|z| \gtrsim \xi$.

Les coefficients A_n vérifient la relation de récurrence :

$$f \left(m_V + \frac{n+2}{\xi} \right) A_{n+2}^V = g \left(m_V + \frac{n+1}{\xi} \right) A_{n+1}^V + h \left(m_V + \frac{n}{\xi} \right) A_n^V \quad (B,1)$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} g(m) = 4\eta_4 q^2 m \left(m + \frac{1}{\xi} \right) - \eta_4 \cdot (q^2 + m^2) \left[\left(m + \frac{1}{\xi} \right)^2 + q^2 \right] \\ h(m) = -\eta_3 q^2 m \left(m + \frac{2}{\xi} \right) \end{cases}$$

Enfin A_1^V et A_0^V sont liés par la relation :

$$f \left(m_V + \frac{1}{\xi} \right) A_1^V = g(m_V) A_0^V \quad (B,2)$$

Il y a donc 2 arbitraires dans ce problème A_0^1 et A_0^2 . Ils sont déterminés (comme en l'absence de distorsion) par les conditions aux limites 2-20 et 2-22 :

$$\begin{cases} -i\omega \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz - iq \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \tilde{v}_z (z=0) = \tilde{\Pi} \\ \tilde{\sigma}'_{zx} (z=0) = 0 \end{cases}$$

soit ici :

$$\sum_V \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{-i\omega p}{m_V + \frac{n}{\xi}} + \eta_2 \left[\left(m_V + \frac{n}{\xi} \right) + \frac{q^2}{m_V + \frac{n}{\xi}} \right] - \eta_4 \frac{\left(m_V + \frac{n}{\xi} \right)^2 + q^2}{m_V + \frac{n+1}{\xi}} + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \right\} A_n^V = \tilde{\Pi} \quad (B,3)$$

$$\sum_V \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(m_V + \frac{n}{\xi} \right)^2 + q^2 \right] A_n^V = 0 \quad (B,4)$$

Nous allons supposer $q\xi \ll 1$ et faire un développement limité des coefficients A_n^V à l'ordre 1 en $q\xi$.

Dans cette approximation la relation de récurrence (B,1) devient, pour $n \geq 1$:

$$-\eta_2 \left(m_V + \frac{n+2}{\xi} \right)^4 A_{n+2}^V = -\eta_4 \left(m_V + \frac{n+2}{\xi} \right)^2 \left(m_V + \frac{n+1}{\xi} \right)^2 A_{n+1}^V \quad (B,5)$$

et, pour $n = 0$:

$$-\eta_2 (m_v + \frac{2}{\xi})^4 A_2^V = -\eta_4 (m_v + \frac{2}{\xi})^2 (m_v + \frac{1}{\xi})^2 A_1^V - \eta_3 q^2 m_v (m_v + \frac{2}{\xi}) A_0^V \quad (B,6)$$

et la relation (B,2) :

$$-\eta_2 (m_v + \frac{1}{\xi})^4 A_1^V = \left[-\eta_4 (m^2 + q^2) (m + \frac{1}{\xi})^2 + 4\eta_4 q^2 m (m + \frac{1}{\xi}) \right] A_0^V \quad (B,7)$$

Cette dernière équation montre que A_0^V est très supérieur à A_1^V , de l'ordre de $(q\xi)^{-2} A_1^V$. Par contre l'équation (B,5) montre que les A_n^V sont du même ordre de grandeur pour $n \neq 0$. C'est pourquoi nous avons négligé le terme en η_3 dans cette équation, qui donnerait une correction du second ordre en $q\xi$. En revanche, dans l'équation (B,6) ce terme en η_3 donne une correction du 1er ordre en $q\xi$.

Si l'on pose $B_n^V = (m_v + \frac{n}{\xi})^2 A_n^V \approx (\frac{n}{\xi})^2 A_n^V$, l'équation (B,5) devient :

$$\eta_2 B_{n+1}^V = \eta_4 B_n^V \quad \text{pour } n \geq 2$$

Les coefficients B_n^V forment donc une suite géométrique :

$B_n^V = (\frac{\eta_4}{\eta_2})^{n-2} B_2^V \cdot B_1^V$ et B_2^V et B_1^V sont déterminés d'après les équations (B,6) et (B,7) :

$$\eta_2 B_2^V = \eta_4 B_1^V + \frac{\eta_3}{2} q^2 m_v \xi A_0^V \quad (B,8)$$

$$\eta_2 B_1^V = \left[\eta_4 (m_v^2 + q^2) - 4\eta_4 q^2 m_v \xi \right] A_0^V \quad (B,9)$$

La condition aux limites (B,4) s'écrit alors :

$$\sum_v \left\{ (m_v^2 + q^2) A_0^V + \sum_{n=1}^{\infty} B_n^V \right\} = 0$$

or $\sum_{n=2}^{\infty} B_n^V = \frac{B_2^V}{1 - \frac{\eta_4}{\eta_2}}$ car la raison de la série est $\frac{\eta_4}{\eta_2} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2} < 1$

(on a vu au chapitre II que pour les nématiques connus $\eta_2 > \eta_1 > 0$).

Finalement, en exprimant B_2^V et B_1^V en fonction de A_0^V on obtient :

$$\sum_v (m_v^2 + q^2) A_0^V + \left(\frac{\eta_3 - 8\eta_4}{2\eta_2} \right) \xi q^2 m_v A_0^V = 0 \quad (B,10)$$

La condition aux limites (B,3) s'écrit par ailleurs :

$$\sum_v \left\{ \left[-\frac{i\omega\rho}{m_v} + \eta_2 \frac{m_v^2 + q^2}{m_v} + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} - \eta_4 \xi (m_v^2 + q^2) \right] A_0^V + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\eta_2 - \eta_4 \frac{n}{n+1} \right] \frac{n}{\xi} A_n^V \right\} = \tilde{\Pi} \quad (B,11)$$

On a vu que pour $n \neq 0$, $A_n^V \sim (q\xi)^2 A_0^V$. La somme sur n constitue donc dans cette équation une correction à l'ordre 1 en $q\xi$. Il suffira de la calculer en prenant le développement limité des A_n^V à l'ordre 0 en $q\xi$, soit en utilisant (éq. (B,8) et (B,9)) :

$$\begin{aligned}\eta_2 B_2^V &= \eta_4 B_1^V \\ \eta_2 B_1^V &= \eta_4 (m_V^2 + q^2) A_0^V\end{aligned}$$

Il vient alors :

$$A_n^V = \left(\frac{\xi}{n}\right)^2 B_n^V = \left(\frac{\xi}{n}\right)^2 \left(\frac{\eta_4}{\eta_2}\right)^n (m^2 + q^2) A_0^V$$

et

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\eta_2 - \eta_4 \frac{n}{n+1} \right] \frac{n}{\xi} A_n^V = \eta_4 \xi (m_V^2 + q^2) A_0^V$$

Ce terme annule donc l'autre terme d'ordre 1 en $q\xi$ dans (B,11) et la condition aux limites a la même forme qu'en l'absence de distorsion :

$$\sum_V \left\{ -\frac{i\omega\rho}{m_V} + \eta_2 \frac{m_V^2 + q^2}{m_V} + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \right\} A_0^V = \tilde{\Pi} \quad (B,12)$$

L'ensemble des conditions aux limites (B,10) et (B,12) permet de calculer la fonction de réponse du système à la perturbation extérieure $\tilde{\Pi}$ et, par suite, le spectre des fluctuations.

Ce problème est identique à celui que l'on rencontre pour un liquide de viscosité η_2 recouvert par un film (cf. chap. III) de viscosité de surface :

$$\eta_S = \left[\frac{\eta_3}{2} - 4(\eta_2 - \eta_1) \right] \xi$$

Dans cette analogie, σ est la tension superficielle du système liquide-film, et le module de compressibilité du film est nul; η_S est la viscosité associée au module de compressibilité. Enfin, la viscosité de film associée à σ est nulle.

2) Champ magnétique nul ($\vec{q} // O_x$)

En volume, comme en surface, les produits $n_i n_j$ sont nuls en moyenne si $i \neq j$ car le système a la symétrie de révolution autour d'un axe vertical.

En utilisant la relation $A_{zz} + A_{xx} = \text{div } \vec{v} = 0$, les contraintes qui interviennent dans ce problème s'écrivent (cf. éq. 2-7) :

$$\sigma'_{zz} = \eta_3 n_z^2 (n_z^2 - n_x^2) A_{zz} + 2\eta_2 A_{zz} - 4\eta_4 n_z^2 A_{zz}$$

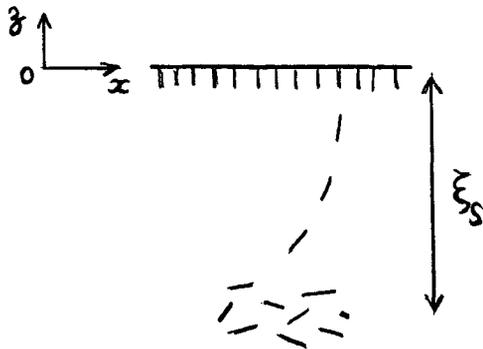
$$\sigma'_{xx} = \eta_3 n_x^2 (n_z^2 - n_x^2) A_{zz} - 2\eta_2 A_{zz} + 4\eta_4 n_x^2 A_{zz}$$

$$\sigma'_{zx} = 2\eta_3 n_x^2 n_z^2 A_{zx} + 2\eta_2 A_{zx} - 2\eta_4 (n_z^2 + n_x^2) A_{zx}$$

L'équation différentielle en \tilde{v}_z s'écrit (cf. éq. 2-19) :

$$\begin{aligned} -i\omega\rho\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2\right) \tilde{v}_z &= -q^2 \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta_3 (n_z^2 - n_x^2)^2 + 4\eta_2 - 4\eta_4 (n_x^2 + n_z^2) \right] \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \\ &+ \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right) \left[\eta_3 n_x^2 n_z^2 - \eta_4 (n_x^2 + n_z^2) + \eta_2 \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right) \tilde{v}_z \end{aligned}$$

On remarque que la composante n_y n'intervient pas dans ce problème. Les molécules sont verticales à la surface et l'orientation se transmet en profondeur sur une distance caractéristique ξ_S . Lorsque $|z| \gg \xi_S$ l'orientation des molécules



est complètement aléatoire.

Afin de pouvoir effectuer commodément les calculs, nous prendrons pour les expressions contenant \vec{n} dans l'équation précédente :

$$n_x^2 + n_z^2 = \frac{2}{3} + \frac{e^{z/\xi_S}}{3}$$

$$n_x^2 n_z^2 = \frac{1}{15} (1 - e^{z/\xi_S})$$

$$(n_x^2 - n_z^2)^2 = \frac{4}{15} + \frac{11}{15} e^{z/\xi_S}$$

Pour $z = 0$, elles correspondent à $n_z = 1$, $n_x = 0$, et pour $|z| \gg \xi_S$ leurs valeurs limites correspondent à une orientation aléatoire à l'échelle de $1/q$ (cf. chap. II, § VI).

Dans la suite, nous supprimerons l'indice S de ξ afin d'alléger la notation.

De même que dans le cas précédent, la solution \tilde{v}_z va être de la forme :

$$\tilde{v}_z = \sum_{\nu} \sum_{n=0}^{\infty} A_n^{\nu} e^{m_{\nu} z + n_z/\xi}$$

\sum_{ν} désignant la somme sur l'ensemble des racines de l'équation $f(m) = 0$, avec :

$$f(m) = -i\omega\rho(m^2 - q^2) - \eta_V (m^2 - q^2)^2$$

et

$$\eta_V = \eta_2 - \frac{2}{3} \eta_4 + \frac{\eta_3}{15}$$

Ces racines sont $m_1 = q$ et $m_2 = q \sqrt[4]{1 - i\omega\rho/\eta_V q^2}$.

Les coefficients A_n^V vérifient la relation de récurrence :

$$f\left(m + \frac{n+1}{\xi}\right) A_{n+1}^V = g\left(m + \frac{n}{\xi}\right) A_n^V \quad (\text{B,13})$$

$$\text{où : } g(m) = \left(-\frac{11}{15} \eta_3 + \frac{4}{3} \eta_4\right) q^2 m \left(m + \frac{1}{\xi}\right) - \left(\frac{\eta_3}{15} + \frac{\eta_4}{3}\right) (m^2 + q^2) \left[\left(m + \frac{1}{\xi}\right)^2 + q^2\right]$$

Il y a donc, de même que précédemment, 2 arbitraires A_0^1 et A_0^2 qui sont déterminés par les conditions aux limites 2-20 et 2-22, soit en posant $\eta' = \frac{\eta_3}{15} + \frac{\eta_4}{3}$:

$$\sum_V \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{-i\omega\rho}{m_V + \frac{n}{\xi}} + \left[\left(m_V + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2 \right] \left[\frac{\eta_V}{m_V + \frac{n}{\xi}} - \frac{\eta'}{m_V + \frac{n+1}{\xi}} \right] - \frac{\sigma q^2}{i\omega} \right\} A_n^V = \tilde{\Pi} \quad (\text{B,14})$$

$$\sum_V \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(m_V + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2 \right] A_n^V = 0 \quad (\text{B,15})$$

Nous allons faire un développement limité des A_n^V au premier ordre en $q\xi$. En posant $B_n^V = \left(m_V + \frac{n}{\xi}\right)^2 A_n^V \sim \left(\frac{n}{\xi}\right)^2 A_n^V$, la relation de récurrence (B,13) devient :

$$\eta_V B_{n+1}^V = \eta' B_n^V \quad \text{pour } n \geq 1$$

et

$$\eta_V B_1^V = \left[\eta' (m^2 + q^2) + \left(\frac{11}{15} \eta_3 - \frac{4}{3} \eta_4 \right) q^2 m \xi \right] A_0^V$$

La suite B_n est donc de la forme $B_n = \left(\frac{\eta'}{\eta_V}\right)^{n-1} B_1^V$.

