

Effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques

Alain Dequidt

▶ **To cite this version:**

Alain Dequidt. Effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2008. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00376381⟩

HAL Id: tel-00376381

https://theses.hal.science/tel-00376381v1

Submitted on 17 Apr 2009

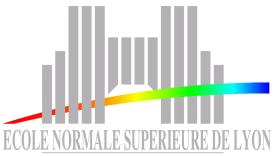
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.



HAL Authorization





Université de Lyon
École Normale Supérieure de Lyon
Laboratoire de Physique

Thèse

présentée en première version en vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon,
spécialité « Physique »

par

Alain Dequidt

Effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques

Thèse soutenue le 10 Octobre 2008 devant le jury composé de :

M.	Bernard CASTAING	ENS Lyon	
M.	Yves GALERNE	IPCMS Strasbourg	(Rapporteur)
M.	Patrick OSWALD	ENS Lyon	(Directeur)
M.	Pawel PIERANSKI	LPS Orsay	(Rapporteur)
M.	Yves POMEAU	ENS Paris	

À ma femme, Clotilde
et à toute notre famille

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Patrick Oswald, mon directeur de thèse, expérimentateur ingénieux et passionné. Il m'a permis de découvrir le travail de chercheur dans les meilleures conditions possibles. Je veux le remercier pour sa disponibilité et son enthousiasme communicatif tout au long de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent également à Bernard Castaing et Yves Pomeau qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, et tout particulièrement à Pawel Pieranski et Yves Galerne qui ont bien voulu en être les rapporteurs.

Je voudrais aussi remercier Andrzej Żywociński, notamment pour la purification du 8*OCB* et pour sa contribution à la mise au point de l'ancrage glissant au cours de ses visites au laboratoire.

Merci aux secrétaires, Nadine Clervaux et Laurence Mauduit, et aux informaticiens, Bertrand Louis-Lucas et Hervé Barroux, pour leur disponibilité. Merci aussi aux techniciens de l'atelier de mécanique et tout particulièrement à Franck Vittoz qui a fabriqué le four permettant de contrôler le gradient de température.

J'ai apprécié le concours d'Artyom Petrosyan et de François Caillier qui m'ont aidé respectivement à réaliser les ancrages planaires forts et les mesures de l'épaisseur des cellules en coin par interférométrie. Je voudrais donc également les remercier, ainsi que Johannes-Geert Hagmann pour son aide à la traduction des articles en Allemand et Jean-Christophe Géminard, dont les compétences en programmation m'ont été très utiles et avec qui la cooccupation du bureau a été agréable.

J'aimerais de même remercier tous les membres du laboratoires que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant ma thèse pour leur sympathie, et spécialement Jalal Errami avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant les deux premières années de ma thèse. Merci enfin à toute l'équipe de foot du laboratoire pour les bons moments passés ensembles. C'est avec fierté que j'en ai été le capitaine.

Table des matières

Introduction **1**

1 État de l'art **5**
1.1 Effet Lehmann thermique 5
1.1.1 La découverte 5
1.1.2 Théorie phénoménologique 7
1.1.3 L'expérience d'Éber et Jánossy 9
1.1.4 Le point de vue de Pleiner et Brand 9
1.1.5 Simulations numériques 10
1.1.6 Généralisation à d'autres couplages 11
1.2 Effet Lehmann électrique 11
1.2.1 Rotation des gouttes 11
1.2.2 L'expérience de Padmini et Madhusudana 12
1.2.3 Dérive des doigts cholestériques 13
1.2.4 Théorie de Tarasov et collaborateurs 14
1.3 Effet Lehmann chimique 15
1.4 Problématique de la thèse 15

2 Rappels sur les cholestériques **19**
2.1 Ordre orientationnel 19
2.2 Anisotropie 20
2.3 Élasticité 21
2.4 Polarisation 22
2.5 Équation d'équilibre des couples 23
2.5.1 Couple élastique 23
2.5.2 Couple électrique 24
2.5.3 Couple visqueux 24
2.5.4 Couples du type Lehmann 25
2.5.5 Équilibre des couples 25

3 Caractérisation du mélange **27**
3.1 Pas cholestérique 28
3.2 Constantes élastiques 30
3.2.1 Transition de Fréedérickz, cellule planaire parallèle . 30
3.2.2 Transition de Fréedérickz, cellule planaire torsadée . 31
3.2.3 Transition homéotrope-TIC 32
3.3 Constantes diélectriques 34
3.4 Indices optiques 34
3.4.1 Mesure de la biréfringence 34
3.4.2 Mesure des indices 35
3.5 Viscosité rotationnelle 36
3.6 Conductivité électrique 37

4 Effet Lehmann électrique ou flexo-électricité ? **41**
4.1 Expérience de Padmini et Madhusudana 41
4.1.1 Principe et dispositif expérimental 41
4.1.2 Résultats de Padmini et Madhusudana 42
4.1.3 Mesures dans notre mélange 43
4.2 Confrontation aux différentes hypothèses 45
4.2.1 Effet Lehmann proportionnel à la torsion spontanée 45
4.2.2 Effet Lehmann proportionnel à la torsion réelle . . . 48
4.2.3 Effet flexo-électrique 49
4.3 Expérience en géométrie torsadée d'un demi pas 53
4.3.1 Objectifs 53
4.3.2 Expérience 55
4.4 Conclusions 56
4.a Annexe : Transmission optique en géométrie déroulée . . . 57
4.b Annexe : Transmission optique en géométrie torsadée 60
4.c Annexe : Instabilité périodique 62

5 Effet Lehmann thermique : mesures statiques **65**
5.1 Expérience d'Éber et Jánossy 65
5.1.1 Principe et dispositif expérimental 65
5.1.2 Calcul du déphasage entre les deux ondes 67
5.1.3 Première mesure du coefficient Lehmann effectif . . 71
5.2 Expérience en géométrie planaire 72
5.2.1 Calcul du déphasage entre les deux ondes 72
5.2.2 Difficultés expérimentales 75
5.2.3 Seconde mesure du coefficient Lehmann effectif . . . 76
5.3 Coefficient Lehmann 77
5.a Annexe : Calcul du déphasage mesuré 80

5.b Annexe : Effet de la convection 86
5.c Annexe : Calcul des incertitudes 88

6 Effet Lehmann thermique : mesures dynamiques 91
6.1 Ancrage glissant 91
6.1.1 Motivations 91
6.1.2 Protocole et caractérisation 93
6.2 Mesure directe à la température de compensation 100
6.2.1 Dispositif expérimental 100
6.2.2 Mesures 101
6.2.3 Valeur du coefficient Lehmann 103
6.3 Dérive des doigts cholestériques 106
6.3.1 Rappels sur les doigts cholestériques 106
6.3.2 Vitesse et sens de la dérive 108
6.3.3 Mesure de la vitesse de dérive 111
6.3.4 Estimation du coefficient Lehmann et conclusion . . 112
6.4 Rotation des gouttes cholestériques 115
6.4.1 Description de l'expérience 115
6.4.2 Mesure de la vitesse de rotation 116
6.4.3 Expression théorique de la vitesse de rotation 119
6.4.4 Estimation du coefficient Lehmann 121

Conclusion 123

A Table des grandeurs mesurées 127

B Transition de Fréedérickz dans les cholestériques 129

Bibliographie 138

Introduction

En fait, il s'agit de tout autre chose,
et de quelque chose d'infiniment
plus intéressant que ne seraient de
simples cristaux plus ou moins
fluides.