La condition aux limites (B,15) s'écrit comme dans le paragraphe précédent :

$$\sum_V \left[\left(m_V^2 + q^2\right) A_0^V + \sum_{n=1}^{\infty} B_n^V \right] = 0$$

Or $\sum_{n=1}^{\infty} B_n^V = \frac{1}{1 - \frac{\eta'}{\eta_V}} B_1^V$, car la raison de la série est $\frac{\eta'}{\eta_V} < 1$ (on verra au chap. VI

que η_4 est petit et $\eta_3 \sim 4\eta_1$ d'après nos résultats expérimentaux sur le PAA et le MBBA).

Finalement, en exprimant B_1^V en fonction de A_0^V , on obtient :

$$\sum_V (m_V^2 + q^2) A_0^V + \left(\frac{11}{15} \frac{\eta_3}{\eta_V} - \frac{4}{3} \frac{\eta_4}{\eta_V} \right) q^2 m_V \xi A_0^V = 0$$

Par un calcul analogue à celui du paragraphe précédent, on montrerait que l'équation (B,13) devient :

$$\sum_V \left\{ -\frac{i\omega\rho}{m_V} + \eta_V \frac{m_V^2 + q^2}{m_V} + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \right\} A_0^V = \tilde{\Pi} \quad (\text{B,16})$$

Le spectre des fluctuations est donc encore identique à celui d'un liquide de viscosité η_V recouvert d'un film de viscosité de surface :

$$\eta_S = \left[\frac{11}{15} \eta_3 - \frac{4}{3} (\eta_2 - \eta_1) \right] \xi_S .$$

On peut également choisir de décrire la variation de l'orientation \vec{n} avec Oz par des expressions :

$$n_z^2 = e^{z/\xi_S} + (1 - e^{z/\xi_S}) n_{zA}^2(\vec{r})$$

$$n_x^2 = (1 - e^{z/\xi_S}) n_{xA}^2(\vec{r})$$

n_{zA} et n_{xA} sont des fonctions de \vec{r} variant très rapidement sur des distances de l'ordre de $0,1 \mu$, très inférieures à $1/q$. Pour $|z| \gg \xi_S$, $\vec{n} = \vec{n}_A(\vec{r})$ avec $\vec{n}_A(\vec{r}) = 0$, moyenne prise sur des distances de l'ordre de $1/q$. Pour $z = 0$, $n_z = 1$, $n_x = 0$. Dans la région intermédiaire $|z| \sim \xi_S$, on a raccordé ces 2 fonctions par une variation de type exponentiel. Dans la suite, nous supprimerons à nouveau l'indice S de ξ afin d'alléger la notation.

Dans les contraintes σ_{ij} vont intervenir les valeurs moyennes des expressions contenant \vec{n} , soit :

$$\overline{n_x^2 + n_z^2} = \frac{2}{3} + \frac{e^{z/\xi}}{3}$$

$$\overline{n_x^2 n_z^2} = \frac{1}{15} + \frac{1}{5} e^{z/\xi} - \frac{4}{15} e^{2z/\xi}$$

$$\overline{(n_x^2 - n_z^2)^2} = \frac{4}{15} - \frac{8}{15} e^{z/\xi} + \frac{19}{15} e^{2z/\xi}$$

La solution pour \tilde{v}_z est de la forme :

$$\tilde{v}_z = \sum_V \sum_{n=0}^{\infty} A_n^V e^{m_V z + n z/\xi}$$

les coefficients m_ν sont les mêmes que dans le cas précédent : ils sont racines de la même équation $f(m) = 0$ avec :

$$f(m) = -i\omega\rho (m^2 - q^2) - \eta_\nu (m^2 - q^2)^2$$

Mais les coefficients A_n^ν vérifient une relation de récurrence différentielle. Cette équation s'écrit comme l'équation (B,1) dans laquelle $f(m)$ a l'expression ci-dessus et :

$$g(m) = q^2 m \left(m + \frac{1}{\xi}\right) \left(\frac{8}{15} \eta_3 + \frac{4}{3} \eta_4\right) + (m^2 + q^2) \left[\left(m + \frac{1}{\xi}\right)^2 + q^2\right] \left(\frac{\eta_3}{5} - \frac{\eta_4}{3}\right)$$

$$h(m) = -q^2 m \left(m + \frac{2}{\xi}\right) \frac{19}{15} \eta_3 - (m^2 + q^2) \left[\left(m + \frac{2}{\xi}\right)^2 + q^2\right] \frac{4}{15} \eta_3$$

A_1^ν et A_0^ν sont liés par la relation (B,2). Les 2 arbitraires A_0^1 et A_0^2 sont déterminés par les conditions aux limites 2-20 et 2-22, soit en posant $\eta' = \frac{\eta_3}{5} - \frac{\eta_4}{3}$ et $\eta'' = \frac{4}{15} \eta_3$:

$$\sum_\nu \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{-i\omega\rho}{m_\nu + \frac{n}{\xi}} + \left[\left(m_\nu + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2 \right] \left[\frac{\eta_\nu}{m_\nu + \frac{n}{\xi}} + \frac{\eta'}{m_\nu + \frac{n+1}{\xi}} - \frac{\eta''}{m_\nu + \frac{n+2}{\xi}} \right] - \frac{\sigma q^2}{i\omega} \right\} A_n^\nu = \tilde{\Pi} \quad (B,17)$$

$$\sum_\nu \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(m_\nu + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2 \right] A_n^\nu = 0 \quad (B,18)$$

Nous allons faire un développement limité des A_n^ν au premier ordre en $q\xi$. En posant $B_n^\nu = \left(m_\nu + \frac{n}{\xi}\right)^2 A_n^\nu \sim \left(\frac{n}{\xi}\right)^2 A_n^\nu$, la relation de récurrence (B,1) devient, pour $n \geq 1$:

$$-\eta_\nu B_{n+2}^\nu = \eta' B_{n+1}^\nu - \eta'' B_n^\nu$$

La suite B_n^ν est donc de la forme :

$$B_n^\nu = \lambda_1^\nu \alpha_1^{n-1} + \lambda_2^\nu \alpha_2^{n-1} \quad \text{pour } n \geq 1$$

où α_1 et α_2 sont les racines de l'équation du second degré $\eta_\nu \alpha^2 + \eta' \alpha - \eta'' = 0$; λ_1^ν et λ_2^ν seront déterminés, une fois B_1^ν et B_2^ν connus. D'après (B,1) et (B,2) :

$$-\eta_\nu B_1^\nu = \left[\eta' (m_\nu^2 + q^2) + \left(\frac{8}{15} \eta_3 + \frac{4}{3} \eta_4\right) q^2 m_\nu \xi \right] A_0^\nu$$

$$-\eta_\nu B_2^\nu = \eta' B_1^\nu - \left[\eta'' (m_\nu^2 + q^2) + \frac{19}{30} \eta_3 q^2 m_\nu \xi \right] A_0^\nu$$

La condition aux limites (B,18) s'écrit comme précédemment :

$$\sum_{\nu} \left[(m_{\nu}^2 + q^2) A_0^{\nu} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n^{\nu} \right] = 0$$

Or :

$$\sum_{n=1}^{\infty} B_n^{\nu} = \frac{\lambda_1^{\nu}}{1 - \alpha_1} + \frac{\lambda_2^{\nu}}{1 - \alpha_2} = \frac{B_1^{\nu} + B_2^{\nu} - (\alpha_1 + \alpha_2) B_1^{\nu}}{1 + \alpha_1 \alpha_2 - (\alpha_1 + \alpha_2)}$$

Finalement, en exprimant B_1^{ν} et B_2^{ν} en fonction de A_0^{ν} on obtient :

$$\sum_{\nu} (m_{\nu}^2 + q^2) A_0^{\nu} + \left(\frac{\eta_3}{10\eta_{\nu}} - \frac{4}{3} \frac{\eta_4}{\eta_{\nu}} \right) q^2 m_{\nu} \xi A_0^{\nu} = 0$$

Toujours au premier ordre en $q\xi$, l'équation (B,17) est identique à (B,16). De même que dans le cas précédent, le spectre des fluctuations est celui d'un liquide de même viscosité η_{ν} mais recouvert d'un film de viscosité de surface différente :

$$\eta'_S = \left[\frac{\eta_3}{10} - \frac{4}{3} (\eta_2 - \eta_1) \right] \xi_S$$

Lorsque $q\xi_S \ll 1$, la conclusion reste la même : le spectre est celui d'un liquide ordinaire de viscosité η_{ν} .

Ceci illustre le type d'erreur que l'on peut commettre en n'utilisant pas la variation exacte de \vec{n} avec z .

A P P E N D I C E C

SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES DES DEPLACEMENTS VERTICAUX ET
HORIZONTAUX A LA SURFACE D'UN LIQUIDE RECOUVERT D'UN FILM MINCE

1) Solution du problème hydrodynamique

Nous devons résoudre les équations de l'hydrodynamique (3-9) :

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad \rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \eta \Delta \vec{v} - \operatorname{grad} p \quad (\text{C},1)$$

Compte tenu des conditions aux limites (3-10, 11 et 12) :

$$\vec{v}(z=0, t) = \frac{\partial \vec{u}(t)}{\partial t} \quad (\text{C},2)$$

$$\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + i q v_z \right)_{z=0} = -K q^2 u_x - M q^2 \frac{\partial u_x}{\partial t} \quad (\text{C},3)$$

$$2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} - p(z=0) = -\sigma' q^2 u_z - N q^2 \frac{\partial u_z}{\partial t} \quad (\text{C},4)$$

$$v \rightarrow 0 \quad \text{quand } z \rightarrow -\infty \quad (\text{C},5)$$

Pour un mode de vecteur d'onde \vec{q} parallèle à Ox, $\vec{v}(x, y, z, t) = \vec{v}(z, t) e^{i q x}$ et les équations (C,1) s'écrivent $\star)$:

$$i q v_x + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{C},6)$$

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v_x - i q p \quad (\text{C},7)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v_z - \frac{\partial p}{\partial z} \quad (\text{C},8)$$

$\star)$ Le mouvement suivant Oy est entièrement découplé du mouvement dans le plan xOy. On aurait pour v_y l'équation de volume :

$$\rho \frac{\partial v_y}{\partial t} = \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v_y$$

avec les conditions aux limites $v_y(z=0, t) = \frac{\partial u_y}{\partial t}(t)$, $v_y \rightarrow 0$ quand $z \rightarrow -\infty$ et

$$\eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} \right)_{z=0} = -S q^2 u_y - L q^2 \frac{\partial u_y}{\partial t}$$

On peut alors vérifier que la solution est identiquement nulle.

En combinant les équations de volume (C,6, 7 et 8), on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) p = 0$$

soit : $p(z,t) = e^{qz} p(0,z)$

compte tenu de la condition (C,5). L'équation (C,4) nous permet de calculer $p(0,t)$:

$$p(z,t) = e^{qz} \left[2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} + \sigma' q^2 u_z + Nq^2 \frac{\partial u_z}{\partial t} \right]$$

L'équation (C,8) devient alors :

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v_z - qe^{qz} \left[2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} + \sigma' q^2 u_z + Nq^2 \frac{\partial u_z}{\partial t} \right] \quad (C,9)$$

En effectuant une transformation de Laplace par rapport au temps :

$$\tilde{v}_z(z,s) = \int_0^\infty v_z(z,t) e^{-st} dt$$

La relation (C,2) devient :

$$\tilde{v}_z(0,s) = s \tilde{u}_z(s) - u_z(0) \quad (C,10)$$

et l'équation (C,9) :

$$\begin{aligned} \rho s \tilde{v}_z(z,s) - \rho v_z(z,0) = \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) \tilde{v}_z(z,s) - qe^{qz} \left[2\eta \left(\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \right)_{z=0} \right. \\ \left. + \sigma' q^2 \tilde{u}_z(s) + Nq^2 \tilde{v}_z(0,s) \right] \end{aligned} \quad (C,11)$$

Si on multiplie les 2 membres de cette équation par e^{-qz} et si on dérive ensuite par rapport à z :

$$\frac{d}{dz} e^{-qz} \left[\rho s \tilde{v}_z(z,s) - \eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) \tilde{v}_z(z,s) \right] = \frac{d}{dz} e^{-qz} \left[\rho v_z(z,0) \right]$$

Le problème hydrodynamique dépend de la valeur initiale $v_z(z,0)$.

On a vu au chapitre III que $\langle u_1(0) v_z(z,0) \rangle = 0$, à cause de l'invariance par rapport au sens du temps du hamiltonien microscopique. On peut donc [3] se limiter à rechercher la solution du problème correspondant à $v_z(z,0) \equiv 0$.

On obtient alors pour \tilde{v}_z l'équation différentielle :

$$-q(\rho s + nq^2) \tilde{v}_z + (\rho s + nq^2) \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \eta q \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial z^2} - \eta \frac{\partial^3 \tilde{v}_z}{\partial z^3} = 0$$

dont la solution générale est $\tilde{v}_z(z,s) = \sum_i A_i(s) e^{m_i z}$, où m_i est solution de :

$$(m-q) (\rho s + \eta q^2 - \eta m^2) = 0$$

soit :

$$\begin{cases} m = q \\ m^2 = q^2 + \frac{\rho s}{\eta} \end{cases}$$

$\tilde{v}_z(z,s)$ devant tendre vers 0 quand $z \rightarrow -\infty$, on ne garde que 2 valeurs de m $m = q$ et $m = q \sqrt{1 + \frac{\rho s}{\eta q^2}}$, $\sqrt{\quad}$ désignant la détermination de la racine à partie réelle positive.

Les fonctions $A_1(s)$ et $A_2(s)$ sont déterminées par les conditions aux limites.

L'équation (C,3) devient, en éliminant v_x à l'aide de (C,6) :

$$-\eta \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) v_z(z,t) \right]_{z=0} = -iKq^3 u_x(t) + Mq^2 \left[\frac{\partial v_z}{\partial z}(z,t) \right]_{z=0}$$

puis, par transformation de Laplace et à l'aide de :

$$\eta \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{v}_z(z,s) \right]_{z=0} = \frac{iKq^3}{s} [\tilde{v}_x(0,s) + u_x(0)] - Mq^2 \left[\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z}(z,s) \right]_{z=0}$$

soit :

$$\left[\eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{v}_z + \left(Mq^2 + \frac{Kq^2}{s} \right) \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \right]_{z=0} = \frac{iKq^3}{s} u_x(0) \quad (C,12)$$

La deuxième condition aux limites s'écrit en reprenant (C,11) et en y faisant $z=0$, en utilisant (C,10) pour calculer $\tilde{u}_z(s)$ et en annulant $v_z(z,0)$:

$$\rho s \tilde{v}_z(0,s) + \left[\eta \left(-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2q \frac{\partial}{\partial z} + q^2 \right) \tilde{v}_z(z,s) \right]_{z=0} + \left(Nq^3 + \frac{\sigma' q^3}{s} \right) \tilde{v}_z(0,s) = -\frac{\sigma' q^3}{s} u_z(0) \quad (C,13)$$

2) Spectre des fluctuations de u_z

Pour construire le spectre de u_z , nous avons vu qu'il fallait annuler $u_x(0)$ dans les équations (C,12 et 13). Il vient :

$$P(\omega) = \frac{\gamma}{\pi\omega} \langle |u_z(0)|^2 \rangle \text{Im} \left\{ \frac{S^2 + (\alpha\gamma + \beta S) [\sqrt[+]{1+2S-1}]}{D(S)} \right\}_{S=-i\omega\tau_0}$$

(C,16)

3) Spectre des fluctuations de u_x

Il faut résoudre les équ. (C,12 et 13) en annulant dans ce cas $u_z(0)$.

Posons :

$$\tilde{v}_x(z,s) = A'_1 e^{qz} + A'_2 e^{mz}$$

On obtient le système :

$$\begin{cases} [S^2 + S(1+\gamma) + \gamma] A'_1 + [S \sqrt[+]{1+2S} + \gamma S] \frac{A'_2}{\sqrt[+]{1+2S}} = 0 \\ [S + \alpha\gamma + \beta S] A'_1 + [S(1+S) + (\alpha\gamma + \beta S) \sqrt[+]{1+2S}] \frac{A'_2}{\sqrt[+]{1+2S}} = -\alpha\gamma u_x(0) \end{cases}$$

qui admet pour solution :

$$A'_1 = \alpha\gamma u_x(0) \frac{S \sqrt[+]{1+2S} + \gamma S}{D(S)} \quad A'_2 = -\alpha\gamma u_x(0) \frac{[S^2 + S(1+\gamma) + \gamma] \sqrt[+]{1+2S}}{D(S)}$$

$$\tilde{v}_x(0,s) = A'_1 + A'_2 = -\alpha\gamma u_x(0) \frac{S^2 \sqrt[+]{1+2S} + (\gamma + \gamma S)(\sqrt[+]{1+2S-1})}{D(S)}$$

$$\text{Or } \tilde{u}_x(s) = \frac{\tilde{v}_x(0,s) + u_x(0)}{s}$$

Le spectre des fluctuations de u_x est donc $P'(\omega) = \frac{-1}{\pi\omega} \text{Im} \left\langle \tilde{v}_x(0,s) u_x(0) \right\rangle_{s=-i\omega}$

$$P'(\omega) = \frac{\alpha\gamma}{\pi\omega} \langle |u_x(0)|^2 \rangle \text{Im} \left\{ \frac{S^2 \sqrt[+]{1+2S} + (\gamma + \gamma S)(\sqrt[+]{1+2S-1})}{D(S)} \right\}_{S=-i\omega\tau_0}$$

(C,17)

4) Vérification du théorème de fluctuation-dissipation

Considérons la surface soumise à une action extérieure capable de la déformer. Ceci correspond à l'apparition dans l'énergie de surface d'un terme de perturbation :

$$\Sigma \int d^2r u_1(t) \Pi_1(t)$$

La forme la plus générale du déplacement de la surface, en réponse à la perturbation extérieure, en se limitant aux effets linéaires, peut s'écrire :

$$u_1(\vec{r}, t) = \int_{\Sigma} d^2r' \int_0^{\infty} d\tau \chi_1(\vec{r}-\vec{r}', \tau) \Pi_1(\vec{r}', t-\tau)$$

ou encore, pour un mode de vecteur d'onde \vec{q} :

$$u_1(\vec{q}, t) = \int_0^{\infty} \chi(\vec{q}, t) \Pi_1(\vec{q}, t-\tau) d\tau$$

Si on prend les transformées de Fourier des 2 membres, il vient :

$$\tilde{u}_1(\vec{q}, \omega) = \tilde{\chi}_1(\vec{q}, \omega) \tilde{\Pi}_1(\vec{q}, \omega)$$

On peut ainsi définir les fonctions de réponse de u_x et u_z à la fréquence ω soient $\tilde{\chi}(\omega)$ et $\tilde{\chi}'(\omega)$. Le théorème de fluctuation-dissipation permet d'écrire (dans la limite classique $\hbar\omega \ll k_B T$) :

$$P(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \text{Im} \tilde{\chi}(\omega)$$

$$P'(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \text{Im} \tilde{\chi}'(\omega)$$

a. spectre de u_z

Introduisons les transformées de Fourier sur le temps des variables hydrodynamiques :

$$\tilde{v}_z(z, \omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt v_z(z, t) e^{i\omega t}$$

L'introduction d'une perturbation Π dirigée suivant Oz modifie l'équation aux limites (C,4) :

$$2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} = p(z=0) - \sigma' q^2 u_z - Nq^2 \frac{\partial u_z}{\partial t} + \Pi(t)$$

La pression est alors :

$$p = e^{qz} \left\{ \sigma' q^2 u_z(t) + 2\eta \left[\frac{\partial}{\partial z} v_z(z, t) \right]_{z=0} + Nq^2 v_z(0, t) - \Pi(t) \right\}$$

L'équation (C,8) donne après transformation de Fourier :

$$-i\omega\rho\tilde{v}_z - \eta(-q^2\tilde{v}_z + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\tilde{v}_z) + qe^{qz} \left\{ \sigma' q^2 \tilde{u}_z + Nq^2 \tilde{v}_z(0, \omega) + 2\eta \left(\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \right)_{z=0} - \tilde{\Pi} \right\} = 0$$

la solution cherchée devant satisfaire aux conditions aux limites (C,3) et (C,5) :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{v}_z + q^2 \tilde{v}_z + Mq^2 \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} - \frac{Kq^2}{i\omega} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \text{ et } \tilde{v}_z \rightarrow 0 \text{ quand } z \rightarrow -\infty.$$

Ce problème est donc strictement analogue au problème traité dans le paragraphe 2 :

$$\begin{aligned}\tilde{v}_z(0, \omega) &= -\frac{\tau_0^2}{i\omega\rho} q \tilde{\Pi}(\omega) \frac{S^2 + (\alpha\gamma + \beta S)(\sqrt{1+2S}-1)}{D(S)} \\ &= -\frac{u_z(\omega)}{i\omega}\end{aligned}$$

On obtient ainsi la fonction de réponse $\tilde{\chi}(\omega) = \tau_0 \frac{q^2}{\rho} \frac{S^2 + (\alpha\gamma + \beta S)(\sqrt{1+2S}-1)}{D(S)}$

et le spectre

$$P(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2}{\rho} q \operatorname{Im} \left\{ \frac{S^2 + (\alpha\gamma + \beta S)(\sqrt{1+2S}-1)}{D(S)} \right\}_{S = -i\omega\tau_0}$$

ce qui, avec $\langle |u_z(0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sigma' q^2}$ (éq. (3,8)) est identique à l'expression (C,16).

b. spectre de u_x

Dans ce cas, la perturbation extérieure est dirigée suivant Ox et c'est la condition aux limites (C,3) qui est modifiée :

$$\eta \left\{ \frac{\partial v_x}{\partial z} + i\rho v_z \right\}_{z=0} = -Kq^2 u_x - Mq^2 \frac{\partial u_x}{\partial t} + \Pi'(t)$$

tandis que la condition (C,4) s'écrit :

$$2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{z=0} = p(z=0) - \sigma' q^2 u_z - Nq^2 \frac{\partial u_z}{\partial t}$$

Le problème est analogue au problème traité dans (3). Il conduit au système :

$$\begin{aligned}-\rho i\omega \tilde{v}_z(0, \omega) + \left\{ \eta \left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2q \frac{\partial}{\partial z} + q^2 \right] \tilde{v}_z(z, \omega) \right\}_{z=0} + Nq^3 \tilde{v}_z(0, \omega) - \frac{\sigma' q^3}{i\omega} \tilde{v}_z(0, \omega) &= 0 \\ \left[\eta \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2 \right) \tilde{v}_z + Mq^2 \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} - \frac{Kq^2}{i\omega} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \right]_{z=0} &= -iq \tilde{\Pi}'(\omega)\end{aligned}$$

Après résolution, on obtient pour fonction de réponse :

$$\tilde{\chi}'(\omega) = \tau_0^2 \frac{q}{\rho} \left\{ \frac{S^2 \sqrt{1+2S} + (\gamma + \gamma S)(\sqrt{1+2S}-1)}{D(S)} \right\}_{S = -i\omega\tau_0}$$

et

$$P'(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2}{\rho} q \operatorname{Im} \left\{ \frac{S^2 \sqrt{1+2S} + (\gamma + \gamma S)(\sqrt{1+2S}-1)}{D(S)} \right\}_{S = -i\omega\tau_0}$$

ce qui, avec $\langle |u_x(0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Kq^2}$ (3-8) est identique à l'expression (C,17).

A P P E N D I C E D

CALCUL D'INTEGRALES PAR LA METHODE DE LA PHASE STATIONNAIRE

Dans cet appendice, nous calculerons un certain nombre d'intégrales par la méthode de la phase stationnaire :

$$I = \int_{\Sigma} \frac{e}{R} i [k_0 (n \vec{r}' \cdot \vec{s}_t + R) + \vec{q} \cdot \vec{r}'] d^2 r'$$

$$J = \int_{\Sigma} \frac{e}{R} i (k_0 n \vec{s}_d \cdot \vec{r}' + R) \left[\frac{\partial R}{\partial v'} - n \frac{\partial}{\partial v'} (\vec{s}_d \cdot \vec{r}') \right] d^2 r'$$

dans les 2 cas où le point \vec{r} est, soit dans le milieu diélectrique (demi-espace $z < 0$), soit à l'extérieur du milieu ($z > 0$).

Rappelons que $R = |\vec{r} - \vec{r}'|$, que Σ est le plan $z = 0$, que \vec{s}_t et \vec{s}_d sont les vecteurs unitaires sur les directions de réfraction régulière et diffuse (\vec{s}_d a pour composantes : $-\sin \theta_d, 0, -\cos \theta_d$), et que $\partial/\partial v'$ est la dérivation suivant la normale sortante de Σ .