G. Friedel, Les états
mésomorphes de la matière

Si le mérite de la découverte des cristaux liquides est généralement attribué au botaniste — biochimiste — autrichien Friedrich Reinitzer, Otto Lehmann est le premier à les avoir étudiés intensivement et décrits de façon exhaustive, dès 1888, grâce à son microscope à cristallisation, chauffant et polarisant. Il mit en évidence la coexistence dans ces matériaux de propriétés caractéristiques des liquides et des solides cristallins et les nomma d'abord « *fliessende Kristalle* », cristaux coulants, puis « *flüssige Kristalle* », cristaux liquides. Toutefois, Lehmann n'avait pas identifié les différents types de cristaux liquides comme des nouvelles phases de la matière à part entière. Ce mérite revient à Georges Friedel, qui a également proposé la classification actuelle des phases « mésomorphes » [Sluo4].

Dans une plage de température intermédiaire entre le solide cristallin et le liquide isotrope usuel, certains matériaux présentent une ou plusieurs phases cristal liquide qui se manifestent par les propriétés de pouvoir s'écouler comme un liquide tout en se comportant optiquement comme un solide cristallin.

Les corps purs qui présentent de telles phases sont généralement constitués de molécules dites calamitiques, de forme allongée et assez rigides, au moins dans leur partie centrale, le « cœur ». À l'échelle microscopique, dans un cristal liquide de type fluide selon la terminologie de Lehmann [1],

1. « Tropfbar flüssige Kristalle », par opposition à « schleimig flüssige Kristalle », cris-

les molécules ont des positions désordonnées et se déplacent en permanence les unes par rapport aux autres, mais leurs interactions tendent à leur faire adopter localement une orientation commune nommée « directeur ». Si les molécules sont achirales, c'est-à-dire indistinguables de leur image dans un miroir, elles tendent à s'aligner parallèlement à leurs voisines et, de proche en proche, toutes les molécules de l'échantillon s'orientent dans la même direction : le directeur est le même en tout point de l'échantillon, ce qui est caractéristique d'un ordre orientationnel à longue distance. Cette phase est appelée « nématique » selon la terminologie introduite par Friedel.

Lorsqu'on ajoute une impureté chirale — différente de sa propre image dans un miroir — à un nématique, il devient généralement plus favorable pour les molécules de faire un léger angle avec leurs voisines. Dans ce cas, on peut montrer qu'il n'est plus possible d'arranger les molécules de proche en proche de façon à satisfaire partout cette disposition locale. Le cristal liquide chiralisé est donc fondamentalement *frustré* [Oswoo]. Pour minimiser sa frustration, le système a le choix de former deux types de phases :

- une phase « bleue » où les molécules s'arrangent dans un réseau cubique[2] de cylindres « double torsion » au cœur desquels elles ont la bonne orientation avec toutes leurs voisines. En revanche la connexion entre les cylindres impose de former un réseau de lignes singulières le long desquelles l'orientation des molécules subit une discontinuité, le directeur ne pouvant plus être défini. De telles lignes s'appellent des « disinclinaisons » et sont généralement très défavorables énergétiquement, sauf au voisinage de la température de transition vers la phase isotrope. Les phases bleues ne sont donc observées que dans de petites plages de températures, près de la phase isotrope.
- une phase « cholestérique » où il existe un axe tel que, dans les plans perpendiculaires à cet axe, les molécules sont en moyenne uniformément alignées, l'orientation des molécules tournant légèrement entre deux plans voisins. De cette façon, les molécules font l'angle souhaité avec leurs voisines dans la direction de l'axe. Par contre, les molécules voisines dans un même plan ne résolvent pas leur

taux liquides visqueux, appelés smectiques selon la terminologie de Friedel et qui ont en plus un ordre positionnel partiel, cf. [Oswoo]. Dans la suite, nous allons nous intéresser uniquement aux mésophases qui n'ont pas d'ordre positionnel.

2. Le type de réseau dépend du type de phase bleue. Il peut être cubique simple ou cubique centré. Les cylindres peuvent aussi être désorientés et former une phase amorphe.

frustration. Dans une phase cholestérique, le directeur tourne donc d'un plan à l'autre, faisant un tour complet sur une distance appelée « pas » cholestérique, ce qui conduit à une structure en hélice gauche ou droite.

Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement à la phase cholestérique et non aux phases bleues.

La structure macroscopique spontanée en hélice d'un cholestérique est chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. En effet, l'image d'une hélice droite est une hélice gauche et réciproquement. De plus, on peut facilement quantifier cette chiralité macroscopique par la torsion de l'hélice. Expérimentalement, cette grandeur est proportionnelle à la concentration de molécules chirales ajoutées au nématique, au moins pour de faibles concentrations, le coefficient de proportionnalité définissant le « pouvoir chiral » de la molécule (ou « helical twist power » en anglais, « htp »). En revanche, il n'est pas évident de relier le pouvoir chiral — ni même simplement son signe — à la structure de la molécule chirale [Har99]. Comme preuve de la complexité de la relation entre chiralité de la molécule et torsion de l'hélice cholestérique, citons l'exemple des « cholestériques compensés », auxquels cette thèse est largement consacrée, et dont la torsion spontanée varie avec la température à tel point qu'elle s'annule et change de signe à une température dite « d'inversion » ou « de compensation ».

Outre l'apparition de la structure en hélice, l'ajout de molécules chirales à un cristal liquide nématique modifie également ses propriétés dynamiques, rendant théoriquement possibles de nouveaux phénomènes et de nouveaux couplages [Les68, Pom71, Bra92]. Une manifestation expérimentale spectaculaire de ces propriétés propres aux systèmes chiraux est due à Lehmann lui-même. Il s'agit d'un couplage thermomécanique qui pousse la texture des gouttes de cristaux liquides cholestériques chauffées par le bas à tourner constamment sous la seule action du flux de chaleur qui les traverse [Leh00].

Ce phénomène, qui porte le nom d'effet Lehmann, a été découvert par ce dernier en 1900 et, de façon surprenante, n'a jamais été reproduit depuis. C'est donc à l'observation expérimentale de l'effet Lehmann et à son étude quantitative qu'est consacrée la plus grande partie de cette thèse.

Cette dernière est organisée de la façon suivante : dans un premier chapitre, nous dresserons un état de l'art des expériences et des idées sur l'effet Lehmann et ses analogues, mettant en évidence des contradictions et soulevant les questions que nous voulons étudier. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques générales des cholestériques et nous introdui-

rons les différentes grandeurs physiques d'intérêt avec leurs notations. Viendra ensuite un chapitre expérimental dans lequel nous décrirons nos mesures de ces grandeurs physiques dans le cristal liquide cholestérique particulier que nous avons choisi d'étudier. Les deux chapitres suivants concerneront les expériences de Padmini et Madhusudana [Pad93] et d'Éber et Jánossy [Ebe82]. Ces expériences sont les seules études quantitatives de l'effet Lehmann à ce jour. Ce sont des mesures indirectes, dans lesquelles le directeur ne tourne pas de façon continue et qui aboutissent à des conclusions contradictoires. Nous les avons reproduites dans le but de démêler ce paradoxe. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à des expériences nouvelles mettant en jeu une rotation continue du directeur et permettant des mesures quantitatives alternatives de l'effet Lehmann. Pour finir, nous conclurons en résumant les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et en posant quelques questions soulevées par ces résultats.

Chapitre 1

État de l'art

Lo que hace problema a un problema
es contener una contradicción real.

J. Ortega y Gasset,
Meditaciones del Quijote

L'objectif de ce chapitre est d'introduire la problématique de la thèse en faisant le point sur les expériences et les avancées théoriques relatives à l'effet Lehmann depuis sa découverte, en mettant en évidence les paradoxes et les points de vue contradictoires.

1.1 Effet Lehmann thermique

1.1.1 La découverte

IX. Rotation und Drillung der Tropfen.

Eine eigentümliche Erscheinung, welche sich vorwiegend bei den Tropfen in zweiter Hauptstellung zeigt, ist deren *beständige Rotation entgegen der Richtung des Uhrzeigers*, wenn das Präparat von unten *erwärmt* wird, sodass sie sich in einem aufsteigenden Flüssigkeitsstrome befinden.

Figure 1.1 – Extrait de l'article de 1900 où Lehmann mentionne pour la première fois l'effet qui portera son nom.

La première mention de l'effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques date de 1900 [Lehoo]. Dans cet article, Lehmann relate

que dans un échantillon chauffé par le bas, des gouttes de cristaux liquides sont en perpétuelle rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre et que leur texture s'enroule. Selon lui, le phénomène pourrait être relié à un effet de tension de surface, mais d'après les sens de rotation et d'enroulement de la texture, les gouttes semblent être entraînées depuis l'intérieur et non par leur surface. Il envisage également l'existence d'un écoulement dans l'échantillon.



Figure 1.2 – Dessin des gouttes qui s'enroulent et tournent sous l'action du flux de chaleur [Lehoo].

En 1921, après avoir multiplié les observations grâce à son microscope à cristallisation, chauffant et polarisant, Lehmann donne des informations supplémentaires [Leh21]. En réalité, la rotation ne se produit pas avec n'importe quel cristal liquide. Il constate qu'elle ne se produit avec le para-azoxyphénétole — une molécule non chirale — qu'après avoir ajouté une « faible quantité » d'impuretés qui induisent une torsion en hélice de la texture en absence de flux de chaleur. Suivant la nature de l'impureté, colophane ou benzoate de cholestéryle, il observe une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre ou en sens inverse, correspondant au sens de la torsion de la texture. Ce point est fondamental, puisqu'il montre le rôle joué par la chiralité. En augmentant la quantité d'impuretés, la torsion augmente ainsi que la vitesse de rotation. De plus en ajoutant simultanément les deux impuretés en proportions telles que leurs effets sur la torsion de la texture se compensent, Lehmann n'observe aucune rotation, ou des oscillations. La première conclusion que l'on peut tirer de ces expériences est que le phénomène ne se manifeste que dans les cristaux liquides cholestériques, jamais dans les nématiques.

Le livre de 1921 donne une autre information importante : en effet, Lehmann est convaincu que ce n'est pas la goutte elle-même qui tourne, mais seulement sa texture, puisqu'il n'observe pas d'écoulement du cristal liquide. La rotation n'est donc qu'apparente et seulement due à une réorientation des molécules qui donne une impression de rotation de la goutte elle-même.

Malheureusement, bien qu'il apporte de nouvelles informations, le livre de 1921 manque de détails expérimentaux. Quelles étaient les concen-

trations en molécules chirales des mélanges de Lehmann, quelles vitesses de rotation a-t-il observé et quel gradient de température a-t-il utilisé ? Quelles épaisseurs avaient ses échantillons ? Les lames de verre étaient-elles traitées ? Les gouttes étaient elles en suspension, et le cas échéant dans quoi ? etc. Ce manque d'information explique probablement pourquoi, à notre connaissance, l'expérience de Lehmann n'a jamais été reproduite depuis cette époque.

Pourtant, le livre de Lehmann était accompagné d'un film en noir et blanc muet qu'il avait lui-même réalisé, conscient qu'il serait plus simple de comprendre ses observations en les voyant plutôt qu'en lisant ses explications. Hélas, le film qui n'existait qu'en un, peut-être deux exemplaires, n'est plus en possession de la société de production (*UFA-Produktion*) qui existe toujours. Les grandes bibliothèques ont également perdu sa trace ainsi que la bibliothèque de l'université de Karlsruhe où Lehmann travaillait et qui a conservé bon nombre d'archives sur lui. Ni la fondation Otto Lehmann, ni ses descendants ne savent non plus ce qu'il est advenu de ce film. Il a donc très probablement été perdu ou détruit pendant la seconde guerre mondiale.

1.1.2 Théorie phénoménologique

En 1933 Oseen introduit l'idée, que dans l'expérience de Lehmann, toutes les molécules de la goutte tournent à la même vitesse autour d'axes verticaux — parallèles au gradient de température — passant par leurs centres de gravité [Ose33].

Il faut ensuite attendre 1968 et les travaux de Leslie sur l'hydrodynamique des cristaux liquides [Les68] pour que la question soit de nouveau abordée. Dans sa théorie, Leslie propose des équations constitutives reliant linéairement le flux de chaleur, les forces sur les particules fluides et les couples sur l'orientation du directeur, aux gradients de vitesse, d'orientation du directeur et de température. Ces équations montrent que dans un cholestérique plongé dans un gradient de température s'exerce *a priori* un couple sur le directeur, qui tend à le faire tourner autour de la direction du gradient et proportionnellement à ce dernier. Le coefficient de proportionnalité sera appelé *coefficient Lehmann* et noté ν dans la suite.

Des considérations simples de symétrie permettent d'affirmer que dans un système achiral, ν doit être nul. En effet, deux systèmes symétriques dans un miroir et soumis à un même gradient de température, parallèle au miroir, doivent être entraînés dans deux sens de rotation opposés, cf. figure 1.3. Autrement dit, les deux systèmes symétriques ont des ν op-

posés, ce qui fait de ν un pseudo-scalaire. Si un système est achiral, il est équivalent à son image dans le miroir. Dans ces conditions, $\nu = -\nu$, donc $\nu = 0$. C'est le cas dans un cristal liquide nématique non chiral. En revanche, ν peut être non nul dans les systèmes chiraux tels que les cholestériques.