Nous utiliserons la méthode de la phase stationnaire sous la forme suivante [22][45] : soit une intégrale $I = \iint g(x', y') e^{ik_0 f(x', y')} dx' dy'$, si x'_j et y'_j sont les points où f est stationnaire et si

$$\alpha_j = \frac{\partial^2 f}{\partial x'^2} (x'_j, y'_j), \quad \beta_j = \frac{\partial^2 f}{\partial y'^2} (x'_j, y'_j), \quad \gamma_j = \frac{\partial^2 f}{\partial x' \partial y'} (x'_j, y'_j)$$

alors :

$$I \approx \frac{2i\pi}{k_0} \sum_j \frac{\sigma_j}{\sqrt{|\alpha_j \beta_j - \gamma_j^2|}} g(x'_j, y'_j) e^{ik_0 f(x'_j, y'_j)} \quad (D,1)$$

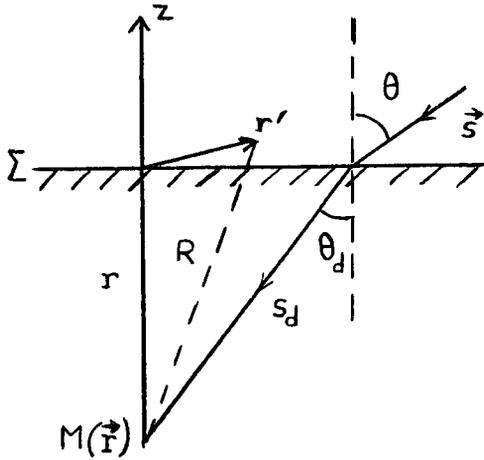
$$\text{avec } \sigma_j = \begin{cases} +1 & \text{si } \alpha\beta > \gamma^2 \text{ et } \alpha > 0 \\ -1 & \text{si } \quad \quad \quad \text{et } \alpha < 0 \\ 0 & \text{si } \alpha\beta < \gamma^2 \end{cases}$$

1) Cas où le point d'observation est à l'intérieur du milieu ($z < 0$)

Dans l'intégrale J, la fonction f a pour expression :

$$f(x', y') = n \vec{r}' \cdot \vec{s}_d + R = -n x' \sin \theta_d + R$$

Les composantes de \vec{r}' et \vec{r} sont (voir schéma) :



$$\vec{r} : (0 \quad 0 \quad -r)$$

$$\vec{r}' : (x' \quad y' \quad 0)$$

et

$$R = |\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{x'^2 + y'^2 + r^2}$$

Alors :

$$\frac{\partial f}{\partial x'} = -n \sin \theta_d + \frac{x'}{R} \qquad \frac{\partial f}{\partial y'} = \frac{y'}{R}$$

f est stationnaire ($\frac{\partial f}{\partial x'} = \frac{\partial f}{\partial y'} = 0$) en un seul point \vec{r}' , pour lequel

$x'_1 = R_1 n \sin \theta_d$ $y'_1 = 0$, ou encore, en introduisant l'angle d'incidence θ relatif à une onde réfractée suivant \vec{s}_d : $n \sin \theta_d = \sin \theta$:

$$x'_1 = R_1 \sin \theta = r \operatorname{tg} \theta \qquad y'_1 = 0$$

Si l'on pose à présent :

$$\vec{s}'_d \cdot \vec{r}' = \left(\vec{s}_t + \frac{\vec{q}}{nk_0} \right) \cdot \vec{r}'$$

la fonction f dans l'intégrale I aura exactement la même forme que dans J à condition de remplacer \vec{s}_d par \vec{s}'_d . Comme ces fonctions ne sont stationnaires qu'en un seul point, les intégrales sont, d'après (D,1), des exponentielles $e^{ik_0 f(x'_1, y'_1)}$. L'égalité (4,12) ne sera donc possible, quel que soit \vec{r} , que si :

$$\vec{s}'_d \cdot \vec{r}' = \vec{s}_d \cdot \vec{r}'$$

D'autre part :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x'^2} = \frac{1}{R} - \frac{x'^2}{R^3} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y'^2} = \frac{1}{R} - \frac{y'^2}{R^3} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x' \partial y'} = -\frac{x' y'}{R^3}$$

et :

$$\alpha_1 = \frac{\cos^3 \theta}{r} \qquad \beta_1 = \frac{\cos \theta}{r} \qquad \gamma_1 = 0$$

Par suite :

$$I = \frac{2i \pi}{k_0} \frac{1}{\cos \theta} e^{ik_0 \vec{r} \cdot \vec{s}}$$

où $\vec{s} (-\sin \theta, 0, -\cos \theta)$.

Calculons la fonction g figurant dans J : $\frac{\partial R}{\partial v'} = \frac{r}{R}$,

$$\frac{\partial \vec{r}' \cdot \vec{s}_d}{\partial v'} = s_{zd} = -\cos \theta_d, \quad g(x', y') = \frac{1}{R} \left(\frac{r}{R} + n \cos \theta_d \right) \text{ et}$$

$$g(x_1, y_1) = \frac{\cos \theta}{r} (\cos \theta + n \cos \theta_d) = \frac{\cos \theta \sin (\theta + \theta_d)}{r \sin \theta_d} \quad . \text{ Donc :}$$

$$J = \frac{2i\pi}{k_0} \frac{\sin (\theta + \theta_d)}{\cos \theta \sin \theta_d} e^{ik_0 \vec{r} \cdot \vec{s}}$$

2) Cas où le point d'observation est à l'extérieur du milieu

Les calculs sont strictement analogues à ceux du paragraphe précédent à condition de prendre pour composantes de \vec{r} : $(0, 0, r)$. Ceci est équivalent à remplacer s_z par $-s_z$, soit à remplacer θ par θ' où : $\theta' = \pi - \theta$; θ' est l'angle de réflexion relatif à l'onde incidente suivant \vec{s} et réfractée suivant \vec{s}' . Le vecteur unitaire sur la direction de réflexion \vec{s}' a pour composantes :

$$s'_x = -\sin \theta' = -\sin \theta \quad s'_y = 0 \quad s'_z = -\cos \theta' = \cos \theta$$

En tenant compte de $\frac{\partial R}{\partial v'} = -\frac{r}{R} = -\cos \theta$, on obtient finalement :

$$I = \frac{2i\pi}{k_0} \frac{1}{\cos \theta} e^{ik_0 \vec{r} \cdot \vec{s}'}$$

$$J = \frac{2i\pi}{k_0} \frac{\sin (\theta - \theta_d)}{\cos \theta \sin \theta_d} e^{ik_0 \vec{r} \cdot \vec{s}'}$$

A P P E N D I C E E

PREVISIONS THEORIQUES CONCERNANT LA REFLECTIVITE DE L' INTERFACE NEMATIQUE-ISOTROPE

Cet appendice est destiné à traiter le problème de l'intensité et de la polarisation de la lumière réfléchie par l'interface nématique-isotrope pour les configurations des molécules à l'interface les plus générales.

Dans ce qui suit, nous désignerons par L la dimension de la surface éclairée, λ la longueur d'onde du faisceau lumineux, et ℓ la longueur de corrélation pour l'orientation dans le plan de l'interface. Nous supposons que les molécules font un angle θ bien défini avec le plan de l'interface, et nous envisagerons plusieurs configurations possibles de leurs projections sur l'interface.

- (a). direction des projections des molécules sur l'interface parfaitement définie, faisant un angle α_0 avec le champ électrique incident.
- (b). directions des projections comprises dans un cône de demi-angle au sommet α_1 et d'axe faisant l'angle α_0 avec le champ incident, dans le cas $\ell \ll \lambda$.
- (c). directions des projections également comprises dans un cône, mais dans le cas $\lambda \ll \ell \ll L$.

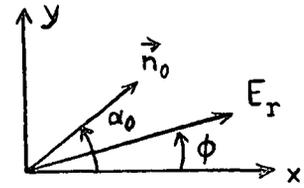
Ces différents cas sont schématisés sur la figure 29.

Le cas (a) a été traité au chapitre VII, § I-1, pour $\alpha_0 = 0$ ou $\pi/2$. Les cas (b) et (c) ont également été traités dans ce chapitre, au § I-2, pour $\alpha_1 = \pi/2$, c'est-à-dire lorsque les projections des molécules sur le plan de l'interface sont distribuées de manière entièrement aléatoire.

a) Direction des projections des molécules sur l'interface bien définies

Nous prendrons l'axe Ox parallèle au champ incident \vec{E}_i . Les composantes du champ réfléchi \vec{E}_r peuvent s'obtenir à partir des résultats du chapitre IV (éq. (4-28)) concernant la réflexion air-nématique, à condition de remplacer 1, indice de l'air, par n_I , indice de la phase isotrope. Si la projection horizontale des molécules, représentée par un vecteur unitaire \vec{n}_0 fait l'angle α_0 avec Ox , le champ réfléchi a pour composantes sur \vec{n}_0 et sur la direction perpendiculaire :

$$\begin{cases} \frac{E_{r//}}{E_i} = r_{//} \cos \alpha_0 \\ \frac{E_r}{E_i} = -r_0 \sin \alpha_0 \end{cases}$$



$$\text{où } r_{//} = \frac{n - n_I}{n + n_I} \quad r_0 = \frac{n_0 - n_I}{n_0 + n_I}$$

$$\text{avec } n = n_e \sqrt{\frac{1 + \text{tg}^2 \theta}{1 + (n_e^2 / n_0^2) \text{tg}^2 \theta}} ; \quad \text{pour } \theta = 0, n = n_e, r_{//} = r_e$$

On obtient ensuite :

$$\begin{cases} \frac{E_{rx}}{E_i} = r_{//} \cos^2 \alpha_0 + r_0 \sin^2 \alpha_0 \\ \frac{E_{ry}}{E_i} = (r_{//} - r_0) \cos \alpha_0 \sin \alpha_0 \end{cases} \quad (E,1)$$

Le champ réfléchi est donc polarisé, il fait avec le champ incident l'angle ϕ tel que :

$$\text{tg } \phi = (r_{//} - r_0) \sin \alpha_0 \cos \alpha_0 / (r_{//} \cos^2 \alpha_0 + r_0 \sin^2 \alpha_0)$$

Il a la même polarisation que le champ incident si $\alpha_0 = 0$ ou $\pi/2$.

Le coefficient de réflexion relatif à l'intensité $\rho = |E_r|^2 / |E_i|^2$ est :

$$\rho = r_{//}^2 \cos^2 \alpha_0 + r_0^2 \sin^2 \alpha_0 \quad (E,2)$$

Pour $\alpha_0 = \pi/2$, $\rho = \rho_0 = r_0^2$: l'intensité réfléchie ne dépend pas de l'angle θ des molécules avec l'interface. Pour $\alpha_0 = 0$, $\rho = \rho_{//} = r_{//}^2$, qui varie de r_e^2 pour $\theta = 0$ à r_0^2 pour $\theta = \pi/2$.

Les variations de l'indice n et du rapport $\rho_{//} / \rho_0$ ont été représentées sur la figure 28 (chapitre VII), en fonction de θ , pour l'interface nématique-isotrope du MBBA.

On a représenté par ailleurs la variation de ρ en fonction de α_0 , pour $\theta = 0$ sur la figure 48, courbe 1.

b) Directions des projections des molécules sur l'interface comprises dans un cône et $l \ll \lambda$

Nous avons vu au chapitre VII que le champ réfléchi est la moyenne sur α des expressions (E,1) :

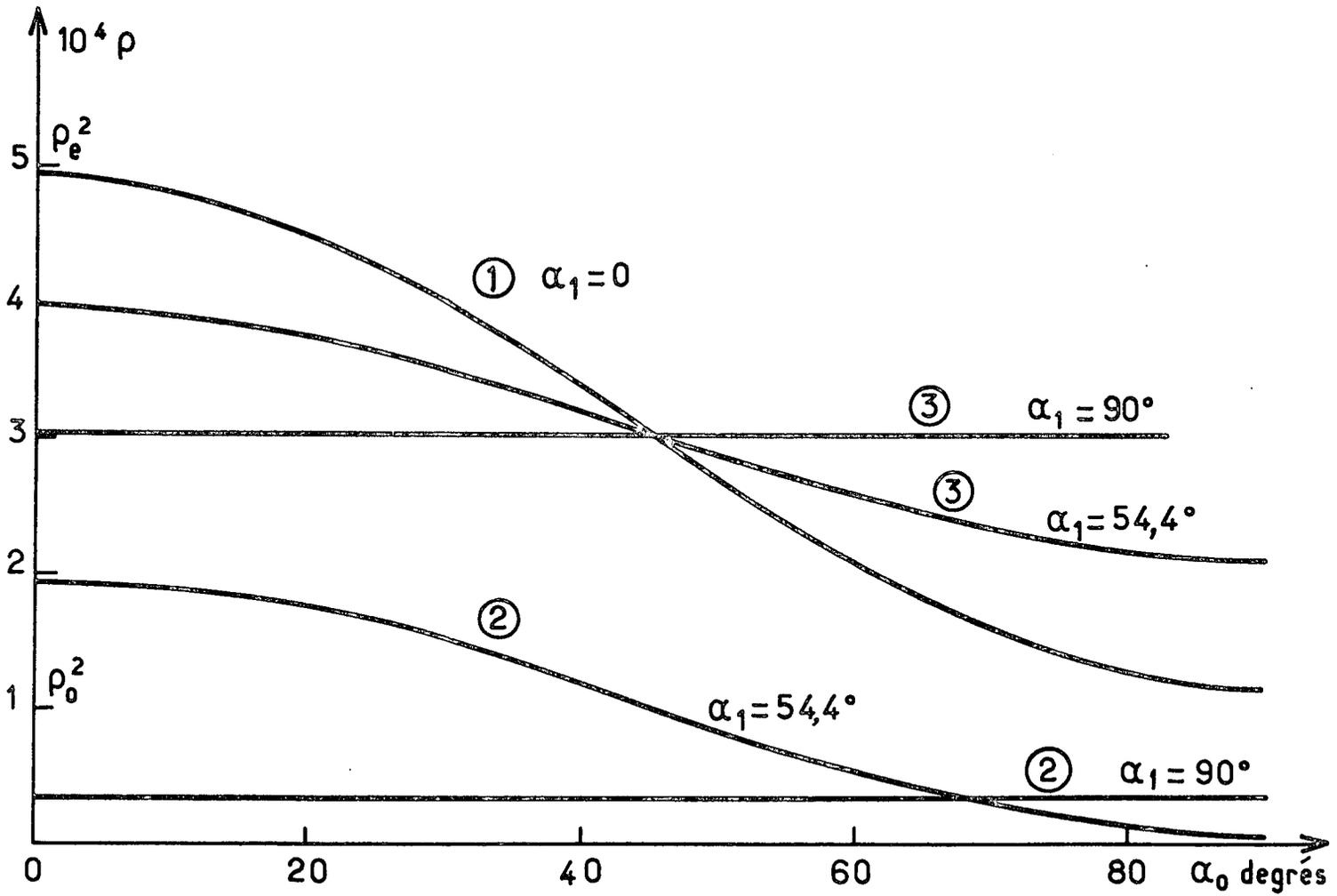


Fig. 48

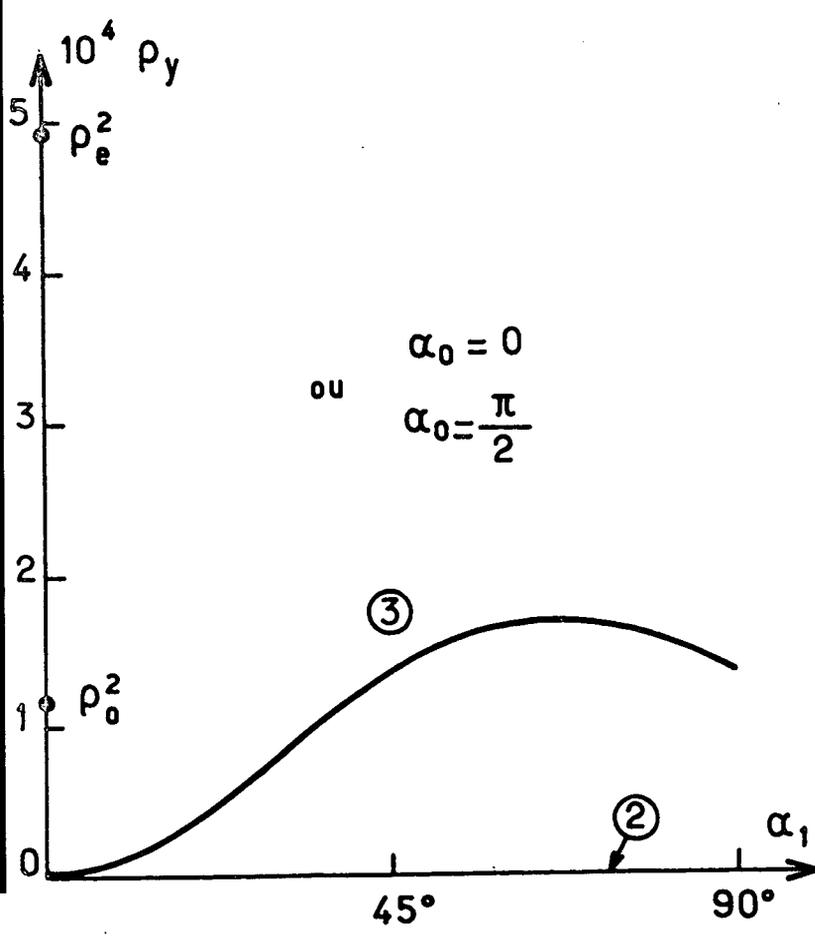
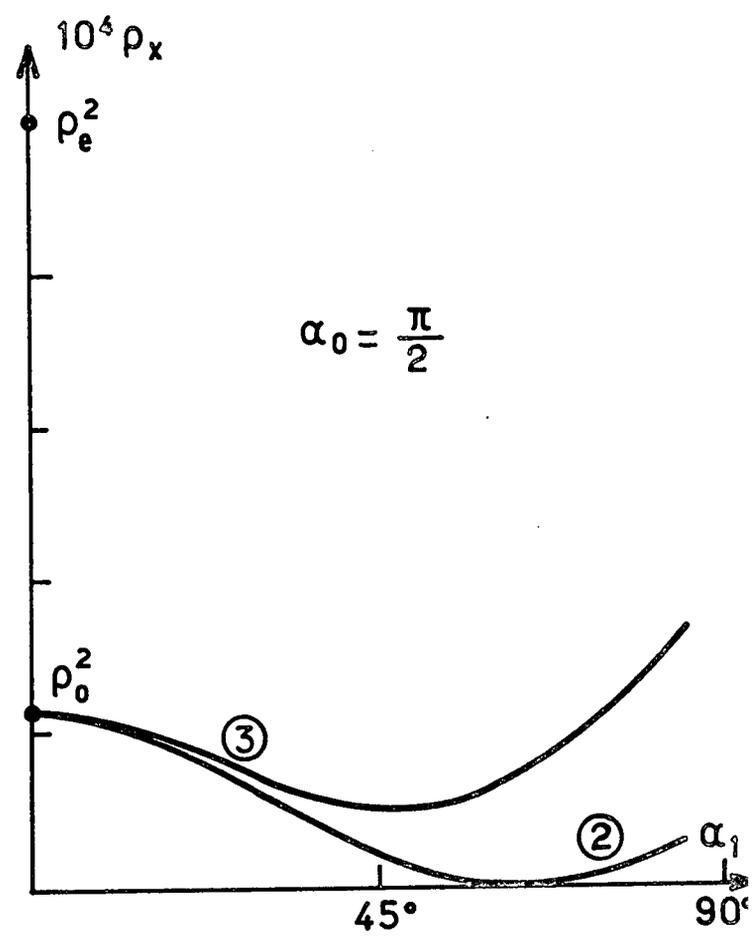
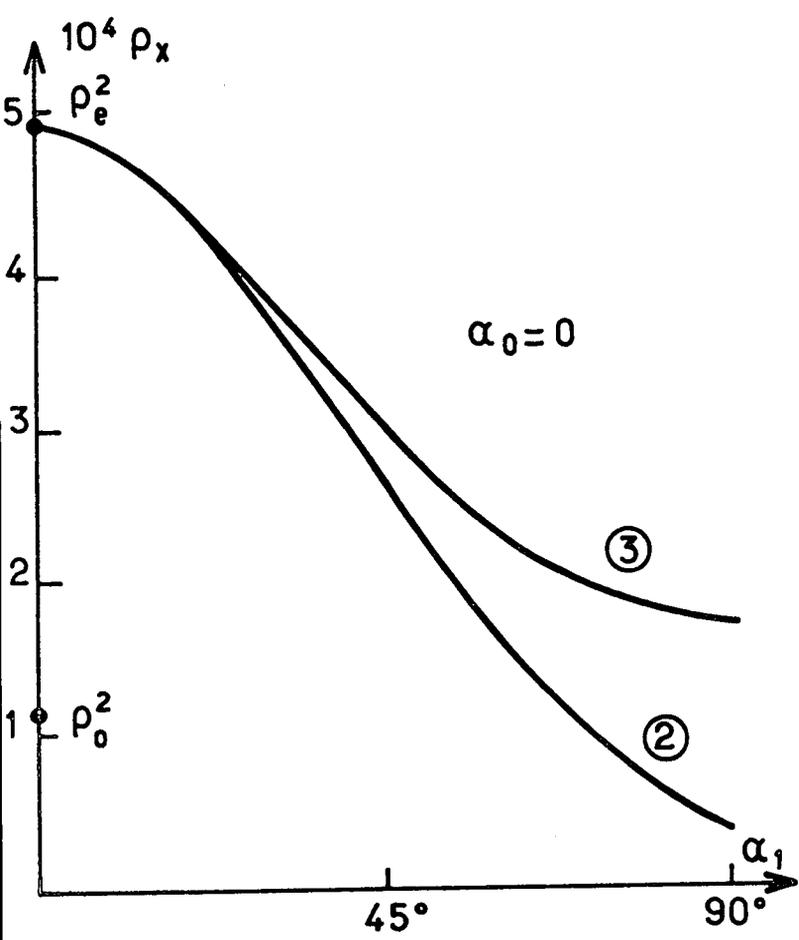


Fig. 49

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{E_{rx}}{E_i} = \langle r_{//}^2 \cos^2 \alpha + r_0^2 \sin^2 \alpha \rangle \\ \frac{E_{ry}}{E_i} = (r_{//} - r_0) \langle \cos \alpha_0 \sin \alpha \rangle \end{array} \right.$$

Si les molécules ont leurs projections comprises dans un cône de demi-angle au sommet α_1 et d'axe faisant un angle α_0 avec le champ incident, α varie de manière aléatoire dans l'intervalle $\alpha_0 - \alpha_1 < \alpha < \alpha_0 + \alpha_1$. Par suite :

$$\frac{E_{rx}}{E_i} = \frac{r_{//} + r_0}{2} + (r_{//} - r_0) \frac{\sin 2\alpha_1 \cos 2\alpha_0}{4\alpha_1}$$

$$\frac{E_{ry}}{E_i} = (r_{//} - r_0) \frac{\sin 2\alpha_1 \sin 2\alpha_0}{4\alpha_1}$$

Le champ réfléchi est polarisé comme dans le cas précédent. Il fait un angle ϕ avec le champ incident tel que :

$$\text{tg } \phi = \frac{(r_{//} - r_0) \sin 2\alpha_1 \sin 2\alpha_0}{2(r_{//} + r_0) + (r_{//} - r_0) \sin 2\alpha_1 \cos 2\alpha_0}$$

Il a la même polarisation que le champ incident si $\alpha_0 = 0$ ou $\pi/2$ (axe du cône parallèle ou perpendiculaire au champ incident) ou si $\alpha_1 = \pi/2$, comme nous l'avons vu au chapitre VII : ce cas correspond à une orientation aléatoire des projections des molécules.

Le coefficient de réflexion relatif à l'intensité est :

$$\rho = \left(\frac{r_{//} + r_0}{2} \right)^2 + \left[(r_{//} - r_0) \frac{\sin 2\alpha_1}{4\alpha_1} \right]^2 + \frac{r_{//}^2 - r_0^2}{4\alpha_1} \sin 2\alpha_1 \cos 2\alpha_0 \quad (E,3)$$

On a représenté sur la figure 48, courbes 2, la variation de ρ en fonction de α_0 pour $\theta = 0$ ($r_{//} = r_e$) pour un demi-angle au sommet du cône $\alpha_1 = 54^\circ,4$ (α_1 tel que $\frac{\sin 2\alpha_1}{2\alpha_1} = \frac{1}{2}$), ainsi que pour $\alpha_1 = \pi/2$.

Si $\alpha_1 = 0$, ρ devient égal à l'expression (E,2) correspondant à une orientation bien définie (courbe 1).

Si $\alpha_1 = \pi/2$, cas de l'orientation complètement aléatoire, $\rho = (r_{//} + r_0)^2 / 4$, carré de la moyenne des coefficients de réflexion pour le champ électrique.

Quels que soient α_1 et θ , ρ est maximum pour $\alpha_0 = 0$ et minimum pour $\alpha_0 = \pi/2$. On a représenté sur la figure 49, courbes 2, la variation de ρ

en fonction de α_1 pour les deux cas extrêmes $\alpha_0 = 0$ et $\alpha_0 = \pi/2$, ($E_{ry} = 0$, $\rho = \rho_x$), toujours pour $\theta = 0$. Lorsque $\alpha_1 = \pi/2$, on retrouve dans les 2 cas $\rho = (r_{//} + r_0)^2 / 4$.

c) Direction des projections des molécules sur l'interface comprises dans un cône et $L \gg \lambda \gg \lambda$

Nous avons vu au chapitre VII que le coefficient de réflexion est égal à la moyenne sur α de l'expression (E,2) :

$$\rho = \langle r_{//}^2 \cos^2 \alpha + r_0^2 \sin^2 \alpha \rangle = \frac{r_{//}^2 + r_0^2}{2} + \frac{r_{//}^2 - r_0^2}{4\alpha_1} \cos 2\alpha_0 \sin 2\alpha_1$$

On a représenté sur la figure 48, courbes 3, la variation de ρ en fonction de α_0 pour $\theta = 0$ et dans les 2 cas $\alpha_1 = 54^\circ, 4$, $\alpha_1 = \pi/2$.