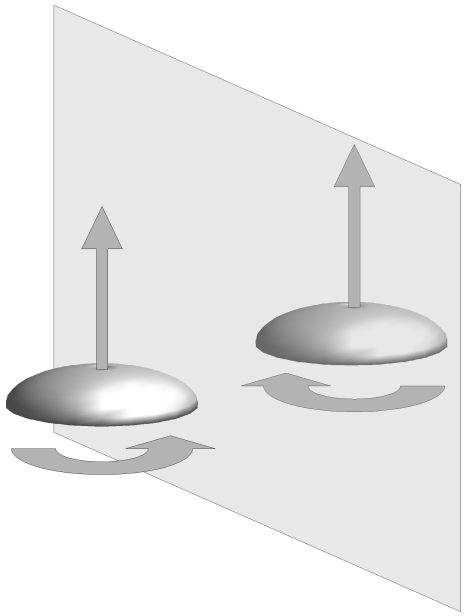


Figure 1.3 – Les deux systèmes symétriques sont entraînés dans deux sens de rotations opposés.

Leslie souligne également qu'il s'agit d'un coefficient phénoménologique dont le signe n'est pas donné par le second principe de la thermodynamique. Aucun ordre de grandeur du coefficient Lehmann ne peut non plus être tiré de cette théorie macroscopique.

En 1984, Akopyan et Zel'dovich poussent le développement plus loin [Ako84] et donnent une expression pour le couple thermomécanique dans un nématique déformé, introduisant douze nouveaux coefficients de couplage indépendants dont rien ne permet de prévoir ni le signe ni l'ordre de grandeur, mais qui sont de vrais scalaires. Des expériences du même groupe de chercheurs en géométrie hybride montrent que, sous l'action d'un flux de chaleur, les nématiques déformés subissent des contraintes capables de générer un écoulement, cf. par exemple [Ako01, Ako04]. Ils estiment l'ordre de grandeur de ces nouveaux coefficients à 10^{-12} N K^{-1}.

1.1.3 L'expérience d'Éber et Jánossy

L'expérience d'Éber et Jánossy, réalisée pour la première fois en 1982, a pour but de mesurer le coefficient Lehmann dans un cholestérique compensé. Rappelons que dans ces cholestériques très spéciaux, l'hélice se déroule progressivement lorsqu'on approche de la température dite d'inversion ou de compensation. Elle est complètement déroulée à cette température, puis s'enroule progressivement en sens inverse lorsqu'on la dépasse.

Dans cette expérience, on mesure optiquement la déformation statique du champ de directeurs sous l'action d'un gradient de température lorsque la rotation continue des molécules est empêchée par les conditions aux limites. Cette mesure ne donne pas accès directement au coefficient Lehmann, mais fait intervenir une combinaison d'autres grandeurs physiques caractérisant le cristal liquide. Éber et Jánossy ont proposé une méthode astucieuse permettant de mesurer directement cette combinaison. Cela leur permit d'estimer ν, qu'il trouvèrent de l'ordre de 10^{-6} N m^{-1} K^{-1} [Ebe82]. Ils déterminèrent également son signe, positif dans leur mélange [Ebe84]. Enfin, ils confirmèrent que l'effet Lehmann n'existe pas dans les cristaux liquides nématiques en faisant la même expérience dans un matériau non chiral [Ebe82].

L'expérience d'Éber et Jánossy fut ainsi la première à donner un ordre de grandeur du coefficient Lehmann dans les cristaux liquides. Nous reviendrons plus en détail sur cette expérience dans la section 5.1.

1.1.4 Le point de vue de Pleiner et Brand

En 1987, les théoriciens Pleiner et Brand réinterprètent l'expérience d'Éber et Jánossy [Ple87]. Selon eux et en contradiction avec les résultats précédents, le coefficient Lehmann doit être nul à la température d'inversion d'un cholestérique compensé puisque la chiralité de la phase, qu'ils quantifient par sa seule torsion *spontanée*, s'annule. C'est le début d'une controverse [Ebe88, Ple88] qui oppose les deux groupes à la fois sur les plans théorique — symétries de la phase — et expérimental.

Sur ce second point Pleiner et Brand mettent en cause la précision de la mesure d'Éber et Jánossy. Ils suggèrent que ces derniers ont sous-estimé la combinaison de grandeurs qui intervient comme correction dans la mesure de ν et proposent une explication à cette sous-estimation. Selon Éber et Jánossy en revanche, la correction à prendre en compte est au contraire surestimée, ce qui conduirait à une valeur de ν plus grande, et donc bien différente de 0.

Les deux groupes sont également en désaccord profond sur les symétries d'un cholestérique compensé : la théorie de Leslie prévoit que le coefficient Lehmann doit être nul dans un milieu non chiral. Un cholestérique compensé est-il chiral ? Selon Éber et Jánossy, la présence de molécules chirales brise la symétrie miroir, quelle que soit la torsion spontanée qu'elles engendrent [Ebe88]. En revanche, pour Pleiner et Brand, « il est clair que la constante de couplage thermomécanique doit s'annuler au point de compensation, puisqu'à ce point, la symétrie est exactement celle de la phase nématique (pas d'hélice, et par conséquent, symétrie miroir de l'état thermodynamique de base) » [Ple88].

Le dernier mot dans cette polémique reviendra finalement à Pleiner et Brand, qui s'appuieront sur l'expérience de Madhusudana et Pratibha [Mad87] réalisée sous champ électrique et sur laquelle nous reviendrons plus tard (cf. 1.2.1).

1.1.5 Simulations numériques

Pour compléter le panorama sur l'effet Lehmann thermique, mentionnons finalement les simulations numériques de Sarman [Sar99, Saroo, Saro1]. Il s'agit de simulations de dynamiques moléculaires dans lesquelles les molécules sont des bâtonnets torsadés interagissant par un potentiel du type Lennard-Jones anisotrope et formant une phase cholestérique. Sarman utilise deux méthodes pour déterminer le coefficient Lehmann. La première consiste simplement à mesurer directement la vitesse de rotation dans un gradient de température (dynamique moléculaire hors d'équilibre). La seconde consiste à mesurer les corrélations des fluctuations à l'équilibre puis à utiliser une formule de Green-Kubo pour en déduire le coefficient de couplage.

Les deux méthodes sont compatibles entre elles aux incertitudes numériques près et aboutissent à un coefficient Lehmann non nul [1]. Ce résultat est intéressant car il montre qu'il n'est pas nécessaire d'inclure d'autres interactions, notamment dipolaires, pour générer l'effet Lehmann. En revanche, le mécanisme microscopique n'est pas élucidé.

Sarman donne une valeur numérique du coefficient Lehmann exprimé en unités de taille et masse moléculaires et d'amplitude du potentiel de Lennard-Jones. Il obtient $\nu \sim -0,2\ \varepsilon_0\ \sigma_0^{-2}\ K^{-1}$ où ε_0 est l'amplitude du potentiel d'interaction, égale à $k_B T$ dans ses simulations, et σ_0 la largeur d'une molécule. En prenant $\sigma_0 = 5$ Å comme taille typique et $T = 300$ K, on en déduit $\nu \sim 10^{-2}$ N m^{-1} K^{-1}, ce qui est très supérieur à la valeur

1. Notons que la seconde méthode donne une incertitude d'environ 100%.

trouvée par Éber et Jánossy. Cependant, le modèle de Sarman est assez minimaliste et la valeur calculée n'est certainement pas très réaliste.