Si $\alpha_1 = 0$, ρ devient égal à l'expression (E,2) correspondant à une orientation bien définie.

Si $\alpha_1 = \pi/2$, cas de l'orientation entièrement aléatoire, $\rho = \frac{r_{//}^2 + r_0^2}{2}$, moyenne des coefficients de réflexion.

Quels que soient α_1 et θ , ρ est maximum pour $\alpha_0 = 0$ et minimum pour $\alpha_0 = \pi/2$, comme dans le cas précédent (b).

Pour $\alpha_0 = 0$ et $\alpha_0 = \pi/2$:

$$\rho_x = \frac{\langle E_{rx}^2 \rangle}{E_1^2} = \frac{1}{8} (3r_{//}^2 + 3r_0^2 + 2r_{//}r_0) + \varepsilon (r_{//}^2 - r_0^2) \frac{\sin 2\alpha_1}{4\alpha_1} + (r_{//} - r_0)^2 \frac{\sin 4\alpha_1}{32\alpha_1}$$

$$\rho_y = \frac{\langle E_{ry}^2 \rangle}{E_1^2} = (r_{//} - r_0)^2 \left(\frac{1}{8} - \frac{\sin 4\alpha_1}{32\alpha_1} \right)$$

avec $\varepsilon = +1$ si $\alpha_0 = 0$, et $\varepsilon = -1$ pour $\alpha_0 = \pi/2$. La variation de ρ_x et ρ_y en fonction de α_1 pour $\theta = 0$ est représentée dans ces 2 cas sur la figure 49, courbes 3. Lorsque $\alpha_1 = \pi/2$ et dans les 2 cas :

$$\rho_x = \frac{1}{8} (3r_{//}^2 + 3r_0^2 + 2r_{//}r_0) \quad \rho_y = \frac{(r_{//} - r_0)^2}{8}$$

Contrairement au cas précédent (b), ρ_y n'est jamais nul sauf pour $\alpha_1 = 0$ où l'on se ramène au cas orienté (a), ou pour $\theta = 0$ où les molécules sont normales à la surface : $r_{//} = r_0$.

Si l'on s'intéresse à l'intensité réfléchie correspondant à une polarisation faisant l'angle ϕ quelconque avec \vec{E}_i , on aura à calculer :

$$\rho_\phi = \frac{\langle E_r^2 \rangle}{E_i^2} = \rho_x \cos^2\phi + \rho_y \sin^2\phi + 2(r_{\parallel} - r_0) \langle \sin\alpha \cos\alpha (r_{\parallel} \cos^2\alpha + r_0 \sin^2\alpha) \rangle \cos\phi \sin\phi$$

Si $\alpha_0 = 0$ ou $\pi/2$, le dernier terme est nul. Ceci entraîne que ρ_ϕ est toujours positif, donc que la lumière réfléchie est dépolarisée.

La dépendance de ρ_y et ρ_x en fonction de θ a été examinée au chapitre VII dans le cas où $\alpha_1 = \pi/2$.

CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE DE DIFFUSION PAR LES FLUCTUATIONS
THERMIQUES D'ORIENTATION DANS UN NEMATIQUE

Dans cet appendice, nous calculons la section efficace totale de diffusion par les fluctuations thermiques d'orientation d'un cristal liquide nématique, dans trois géométries. Nous donnons les résultats obtenus sous forme d'intégrales fonctions de 3 paramètres K_{11}/K_{33} , K_{22}/K_{33} et n_e/n_o . Nous avons calculé numériquement ces intégrales pour un certain nombre de valeurs des paramètres. Nous montrons que l'on peut négliger dans ce calcul le terme d'énergie magnétique. Nous donnons les expressions des sections efficaces de diffusion vers l'avant et vers l'arrière dans les 3 géométries envisagées afin de chiffrer l'ordre de grandeur de l'anisotropie de la section efficace $d\sigma/d\Omega$. Enfin, nous évaluons l'influence de la diffusion multiple sur l'intensité recueillie dans un petit angle solide autour du faisceau transmis.

I. Calcul de la section efficace totale de diffusion

La section efficace de diffusion par unité d'angle solide pour un mode j est, d'après les équations (8-9) et (8-12) :

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega_j^K} = \frac{k_0^4}{(4\pi)^2} \frac{1}{n_1 \cos \delta_1} \frac{n_j}{\cos^2 \delta_j} \sum_{\alpha=1,2} \frac{\epsilon_a^2 k T [(\vec{e}_{\alpha j} \cdot \vec{i})(\vec{f}_j \cdot \vec{v}_0) + (\vec{e}_{\alpha j} \cdot \vec{f}_j)(\vec{i} \cdot \vec{v}_0)]^2}{K_{33} q_{zj}^2 + K_{\alpha\alpha} q_{\perp j}^2 + \chi_a H^2} \quad (F-1)$$

n_1 est l'indice de réfraction pour l'onde incidente, δ_1 l'angle entre champ et induction électrique pour l'onde incidente. \vec{f}_1 et \vec{f}_2 sont les vecteurs unitaires sur les directions principales du champ électrique pour l'onde diffusée, n_1 et n_2 les indices correspondants; \vec{k}_j est le vecteur d'onde de l'onde diffusée, $\vec{q}_j = \vec{k}_j - \vec{k}$ ($k_j = n_j k_0 = n_j \frac{\omega_0}{c}$, $k = n_1 k_0$); \vec{v}_0 est un vecteur unitaire parallèle à l'axe optique (parallèle à \vec{H}), \vec{e}_{1j} et \vec{e}_{2j} sont des vecteurs unitaires perpendiculaires à \vec{v}_0 et respectivement à \vec{e}_{2j} et à \vec{q}_j , $q_{zj} = \vec{q}_j \cdot \vec{v}_0$, $q_{\perp j} = \vec{q}_j \cdot \vec{e}_{1j}$.

Pour un liquide nématique optiquement uniaxe, d'indices ordinaire et extraordinaire n_o et n_e , si \vec{v}_0 fait l'angle θ avec \vec{k} (fig. 36), l'indice 1 correspond à l'onde extraordinaire : \vec{f}_1 est dans le plan de \vec{v}_0 et de \vec{k} , $1/n_1^2 = \cos^2 \theta / n_o^2 + \sin^2 \theta / n_e^2$, $\delta_1 = \theta - \text{Arc tg} \left(\frac{n_o^2}{n_e^2} \text{tg } \theta \right)$; l'indice 2 correspond

à l'onde ordinaire : \vec{f}_2 est dans le plan perpendiculaire, $n_2 = n_0$, $\delta_2 = 0$. Nous noterons $\vec{f}_1 = \vec{f}_e$, $\vec{f}_2 = \vec{f}_0$.

Nous allons calculer σ dans 3 géométries : (1) $\vec{k}_i // \vec{v}_0$; (2) $\vec{k}_i \perp \vec{v}_0$, $\vec{i} \perp \vec{v}_0$ et (3) $\vec{k}_i \perp \vec{v}_0$, $\vec{i} // \vec{v}_0$.

Nous poserons :

$$\sigma_0 = \frac{k_0^2}{(4\pi)} \frac{kT}{K_{33}} \frac{\epsilon_a^2}{n_0^2} \quad a_\alpha = \frac{K_{\alpha\alpha}}{K_{33}} \quad \text{et} \quad b = \frac{n_e}{n_0}$$

1) Géométrie $\vec{k}_i // \vec{v}_0$: $n_i = n_0$ et $\delta_i = 0$

D'après (F-1), on voit que $d\sigma_{1\text{ord}} / d\Omega_{\text{ord}}^K = 0$: le terme relatif à $j = 2$ est nul, car $\vec{f}_0 \perp \vec{v}_0$ et $\vec{i} \perp \vec{v}_0$. Il n'y a pas d'onde ordinaire diffusée.

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_1}{d\Omega^K} = \frac{1}{4\pi} \frac{n_1}{n_0} \frac{(\vec{e} \cdot \vec{v}_0)^2}{\cos^2 \delta} \sum_{\alpha=1,2} (\vec{e}_{\alpha e} \cdot \vec{i})^2 \frac{1}{\left(\frac{q_{ze}}{n_0 k_0}\right)^2 + a_\alpha \left(\frac{q_{1e}}{n_0 k_0}\right)^2}$$

Si l'on pose $\beta = n/n_0$, on a, en prenant \vec{i} parallèle à \vec{Ox} , et avec $\theta' = \theta - \delta$:

$$\vec{k} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ n_0 k_0 \end{cases} \quad \vec{k}_e \begin{cases} n_0 k_0 \beta \sin \theta \cos \phi \\ n_0 k_0 \beta \sin \theta \sin \phi \\ n_0 k_0 \beta \cos \theta \end{cases} \quad \vec{q}_e \begin{cases} n_0 k_0 \beta \sin \theta \cos \phi \\ n_0 k_0 \beta \sin \theta \sin \phi \\ n_0 k_0 (\beta \cos \theta - 1) \end{cases}$$

$$\vec{e}_{1e} \begin{cases} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{cases} \quad \vec{e}_{2e} \begin{cases} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{cases} \quad \vec{f}_e \begin{cases} -\cos \theta' \cos \phi \\ -\cos \theta' \sin \phi \\ +\sin \theta' \end{cases} \quad \vec{i} \begin{cases} 1 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$$

d'où :

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_1}{d\Omega^K} = \frac{\beta}{4\pi} \frac{\sin^2 \theta'}{\cos^2 \delta} \left[\frac{\cos^2 \phi}{(\beta \cos \theta - 1)^2 + a_1 \beta^2 \sin^2 \theta} + \frac{\sin^2 \phi}{(\beta \cos \theta - 1)^2 + a_2 \beta^2 \sin^2 \theta} \right]$$

$$\text{avec} \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{b^2}}}$$

Après intégration sur ϕ :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{1}{4} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \beta \frac{\sin^2 \theta'}{\cos^2 \delta} \left[\frac{1}{(\beta \cos \theta - 1)^2 + a_1 \beta^2 \sin^2 \theta} + \frac{1}{(\beta \cos \theta - 1)^2 + a_2 \beta^2 \sin^2 \theta} \right]$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{I_0(a_1) + I_0(a_2)}{4} \quad (F-2)$$

avec, en posant $u = \cos \theta$

$$I_0(a) = \int_{-1}^{+1} du \frac{b(1-u^2)(1+(b^2-1)u^2)^{-3/2}}{(bu - \sqrt{1+(b^2-1)u^2}) + ab^2(1-u^2)} \quad (F-3)$$

$$2) \text{ Géométries } \vec{i} \perp \vec{v}_0 \quad \vec{k}_i \perp \vec{v}_0 \quad n_i = n_0 \text{ et } \delta_i = 0$$

De même que précédemment, il n'y a pas d'onde ordinaire diffusée et

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_2}{d\Omega^K} = \frac{1}{4\pi} \beta \frac{\sin^2 \theta'}{\cos^2 \delta} \sum_{\alpha} (\vec{e}_{\alpha_e} \cdot \vec{i})^2 \frac{1}{\left(\frac{q_{ze}}{n_0 k_0}\right)^2 + a_{\alpha} \left(\frac{q_{\perp e}}{n_0 k_0}\right)^2}$$

Si l'on prend $\vec{k}_i // O_x$ et $\vec{i} // O_y$

$$\vec{k} \begin{cases} n_0 k_0 \\ 0 \\ 0 \end{cases} \quad \vec{k}_e \begin{cases} \beta \sin \theta \cos \phi \\ \beta \sin \theta \sin \phi \\ \beta \cos \theta \end{cases} \quad \frac{\vec{q}_e}{n_0 k_0} \begin{cases} \beta \sin \theta \cos \phi - 1 \\ \beta \sin \theta \sin \phi \\ \beta \cos \theta \end{cases}$$

$$\vec{e}_{1e} = \frac{1}{\sqrt{(\beta \sin \theta \cos \phi - 1)^2 + \beta^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}} \begin{cases} \beta \sin \theta \cos \phi - 1 \\ \beta \sin \theta \sin \phi \\ 0 \end{cases} \quad \vec{e}_{2e} = \frac{1}{\sqrt{g}} \begin{cases} \beta \sin \theta \sin \phi \\ 1 - \beta \sin \theta \cos \phi \\ 0 \end{cases}$$

$$\text{en posant } g(\theta, \phi) = (\beta \sin \theta \cos \phi - 1)^2 + \beta^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi = 1 + \beta^2 \sin^2 \theta - 2\beta \sin \theta \cos \phi = \left(\frac{q_{\perp e}}{n_0 k_0}\right)^2$$

$$\frac{1 d\sigma_2}{\sigma_0 d\Omega^K} = \frac{1}{4\pi} \beta \frac{\sin^2 \theta'}{\cos^2 \delta} \left\{ \frac{\beta^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}{g(\beta^2 \cos^2 \theta + a_1 g)} + \frac{(1 - \beta \sin \theta \cos \phi)^2}{g(\beta^2 \cos^2 \theta + a_2 g)} \right\}$$

$$\text{En utilisant } \frac{(1 - \beta \sin \theta \cos \phi)^2}{g} = 1 - \frac{\beta^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}{g}$$

$$\frac{1}{g(\beta^2 \cos^2 \theta + a g)} = \frac{1}{\beta^2 \cos^2 \theta} \left\{ \frac{1}{g} - \frac{1}{\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{a} + g} \right\}$$