1.1.6 Généralisation à d'autres couplages

Suite au travail de Leslie introduisant le coefficient de couplage thermomécanique ν, de Gennes a généralisé le concept en prédisant que le couple sur le directeur pouvait être produit par d'autres gradients de paramètres thermodynamiques intensifs tels que le potentiel électrique ou le potentiel chimique. Bien que la dénomination d'effet Lehmann soit réservée en toute rigueur à l'action d'un gradient de température sur le directeur, par analogie, nous parlerons également dans la suite d'effet « Lehmann électrique » et d'effet « Lehmann chimique ».

Par ailleurs les relations de réciprocité d'Onsager prévoient que les effets Lehmann inverses existent aussi, à savoir qu'une rotation continue du directeur devrait pouvoir générer un flux de chaleur, un courant électrique ou un flux de matière.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons passer en revue les principales expériences concernant les effets Lehmann électrique et chimique.

1.2 Effet Lehmann électrique

1.2.1 Rotation des gouttes sous champ électrique

La première mise en évidence expérimentale d'un analogue électrique à l'effet Lehmann thermique est l'expérience de Madhusudana et Pratibha [Mad87, Mad89] : sous champ électrique continu, la texture de gouttes de cristal liquide cholestérique en suspension dans une huile tourne de façon continue. Notons que les gouttes cholestériques et l'expérience en elle-même ressemblent fort à celles de Lehmann, cf. figure 1.4.

Le sens de rotation observé dépend du signe de la tension électrique appliquée, en accord avec la théorie de Leslie-de Gennes qui prévoit un couplage linéaire entre le champ électrique et la vitesse de rotation, proportionnelle au couple qui agit sur le directeur. Par ailleurs, le sens de rotation dépend aussi de celui de la torsion spontanée, droite ou gauche, du cristal liquide cholestérique utilisé, ce qui plaide en faveur du point de vue de Pleiner et Brand [2]. Enfin, notons que la texture des gouttes

2. Pleiner et Brand proposent en effet que le coefficient Lehmann soit proportionnel à la torsion macroscopique spontanée de l'hélice cholestérique.

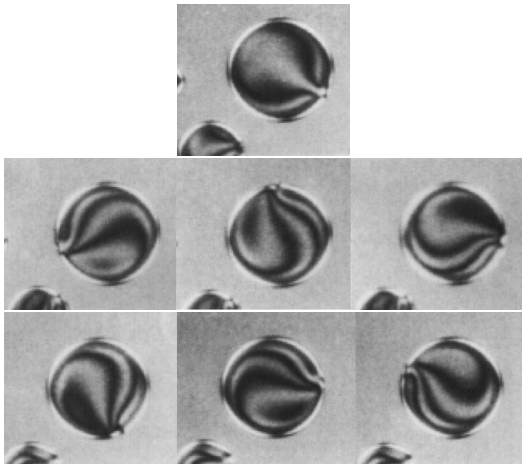


Figure 1.4 – En haut : Goutte de cristal liquide cholestérique en suspension dans l'huile.
Au milieu : Rotation de la texture de la goutte sous l'action d'un champ électrique continu.
En bas : Lorsque le champ électrique est inversé, le sens de rotation s'inverse.

ne tourne que pour des tensions électriques suffisamment grandes, supérieures à quelques volts. Ce seuil est attribué à l'écrantage du champ électrique par les charges dans les couches de Debye qui se forment au voisinage des électrodes.

1.2.2 L'expérience de Padmini et Madhusudana

En 1991, Madhusudana, Pratibha et Padmini conçoivent une autre expérience pour mettre en évidence l'effet Lehmann électrique de façon différente [Mad91]. Il s'agit cette fois d'appliquer une tension électrique alternative basse fréquence à un échantillon de cristal liquide cholestérique. Un couple oscillant doit donc logiquement s'appliquer sur le directeur et le faire osciller. C'est bien ce qu'observent ces auteurs, qui détectent effectivement des oscillations à la fréquence du champ, mettant en évidence un couplage électromécanique linéaire qu'ils assimilent à un effet Lehmann électrique.

Deux ans plus tard, Padmini et Madhusudana reproduisent l'expérience en utilisant un cholestérique compensé [Pad93]. Ils montrent alors que l'amplitude des oscillations s'annule à la température d'inversion, en accord avec les prédictions de Pleiner et Brand [3] [Ple88]. Notons dès maintenant l'existence d'un effet de seuil dans cette expérience sur lequel nous reviendrons longuement plus tard (cf. section 4.2) et que les auteurs attribuent à un manque de sensibilité de la détection optique des oscillations.

Les expériences d'Éber et Jánossy et de Padmini et Madhusudana conduisent donc à des conclusions opposées. Il y a là une contradiction à

3. en admettant que les effets observés soient bien dus à un couplage Lehmann.

résoudre. Nous reviendrons donc plus en détail sur ces deux expériences aux chapitres 5 et 4 respectivement.

1.2.3 Dérive des doigts cholestériques sous champ électrique

Les doigts cholestériques sont des structures de forme allongée qui se forment dans certaines conditions, lorsque le cristal liquide ne peut pas prendre sa structure naturelle en hélice à cause d'incompatibilités avec les conditions aux limites [4]. Il existe plusieurs espèces de doigts cholestériques, différant par leurs topologies et leurs symétries [Oswoo]. Nous nous intéresserons uniquement aux doigts dits de types I et II [5].

En 1997, Gil et Thiberge montrent théoriquement que l'effet Lehmann, qu'il soit thermique ou électrique, doit conduire à une translation à vitesse constante des doigts perpendiculairement à leurs axes [Gil97]. Ils calculent aussi la vitesse de dérive et montrent qu'elle est proportionnelle au champ électrique (ou au gradient de température) et à une intégrale sur la section du doigt d'une fonction compliquée du champ de directeurs, cf. section 6.3. En pratique, on connaît mal le champ de directeurs dans un doigt cholestérique, mais on connaît ses propriétés de symétrie, ce qui permet de dire si l'intégrale dépend ou non du signe du gradient de potentiel (ou de température) appliqué.

D'un autre côté, on sait expérimentalement que les doigts de type I dérivent et forment des spirales lorsqu'on leur applique une tension continue [Hin84, Fri93, Gil94]. On ne peut néanmoins pas assurer que leur vitesse de dérive est proportionnelle au champ électrique, conformément à l'expression obtenue par Gil et Thiberge, car ces doigts cholestériques ne sont stables que dans une plage de tension très réduite. En revanche, l'expérience montre que leurs vitesses de dérive pour deux tensions opposées sont égales et en sens contraires. Par conséquent, les doigts de type I ne doivent pas dériver sous champ alternatif, puisqu'à chaque période ils vont aussi loin dans un sens que dans l'autre. C'est bien ce qui est observé expérimentalement.

Au contraire, la symétrie des doigts de type II leur confère des vitesses de dérive inégales en valeur absolue pour deux tensions opposées. C'est la raison pour laquelle, expérimentalement, ces doigts dérivent perpendi-

4. notamment lorsque les lames de verre qui limitent l'échantillon sont traitées en ancrage homéotrope, c'est-à-dire perpendiculaire aux lames de verre.

5. Les premiers sont topologiquement continus alors que les seconds possèdent deux défauts ponctuels localisés dans leurs extrémités.

culairement à leurs axes sous l'action d'une tension alternative [Rib94]. Ce comportement est donc bien expliqué par le modèle de Gil et Thiberge. En revanche, il apparaît que la dérive des doigts de type II cesse lorsque la fréquence de la tension appliquée dépasse la fréquence de relaxation des charges [Bau99]. Ce comportement inattendu n'est pas expliqué par le modèle précédent basé sur le seul effet Lehmann et suggère que les charges libres jouent un rôle important dans la dérive des doigts.

1.2.4 Théorie de Tarasov et collaborateurs

Sur la base de ces observations, Tarasov, Krekhov et Kramer ont proposé en 2003 une explication alternative à la dérive des doigts cholestériques sous champ électrique ne faisant pas intervenir l'effet Lehmann [Tar03b]. Leur modèle électro-hydrodynamique rend compte de la dérive des deux types de doigts. Dans le cas des doigts de type I dérivant sous champ continu, un écoulement induit par la génération de charges flexo-électrique (cf. section 2.4) peut décrire la dérive, mais sans comparaison quantitative possible avec les expériences. En ce qui concerne les doigts de type II, la séparation des charges due à l'anisotropie de conductivité électrique ajoute une composante horizontale au champ électrique suivant un mécanisme du type Carr-Helfrich bien connu dans les cristaux liquides, qui peut entraîner la dérive sous champ alternatif. L'accord avec les expériences est quantitatif dans ce cas.

Par ailleurs, les mêmes auteurs expliquent avec le même modèle la rotation des gouttes observée dans l'expérience de Madhusudana et Pratibha [Tar03b, Tar03a, Tar03c]. La vitesse de rotation obtenue dans le cadre de ce modèle varie linéairement avec le champ électrique appliqué et change de signe quand la torsion de l'hélice est inversée, en accord avec l'expérience. Il prédit également que la vitesse de rotation dépend de la taille de la goutte, ce qui reste à vérifier expérimentalement. Enfin, ces auteurs suggèrent — sans le prouver — que la flexo-électricité pourrait aussi expliquer les expériences de Padmini et Madhusudana.

En résumé, un couplage électromécanique de type Lehmann a été invoqué pour expliquer plusieurs expériences, mais dans la plupart des cas une explication alternative a été proposée, basée sur d'autres propriétés bien connues des cristaux liquides.

Aucune expérience à ce jour ne démontre donc de façon certaine l'existence de l'effet Lehmann électrique.

1.3 Effet Lehmann chimique

Le premier exemple de couplage diffusomécanique est dû à Jánossy et date de 1981 [Jan81]. Cependant, il s'agit de la diffusion de particules colloïdales, dont la taille est voisine du pas cholestérique, provoquée par un cisaillement et non par une rotation du directeur. De plus, de nombreuses disinclinaisons rendent complexes l'interprétation.

L'expérience de Tabe et Yokoyama, en 2003, met en évidence de façon beaucoup plus directe un effet Lehmann chimique [Tab03] : une couche monomoléculaire de cristal liquide chiral est déposée à la surface libre d'un bain de glycérol. Les molécules s'alignent avec leurs voisines et forment un angle avec la verticale. Lorsqu'un flux de molécules d'eau passe à travers la monocouche, il provoque la rotation du directeur autour d'un axe vertical.

Les auteurs ont vérifié que le sens de rotation s'inverse si l'on remplace le cristal liquide par son énantiomère — la molécule image dans un miroir — ou si l'on inverse le sens du flux d'eau. Ils ont également trouvé, en effectuant des mesures sur 14 composés différents, que la vitesse de rotation des molécules est proportionnelle à la torsion spontanée du cristal liquide en échantillon massif.

Svenšek, Pleiner et Brand voient dans ce dernier résultat une preuve supplémentaire que l'effet Lehmann est un phénomène spécifique aux systèmes « macroscopiquement chiraux » [Sve06]. Cependant, il nous semble difficile d'attribuer une chiralité macroscopique à une couche monomoléculaire uniformément orientée dans sa configuration d'équilibre sans prendre en compte la chiralité moléculaire.

1.4 Problématique de la thèse

À la lumière de ces résultats, nous pouvons faire les constats suivants :

- L'expérience initiale de Lehmann n'a jamais été reproduite, sans doute, faute de détails expérimentaux.
- Le coefficient Lehmann thermique n'a jamais été mesuré, hormis par Éber et Jánossy dont l'expérience est controversée tant sur le fondement théorique que sur la méthode de mesure (manque de précision expérimentale).
- L'expérience de Padmini et Madhusudana en champ électrique alternatif semble contredire celle d'Éber et Jánossy, mais il pourrait exister une autre interprétation basée notamment sur la flexo-électricité comme le suggèrent Tarasov et ses collaborateurs.

- Les arguments de Pleiner et Brand sur la symétrie macroscopique d'un cholestérique compensé ne sont pas très convaincants : en effet, dans un tel système, la chiralité reste présente à l'échelle microscopique, au niveau moléculaire, ce qui pourrait avoir des conséquences à l'échelle macroscopique. Notons d'ailleurs que ni Leslie, ni de Gennes n'a pris parti dans cette controverse sur les symétries.
- Le mécanisme microscopique responsable de l'effet Lehmann n'est pas connu.

Le premier objectif de cette thèse sera donc d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques si cela est possible.

Le deuxième sera de résoudre la question suivante :
Parmi les différentes expressions possibles de la chiralité, lesquelles sont pertinentes pour déterminer les symétries d'un matériau à l'échelle macroscopique, notamment dans le cas d'un cholestérique compensé ? Autrement dit, un cholestérique compensé a-t-il les mêmes symétries qu'un nématique ? Dans le cadre de la théorie de Leslie de l'effet Lehmann, cette question revient à se demander de quelle quantité dépend le pseudoscalaire ν ? On peut en effet formuler trois hypothèses :

1. Le coefficient Lehmann est proportionnel à la *torsion spontanée* du cristal liquide cholestérique. Cela revient à supposer qu'un cholestérique compensé à la température d'inversion n'est pas chiral à l'échelle macroscopique, ses symétries étant les mêmes que celles d'un nématique. C'est le point de vue défendu par Pleiner et Brand et adopté par la majorité des auteurs [Mad91, Gil97, Tab03]. L'expérience de Padmini et Madhusudana semble d'ailleurs en faveur de cette hypothèse.
2. L'effet Lehmann, qui est fondamentalement dû la *chiralité moléculaire*, est lié de façon non triviale à la torsion. C'est le point de vue d'Éber et Jánossy, conforté par leur expérience montrant que le coefficient ν ne s'annule pas au point de compensation. Si cette hypothèse est correcte, les symétries de la phase à l'échelle macroscopique sont différentes dans un nématique et dans un cholestérique compensé à la température d'inversion.
3. Le coefficient Lehmann est seulement proportionnel à la *torsion réelle* du cristal liquide. Il n'est alors plus une grandeur intrinsèque. Cette hypothèse est compatible avec la théorie et les expériences d'Akopyan et ses collaborateurs, qui montrent l'existence d'un couplage

thermomécanique dans un nématique mécaniquement déformé.