Soit :

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_2}{d\Omega^K} = \frac{\beta \sin^2 \theta'}{4\pi \cos^2 \delta} \left\{ \text{tg}^2 \theta \sin^2 \phi \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{a_1} + g} \right) + \frac{1}{\beta^2 \cos^2 \theta + a_2 g} \right. \\ \left. - \text{tg}^2 \theta \sin^2 \phi \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{\frac{\beta^2 \cos^2 \phi}{a_2} + g} \right) \right\}$$

Or

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{A + B \cos \phi} = \frac{2\pi}{\sqrt{A^2 - B^2}} \quad \text{si } A > 0$$

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\phi \sin^2 \phi}{A + B \cos \phi} = \frac{2\pi}{B^2} (A - \sqrt{A^2 - B^2}) \quad \text{et } A \geq |B|$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_0} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \beta \frac{\sin^2 \theta'}{\cos^2 \delta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{[\beta^2 \cos^2 \theta + a_2 (1 + \beta^2 \sin^2 \theta)]^2 - 4a_2^2 \beta^2 \sin^2 \theta}} \right.$$

$$+ \frac{1}{4\beta^2 \cos^2 \theta} \left[1 + \beta^2 \sin^2 \theta - |1 - \beta^2 \sin^2 \theta| - (1 + \beta^2 \sin^2 \theta + \beta^2 \frac{\cos^2 \theta}{a_1}) + \right.$$

$$\left. \frac{1}{a_1} \sqrt{[a_1 (1 + \beta^2 \sin^2 \theta) + \beta^2 \cos^2 \theta]^2 - 4a_1^2 \beta^2 \sin^2 \theta} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{4\beta^2 \cos^2 \theta} \left[-|1 - \beta^2 \sin^2 \theta| - \beta^2 \frac{\cos^2 \theta}{a_2} + \frac{1}{a_2} \sqrt{[\beta^2 \cos^2 \theta + a_2 (1 + \beta^2 \sin^2 \theta)]^2 + 4a_2^2 \beta^2 \sin^2 \theta} \right] \right\}$$

La somme de $\theta = 0$ à $\pi/2$ est égale à la somme de $\pi/2$ à π donc :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_0} = I_1(a_2) + I_2(a_1) - I_2(a_2) \quad (\text{F-4})$$

avec :

$$I_1(a) = \int_0^1 du \frac{b(1-u^2) [1 + (b^2-1)u^2]^{-3/2}}{\sqrt{[u^2(b^2-a) + a(1+b^2)]^2 - 4a^2 b^2 [1 + (b^2-1)u^2] (1-u^2)}} \quad (\text{F-5})$$

$$I_2(a) = \frac{1}{4ab} \int_0^1 \frac{du}{u^2} \frac{1-u^2}{(1 + (b^2-1)u^2)^{5/2}} \left\{ \sqrt{-b^2 u^2 - a |1 - b^2 + (2b^2-1)u^2|} \right\}$$

le signe $\sqrt{\quad}$ désignant l'expression figurant au dénominateur de I_1 .

$$3) \text{ Géométrie } \vec{i} // \vec{v}_0 \quad n_i = n_e \quad \delta_i = 0$$

Dans ce dernier cas, on a à la fois une onde ordinaire et une onde extraordinaire diffusées

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_2}{d\Omega^k} = \frac{1}{4\pi} \frac{n_i}{n_e \cos^2 \delta} \sum_{\alpha} \frac{(\vec{e}_{\alpha e} \cdot \vec{f}_e)^2}{\left(\frac{q_{ze}}{n_0 k_0}\right)^2 + a_{\alpha} \left(\frac{q_{1e}}{n_0 k_0}\right)^2} + \frac{1}{4\pi} \frac{n_0}{n_e} \sum_{\alpha} \frac{(\vec{e}_{\alpha 0} \cdot \vec{f}_0)^2}{\left(\frac{q_{z0}}{n_0 k_0}\right)^2 + a_{\alpha} \left(\frac{q_{10}}{n_0 k_0}\right)^2}$$

En prenant toujours $\vec{k}_i // \vec{Ox}$

$$\frac{\vec{q}_e}{n_0 k_0} \begin{cases} \beta \sin \theta \cos \phi - b \\ \beta \sin \theta \sin \phi \\ \beta \cos \theta \end{cases} \quad \vec{e}_{1e} = \frac{1}{\sqrt{g_1}} \begin{cases} \beta \sin \theta \cos \phi - b \\ \beta \sin \theta \sin \phi \\ 0 \end{cases} \quad \vec{e}_{2e} = \frac{1}{\sqrt{g_1}} \begin{cases} \beta \sin \theta \sin \phi \\ b - \beta \sin \theta \cos \phi \\ 0 \end{cases}$$

$$\vec{e}_0 = \begin{cases} -\cos\theta' \cos\phi \\ -\cos\theta' \sin\phi \\ \sin\theta' \end{cases}$$

$$\text{avec } g_1 = b^2 + \beta^2 \sin^2\theta - 2b\beta\sin\theta\cos\phi$$

$$\vec{e}_0 \begin{cases} -\sin\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{cases} \frac{\vec{q}_0}{n_0 k_0} \begin{cases} \sin\theta\cos\phi - b \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{cases} \vec{e}_{10} = \frac{1}{\sqrt{g_2}} \begin{cases} \sin\theta\cos\phi - b \\ \sin\theta\sin\phi \\ 0 \end{cases} \vec{e}_{20} = \frac{1}{\sqrt{g_2}} \begin{cases} \sin\theta\sin\phi \\ b - \sin\theta\cos\phi \\ 0 \end{cases}$$

$$\text{avec } g_2 = b^2 + \sin^2\theta - 2b \sin\theta\cos\phi$$

$$\frac{4\pi}{\sigma_0} \frac{d\sigma_3}{d\Omega^K} = \frac{\beta}{b} \frac{\cos^2\theta'}{\cos^2\delta} \left\{ \frac{(b \cos\phi - \beta \sin\theta)^2}{g_1(\beta^2 \cos^2\theta + a_1 g_1)} + \frac{b^2 \sin^2\phi}{g_1(\beta^2 \cos^2\theta + a_2 g_1)} \right\} \\ + \frac{1}{b} \left\{ \frac{b^2 \sin^2\phi}{g_2(\cos^2\theta + a_1 g_2)} + \frac{(b \cos\phi - \sin\theta)^2}{g_2(\cos^2\theta + a_2 g_2)} \right\}$$

soit, en décomposant :

$$\frac{4\pi}{\sigma_0} \frac{d\sigma_3}{d\Omega^K} = \frac{\beta}{b} \frac{\cos^2\theta'}{\cos^2\delta} \left\{ \frac{1}{\beta^2 \cos^2\theta + a_1 g_1} - \frac{b^2 \sin^2\phi}{\beta^2 \cos^2\theta} \left(\frac{1}{g_1} - \frac{1}{\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{a_1} + g_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{b^2 \sin^2\phi}{\beta^2 \cos^2\theta} \left(\frac{1}{g_1} - \frac{1}{\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{a_2} + g_1} \right) \right\} \\ + \frac{1}{b} \left\{ \frac{1}{\cos^2\theta + a_2 g_2} + \frac{b^2 \sin^2\phi}{\cos^2\theta} \left(\frac{1}{g_2} - \frac{1}{\frac{\cos^2\theta}{a_1} + g_2} \right) - \frac{b^2 \sin^2\phi}{\cos^2\theta} \left(\frac{1}{g_2} - \frac{1}{\frac{\cos^2\theta}{a_2} + g_2} \right) \right\}$$

et en intégrant sur ϕ :

$$\frac{2}{\sigma_0} \frac{d\sigma_3}{d\Omega^K} = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{\beta}{b} \frac{\cos^2\theta'}{\cos^2\delta} \left\{ \frac{1}{\sqrt{[\beta^2 \cos^2\theta + a_1 (b^2 + \beta^2 \sin^2\theta)]^2 - 4a_1^2 b^2 \beta^2 \sin^2\theta}} + \right. \\ \left. - \frac{1}{4\beta^4 \sin^2\theta \cos^2\theta} \left[-\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{a_1} - |b^2 - \beta^2 \sin^2\theta| + \frac{1}{a_1} \sqrt{[\beta^2 \cos^2\theta + a_1 (b^2 + \beta^2 \sin^2\theta)]^2 - 4a_1^2 b^2 \beta^2 \sin^2\theta} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{4\beta^4 \sin^2\theta \cos^2\theta} \left[-\frac{\beta^2 \cos^2\theta}{a_2} - |b^2 - \beta^2 \sin^2\theta| + \frac{1}{a_2} \sqrt{[\beta^2 \cos^2\theta + a_2 (b^2 + \beta^2 \sin^2\theta)]^2 - 4a_2^2 b^2 \beta^2 \sin^2\theta} \right] \right\} \\ + \int_0^\pi d\theta \frac{\sin\theta}{b} \left\{ \frac{1}{\sqrt{[\cos^2\theta + a_2 (b^2 + \sin^2\theta)]^2 - 4a_2^2 b^2 \sin^2\theta}} \right. \\ \left. + \frac{1}{4\sin^2\theta \cos^2\theta} \left[-\frac{\cos^2\theta}{a_1} - |b^2 - \sin^2\theta| + \frac{1}{a_1} \sqrt{[\cos^2\theta + a_1 (b^2 + \sin^2\theta)]^2 - 4a_1^2 b^2 \sin^2\theta} \right] \right\}$$

$$- \frac{1}{4\sin^2\theta\cos^2\theta} \left\{ - \frac{\cos^2\theta}{a_2} - |b^2 - \sin^2\theta| + \frac{1}{a_2} \sqrt{[\cos^2\theta + a_2(b^2 + \sin^2\theta)]^2 - 4a_2^2 b^2 \sin^2\theta} \right\}$$

Donc :

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_a} = I_3(a_2) + I_4(a_1) - I_4(a_2) + I_5(a_1) - I_6(a_1) + I_6(a_2) \quad (F-6)$$

avec :

$$I_3(a) = \frac{1}{b} \int_0^1 \frac{du}{\sqrt{[u^2(1-a) + a(1+b^2)]^2 - 4a^2 b^2 (1-u^2)}}$$

$$I_4(a) = \frac{1}{4ab} \int_0^1 \frac{du}{u^2(1-u^2)} \left\{ \sqrt{[u^2(1-a) + a(1+b^2)]^2 - 4a^2 b^2 (1-u^2)} - [u^2(1+a) + a(b^2-1)] \right\}$$

$$I_5(a) = \int_0^1 du \frac{b^2 u^2 (1+(b^2-1)u^2)^{-3/2}}{\sqrt{[u^2(1+ab^2-2a)+2a]^2 - 4a^2(1-u^2)[1+(b^2-1)u^2]}}$$

$$I_6(a) = \frac{b^2}{4a} \int_0^1 \frac{du}{(1-u^2)} (1+(b^2-1)u^2)^{-3/2} \left\{ \sqrt{[u^2(1+ab^2-2a)+2a]^2 - 4a^2(1-u^2)(1+(b^2-1)u^2)} - u^2(1+ab^2) \right\}$$

Toutes les intégrales ont été calculées numériquement pour un certain nombre de paramètres a à l'aide de la méthode de Gauss [71], sur un ordinateur. Les résultats obtenus pour $b = \frac{n_e}{n_0} = \frac{1.765}{1.544}$ indices mesurés par Haller à $t=t_c - 22^\circ$ [62] ont été reportés dans la table 5.

II. Rôle du terme d'énergie magnétique

Dans tout ce qui précède, nous avons négligé le terme d'énergie magnétique $\chi_a H^2$ au dénominateur de l'équation (F-1). Pour $H = 1000$ G, $\chi_a H^2 \sim 10^{-1}$. Dans la géométrie (2), q varie de $(n_e - n_0) k_0$ à $n_0 k_0$ et $Kq^2 \sim 10^4 \gg \chi_a H^2$. Dans la géométrie (3), q peut être voisin de 0 pour $\theta \approx \frac{\pi}{2}$ et $\phi \approx 0$, mais alors $(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{f}_e) \sim 0$ et la contribution des valeurs de $q \lesssim \sqrt{\frac{\chi_a H^2}{K}}$ dans l'intégrale est négligeable.