Remarquons que les différentes hypothèses envisagées ne s'excluent pas nécessairement. En effet, le coefficient Lehmann pourrait avoir une composante constante — hypothèse 1 ou 2 — à laquelle s'ajouterait une composante dépendant de la torsion réelle — hypothèse 3. Seules les hypothèses 1 et 2 ne sont pas compatibles entre elles.

Finalement, notons que Tarasov et ses collaborateurs suggèrent que l'effet Lehmann thermique puisse s'expliquer par des effets de convection ou de tension de surface, sans nécessiter de recourir à la théorie phénoménologique de Leslie [Tar03b].

Chapitre 2

Rappels sur les cholestériques

Chaque science, chaque étude, a son jargon inintelligible, qui semble n'être inventé que pour en défendre les approches.

VOLTAIRE, Essai sur la poésie épique

L'objectif de ce chapitre est de rappeler quelques propriétés physiques essentielles des cristaux liquides, et plus spécifiquement des cholestériques. Nous introduirons aussi les notations qui seront utilisées par la suite.

2.1 Ordre orientationnel

Les cristaux liquides auxquels nous allons nous intéresser sont constitués de molécules de forme allongée, relativement rigides. Dans la phase liquide isotrope usuelle, les molécules ont des positions et des orientations aléatoires. Lorsque le système est refroidi en dessous d'une température T_{NI}, il subit une transition de phase. Les molécules tendent à s'orienter autour d'une direction locale commune, repérée par un vecteur unitaire, le directeur, noté $\vec{n}(\vec{r})$.

On notera z l'axe vertical orienté vers le haut. L'orientation du directeur sera repérée par les angles d'Euler θ et ϕ, θ désignant l'angle entre le directeur et le plan xy horizontal et ϕ désignant l'azimut du directeur par rapport à l'axe x.

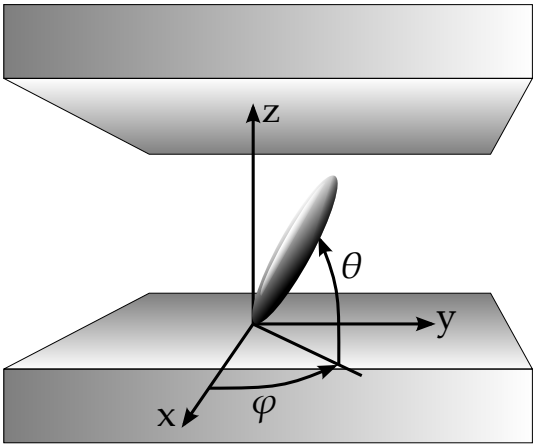


Figure 2.1 – Convention utilisée pour repérer l'orientation du directeur.

$$\vec{n} = \begin{cases} \cos\theta \ \cos\varphi \\ \cos\theta \ \sin\varphi \\ \sin\theta \end{cases}$$

On peut définir un paramètre d'ordre noté S pour la transition liquide isotrope-cristal liquide :

$$S = \frac{3 < (\vec{u} \cdot \vec{n})^2 > -1}{2}$$

où $\vec{u}$ est l'axe d'une molécule et $< \ . \ >$ désigne une moyenne sur les molécules. Nous supposerons que S ne dépend que de la température.

2.2 Anisotropie

L'existence d'une direction [1] privilégiée brise l'isotropie du milieu. Les propriétés physiques telles que les conductivités thermique λ et électrique σ, la permittivité diélectrique relative ε, l'indice optique n, etc. ont des valeurs différentes dans la direction du directeur et perpendiculairement. Le milieu est anisotrope et les grandeurs précédentes sont des tenseurs et non des scalaires. On notera respectivement avec les indices $/\!/$ et $\perp$ les grandeurs dans les directions parallèle et perpendiculaires au directeur. La grandeur indicée a représentera la différence entre la grandeur parallèle et la grandeur perpendiculaire. Par exemple, $\varepsilon_a = \varepsilon_{/\!/} - \varepsilon_\perp$. Dans le cas des indices optiques, on utilisera les notations suivantes : n_e (respectivement n_o) désignera l'indice extraordinaire (respectivement, ordinaire), correspondant à une polarisation parallèle (respectivement perpendiculaire) au directeur et $\Delta n = n_e - n_o$ représentera la biréfringence.

Dans un cholestérique le directeur tend à former spontanément une hélice dont le pas p dépend de la température. La torsion spontanée est

1. Physiquement, $\vec{n}$ et $-\vec{n}$ ne sont pas distinguables.

définie comme $q_0(T) = \pm\frac{2\pi}{p}$, p étant positif. Elle est positive si l'hélice est droite et négative si l'hélice est gauche. Dans un cholestérique compensé, il existe une température T_0 à laquelle q_0 s'annule et change de signe. À cette température, l'état le plus stable est donc uniformément déroulé, comme dans un nématique.

2.3 Élasticité

Les déformations du champ de directeurs par rapport à sa configuration d'équilibre en absence de contraintes sont défavorables énergétiquement. L'énergie libre volumique f associée à une déformation quelconque vaut

$$f = \frac{K_1}{2}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{n}\right)^2 + \frac{K_2}{2}\left(\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n} + q_0\right)^2 + \frac{K_3}{2}\left(\vec{n}\times\vec{\nabla}\times\vec{n}\right)^2 \qquad (2.1)$$

Dans cette expression, les trois termes correspondent aux trois modes possibles de déformation : K_1 est la constante élastique associée à une déformation en éventail, K_2 correspond à une déformation de torsion, tandis que K_3 est associé à une déformation de flexion.

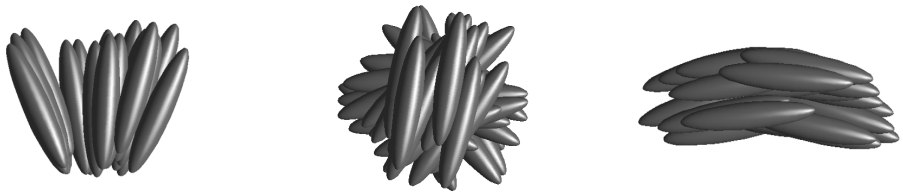


FIGURE 2.2 – Déformations élastiques élémentaires : éventail (K_1), torsion (K_2) et flexion (K_3).