Dans la géométrie (1), q peut être également voisin de 0 pour $\theta \approx 0$, mais alors $\vec{f}_e \cdot \vec{v}_0 \sim 0$. Afin d'évaluer l'erreur commise, nous allons calculer rigoureusement la section efficace dans cette dernière géométrie et dans le cas simple où $b = 1$. Nous poserons $c = \frac{\chi_a H^2}{K_{33} n_0^2 k_0^2}$. Pour $H = 1000$ G, $c \sim 10^{-7}$

TABLE 5

$a_1 \backslash a_2$	1.0	0.8	0.6
1.2	$\sigma_1/\sigma_0 = 1.2168$	1.3340	1.5093
	$\sigma_2/\sigma_0 = 1.0124$	1.1169	1.2750
	$\sigma_3/\sigma_0 = 0.3915$	0.4259	0.4762
1	1.2843	1.4015	1.5768
	1.0617	1.1662	1.3243
	0.4167	0.4510	0.5014
0.8	1.3756	1.4928	1.6681
	1.1303	1.2349	1.3930
	0.4510	0.4854	0.5357
0.6	1.5084	1.6256	1.8009
	1.2342	1.3388	1.4968
	0.5014	0.5357	0.5861
0.4	1.7283	1.8456	2.0209
	1.4161	1.5207	1.6787
	0.5846	0.6190	0.6693

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{4} (I_0(a_1) + I_0(a_2))$$

avec :

$$I_0(a) = \int_{-1}^{+1} \frac{(1-u^2) du}{(1-u)^2 + a(1-u^2) + c}$$

Si u_1 et u_2 désignent les racines du dénominateur

$$u_1 = \frac{1 + \sqrt{a^2 + c(1-a)}}{1-a} \quad u_2 = \frac{1 - \sqrt{a^2 + c(1-a)}}{1-a}$$

$$I_0(a) = \left\{ \frac{u_1^2-1}{u_1-u_2} \operatorname{Log} \left(\frac{u_1-1}{u_1+1} \right) + \frac{u_2^2-1}{u_2-u_1} \operatorname{Log} \left(\frac{u_2-1}{u_2+1} \right) + 2 \right\} \frac{1}{a-1}$$

Au premier ordre en c :

$$u_1 \approx \frac{1+a}{1-a} + \frac{c}{2a} \quad u_2 \approx 1 - \frac{c}{2a}$$

$$I_0(a) \approx \frac{2}{(a-1)^2} (a-1-\operatorname{Log} a) \left(1 + \frac{c(1-a)^2}{4a^2} \frac{1}{\operatorname{Log} a} - 1 \right)$$

Nous avons déduit de nos mesures $a_1 = 0,8$, $a_2 = 0,5$. On vérifie d'après cette expression que l'on fait une erreur sur I_0 encore inférieure à 10^{-5} en négligeant c .

III. Section efficace de diffusion vers l'avant et vers l'arrière

Nous allons prendre pour angle solide un petit cône de demi-angle au sommet ψ centré sur la direction de diffusion ^{*)}. Si $f_0(u, a)$ désigne la fonction sous le signe somme dans l'intégrale I_0 :

$$\frac{1}{\sigma_0} \frac{d\sigma_1}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi} \lim \left\{ f_0(u, a_1) + f_0(u, a_2) \right\}$$

la limite étant prise pour $u \rightarrow 1$ ($\theta = 0$) pour la diffusion vers l'avant et pour $u \rightarrow -1$ ($\theta = \pi$) pour la diffusion vers l'arrière. Soit :

*) Dans les 3 géométries $d\Omega^K = d\Omega^r = d\Omega$ car les angles δ sont nuls, pour la diffusion vers l'avant ou l'arrière.

$$\text{vers l'avant} \quad \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_1}{d\Omega} \right)_{AV} = \frac{1}{8\pi b^4} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right)$$

$$\text{vers l'arrière} \quad \frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_1}{d\Omega} \right)_{AR} = 0.$$

Dans les deux cas, le produit $\vec{f}_e \cdot \vec{v}_0$ figurant au numérateur tend vers 0 quand θ tend vers 0 ou π , mais le vecteur d'onde q ne tend vers 0 que dans le premier cas. C'est pourquoi la section efficace de diffusion vers l'arrière est nulle.

Dans les géométries 2 et 3, il faut remonter aux expressions de $d\sigma/d\Omega$ en fonction de θ et ϕ : les cas étudiés correspondent à $\theta = \pm\pi/2$ et $\phi=0$. On ne peut donc pas utiliser les expressions intégrées sur ϕ .

On trouve ainsi pour la diffusion vers l'avant :

$$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_2}{d\Omega} \right)_{AV} = \frac{b}{4\pi a_2} \frac{1}{(1-b)^2}$$

$$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_3}{d\Omega} \right)_{AV} = \frac{1}{4\pi a_2 b} \frac{1}{(1-b)^2}$$

La contribution de K_1 , c'est-à-dire des déformations en éventail, est nulle. La contribution de l'onde extraordinaire dans la géométrie 3 est difficile à évaluer, mais elle est faible, de l'ordre de $b/4\pi$, et nous l'avons négligée. On remarque que si les indices de réfraction sont égaux ($b = 1$), ces deux expressions deviennent infinies. Ceci ne se produit jamais dans une phase nématique, mais démontre bien l'importance du rôle de l'anisotropie optique du milieu dans la section efficace de diffusion ^{*)}.

Pour la diffusion vers l'arrière :

$$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_2}{d\Omega} \right)_{AR} = \frac{b}{4\pi a_2} \frac{1}{(1+b)^2}$$

$$\frac{1}{\sigma_0} \left(\frac{d\sigma_3}{d\Omega} \right)_{AR} = \frac{b}{4\pi a_2} \frac{1}{(1+b)^2}$$

La contribution de K_1 est encore nulle, ainsi que celle de l'onde extraordinaire dans la géométrie 3.

*) Cette divergence disparaît si l'on ajoute un champ magnétique car le dénominateur de (F-1) ne peut plus prendre de valeurs nulles.

Le rapport des sections efficaces de diffusion vers l'avant et l'arrière est donc $\left(\frac{1+b}{1-b}\right)^2$ dans les géométries 2 et 3. Pour le MBBA, à $t = t_c - 22^\circ$, ce rapport vaut 225.

IV. Diffusion multiple vers l'avant

Considérons un élément du milieu de longueur $d\ell$ situé à la distance ℓ de la face d'entrée, et soit ℓ_0 l'épaisseur totale. I_0 l'intensité incidente, I_t l'intensité transmise par tout le milieu. L'intensité diffusée vers l'avant par cet élément $d\ell$ dans un petit angle solide $\Delta\Omega$, puis transmise par le milieu est :

$$dI_1 = I_0 e^{-\sigma\ell} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega d\ell e^{-\sigma(\ell-\ell_0)} = I_t \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega d\ell$$

L'intensité diffusée par tout l'échantillon, détectée dans l'angle solide $\Delta\Omega$, est donc :

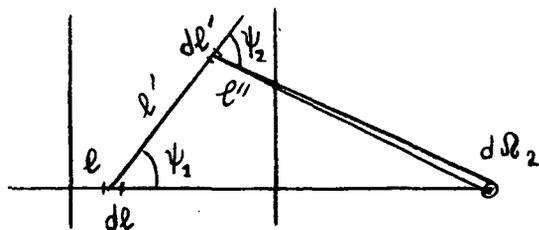
$$I_1 = I_t \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \int_0^{\ell_0} d\ell = I_t \ell_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega$$

Si l'angle solide de détection est un cône de demi-angle au sommet ψ petit $\Delta\Omega \sim \pi\psi^2$. Avec $\psi \sim 3^\circ$, $\Delta\Omega \sim 3 \cdot 10^{-2}$. A 23° , $b = 1,14$, $b^2 = 1,29$, $a_1 = 0,8$, $a_2 = 0,5$, $\sigma_0 = 8,6 \text{ cm}^{-1}$. En utilisant les sections efficaces de diffusion vers l'avant calculées au paragraphe précédent :

$$\frac{I_1}{I_t} \lesssim \frac{\ell_0}{3}$$

Pour l'épaisseur maximale utilisée, $\ell_0 = 0,3 \text{ cm}$, $\frac{I_1}{I_t} \lesssim 10^{-1}$. On voit que la mesure de l'intensité transmise est peu affectée par l'intensité diffusée.

Essayons maintenant d'évaluer l'ordre de grandeur du processus de diffusion double (schéma) :



Soit un élément de longueur $d\ell$ situé à la distance ℓ de la face d'entrée. L'intensité diffusée par cet élément dans un angle solide $d\Omega_1$ autour de la direction ψ_1 et reçue à la distance ℓ' est :

$$dI_1 = I_0 e^{-\sigma\ell} \frac{d\sigma}{d\Omega} (\psi_1) d\Omega_1 d\ell \times e^{-\sigma(\psi_1)\ell'}$$

l'intensité rediffusée par un élément de longueur $d\ell'$ dans l'angle solide $d\Omega_2$ autour de la direction ψ_2 , puis transmise par le milieu, est :

$$d^2 I_2 = dI_1 \frac{d\sigma}{d\Omega}(\psi_2) d\Omega_2 dl' e^{-\sigma(\psi_2, \psi_1)l''}$$

Si le point d'observation est à une distance de l'échantillon très grande devant son épaisseur $d\Omega_2 \sim \Delta\Omega$, $\psi_2 \sim \psi_1$ et si l'on fait l'approximation $\sigma(\psi_2, \psi_1) \sim \sigma$:

$$d^2 I_2 = I_0 e^{-\sigma(l+l'')} \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} dl \frac{d\sigma}{d\Omega}(\psi_1) d\Omega_1 dl' e^{-\sigma(\psi_1)l'}$$

l' va varier de 0 à une longueur de l'ordre de l_0 tandis que $l'' + l \sim l_0$. En remplaçant $e^{-\sigma(\psi)l'}$ par 1, il vient :

$$dI_2 \approx I_0 e^{-\sigma l_0} \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} dl \sigma l_0$$

et

$$I_2 \sim I_T \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \sigma l_0^2$$

Pour $l_0 = 0,3 \text{ cm}$, $\frac{I_2}{I_1} \sim 1$.

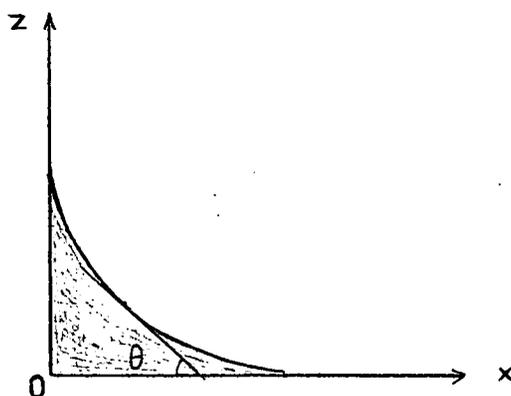
Les intensités diffusées dans les ordres suivants sont également du même ordre et il est donc possible que la somme de toutes ces quantités devienne de l'ordre de I_t . La mesure de l'intensité transmise risque alors de perdre toute signification.

A P P E N D I C E G

Calcul de l'aire d'une surface liquide, compte tenu de la courbure imposée par les parois d'un récipient cylindrique.

Du fait de la présence d'un ménisque au voisinage des parois du récipient, la surface d'un liquide n'est pas plane et son aire est un peu supérieure à celle de la section du récipient. Il est important de tenir compte de cet effet pour l'évaluation correcte de la concentration superficielle d'un film monomoléculaire (chapitre IX).

Nous prendrons un des plans de section diamétraux du récipient pour plan ZOx, le point O à une extrémité du récipient et Ox dans le plan de la surface loin des parois. Nous désignerons par s(x) l'abscisse curviligne du point de la surface dans le plan ZOx comptée à partir du point pour lequel x=0, et par θ l'angle de la tangente à la section de la surface avec Ox (schéma).



On a donc :

$$ds \sin \theta = -dz$$

$$ds \cos \theta = dx$$

La loi de Laplace s'écrit :

$$-\frac{\sigma}{\frac{ds}{d\theta}} = \rho gz$$

soit $\rho g z dz = \sigma \sin \theta d\theta$, et en intégrant

$$z = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \sin \frac{\theta}{2}$$

sur la paroi l'angle θ , angle de raccordement, est sensiblement égal à $\frac{\pi}{2}$ et

la hauteur à laquelle s'élève le liquide est :

$$h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$$

Pour l'eau : $h = 3,83 \text{ mm}$

Si l'on suppose que le diamètre $2R$ du récipient est très supérieur à h , on peut calculer une valeur approchée de la différence relative entre l'aire de la surface libre et la section horizontale du récipient par $\epsilon = \frac{s-R}{R}$,

s désignant l'abscisse curviligne du centre du récipient; ϵ représentera donc la correction à apporter à la section horizontale du récipient pour calculer l'aire de la surface liquide.

$$\epsilon = \int \frac{d(s-x)}{R} = -\frac{1}{R} \int_0^h dz \left(\frac{1}{\sin \theta} - \cot \theta \right)$$

et, en posant $u = \sin \theta/2$:

$$\epsilon = \frac{\sqrt{2}h}{R} \int_0^{\frac{1}{\sqrt{2}}} \frac{u \, du}{\sqrt{1-u^2}} = \frac{h}{R} (\sqrt{2} - 1)$$

Pour $R = 3 \text{ cm}$:

$$\epsilon = 5,2 \%$$

On obtiendra l'aire S de la surface liquide à partir de :

$$S = \pi R^2(1+\epsilon)$$