Il est facile de vérifier que la configuration de plus basse énergie correspond à une structure en hélice du directeur telle que

$$\vec{n}(\vec{r}) = \cos q_0 z\ \vec{e_x} + \sin q_0 z\ \vec{e_y} \qquad (2.2)$$

dans un repère orthonormé direct $(\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z})$ quelconque. La constante q_0 caractérise donc la torsion spontanée de la phase cholestérique, puisqu'à l'équilibre [2] $f = 0$ et la torsion réelle $-\vec{n}\cdot\vec{\nabla}\times\vec{n}$ est égale à q_0.

2. À l'équilibre, f est minimum, donc $f = 0$.

2.4 Polarisation

La polarisation macroscopique du cristal liquide peut avoir deux origines : elle peut être induite par un champ électrique extérieur ou provenir d'une déformation du champ de directeurs. Dans ce dernier cas, on parle de *flexo-électricité*. Détaillons ces deux mécanismes de polarisation.

Du fait de la polarisabilité des molécules, le milieu acquiert une polarisation volumique induite en présence d'un champ électrique :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 \left(\chi_\perp \vec{E} + \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \right) \tag{2.3}$$

où χ est le tenseur de susceptibilité diélectrique du cristal liquide. Le vecteur déplacement électrique $\vec{D} = \varepsilon_0 \, \vec{E} + \vec{P}$ vaut donc

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_\perp \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_a \, (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \tag{2.4}$$

avec $\varepsilon_\perp = 1 + \chi_\perp$ et $\varepsilon_a = \chi_a$.

Les dipôles permanents portés par les molécules du cristal liquide peuvent aussi produire une polarisation volumique macroscopique à condition que leur orientation moyenne ne soit pas nulle. C'est généralement le cas lorsque le champ de directeurs est déformé en éventail ou courbé, cf. figure 2.3. Ce phénomène porte le nom de flexo-électricité. Par des arguments de symétrie, on peut montrer que la polarisation flexo-électrique vaut

$$\vec{P} = e_1 \, (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \, \vec{n} + e_3 \, \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \tag{2.5}$$

où e_1 est la constante flexo-électrique associée à une déformation en éventail tandis que e_3 est associé à une déformation de flexion.

Le vecteur déplacement électrique vaut donc dans le cas général

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_\perp \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} + e_1 \, (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} + e_3 \, \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \tag{2.6}$$

et la densité volumique d'énergie électrique $- \int_0^E \vec{D} \cdot \mathrm{d}\vec{E}$ s'écrit

$$f_{\text{élec}} = -\varepsilon_0 \varepsilon_\perp \frac{E^2}{2} - \varepsilon_0 \varepsilon_a \frac{(\vec{n} \cdot \vec{E})^2}{2} - e_1 \, (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})(\vec{n} \cdot \vec{E}) - e_3 \, (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) \cdot \vec{E} \tag{2.7}$$

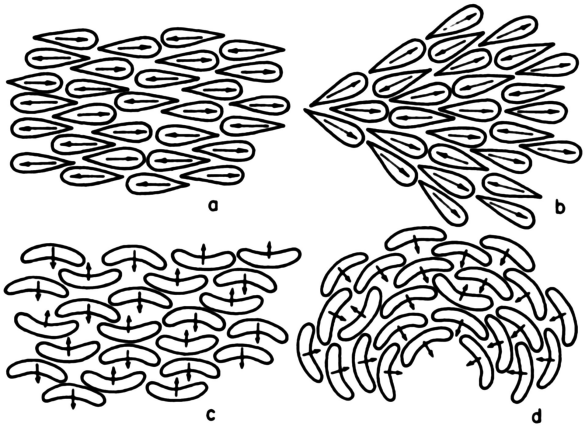


Figure 2.3 – *a* et *c* : en l'absence de déformation, la moyenne des moments dipolaires des molécules est nulle. *b* : apparition d'une polarisation spontanée lors d'une déformation en éventail. *d* : apparition d'une polarisation spontanée lors d'une déformation de courbure. [Mey69]

2.5 Équation d'équilibre des couples

2.5.1 Couple élastique

Lorsque le champ de directeurs est déformé, les molécules s'orientent de façon à minimiser l'énergie élastique totale

$$F = \iiint f \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \tag{2.8}$$

où f est la densité volumique locale d'énergie élastique. Partant d'une configuration quelconque du directeur, une petite variation $\delta\vec{n}(\vec{r})$ de cette configuration entraîne une variation de l'énergie libre totale

$$\delta F = \iiint \delta f \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z = -\iiint \vec{h}_{\mathrm{mol}} \cdot \delta\vec{n} \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \tag{2.9}$$

On a introduit ici la dérivée fonctionnelle

$$\vec{h}_{\mathrm{mol}}(\vec{r}) = -\frac{\delta f}{\delta\vec{n}(\vec{r})} \tag{2.10}$$

appelée le *champ moléculaire* [3]. On peut montrer que pour minimiser l'énergie élastique totale F, les interactions moléculaires tendent à aligner le directeur le long de $\vec{h}_{\text{mol}}$, avec une « force » égale à son amplitude.

Le couple volumique qui s'exerce sur le directeur dû aux interactions moléculaires s'écrit donc

$$\vec{\Gamma}_{\text{mol}} = \vec{n} \times \vec{h}_{\text{mol}} \tag{2.11}$$

2.5.2 Couple électrique

De même, la densité d'énergie électrique dépend de l'orientation du directeur. Il s'exerce donc un couple supplémentaire sur le directeur. L'analogue électrique du champ moléculaire est

$$\vec{h}_{\text{élec}} = -\frac{\delta f_{\text{élec}}}{\delta \vec{n}} \tag{2.12}$$

On peut le décomposer en une partie d'origine diélectrique et une partie d'origine flexo-électrique. La partie diélectrique vaut

$$\vec{h}_{\text{diél}} = \varepsilon_0 \varepsilon_a \ (\vec{n} \cdot \vec{E})\vec{E} \tag{2.13}$$

et la partie flexo-électrique vaut [4]

$$\vec{h}_{\text{flexo}} = (e_1 + e_3)(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})\vec{E} - e_1 \ \vec{\nabla}(\vec{n} \cdot \vec{E}) + e_3 \ (\vec{n} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} - e_3 \ (\vec{\nabla}\vec{n}) \cdot \vec{E} \tag{2.14}$$

Le couple électrique total se déduit de $\vec{h}_{\text{élec}}$ par la relation

$$\vec{\Gamma}_{\text{élec}} = \vec{n} \times \vec{h}_{\text{élec}} \tag{2.15}$$

2.5.3 Couple visqueux

Lors d'une rotation du directeur, celui-ci subit un couple visqueux qui s'oppose au changement d'orientation. En l'absence d'écoulement, ce couple s'écrit

$$\vec{\Gamma}_{\text{vis}} = -\vec{n} \times \gamma_1 \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} \tag{2.16}$$

Le coefficient γ_1 est appelé *viscosité rotationnelle*. Il n'a pas d'équivalent dans les fluides isotropes.

3. Ses composantes sont $h_{\text{mol } i} = -\frac{\partial f}{\partial n_i} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x_j}\frac{\partial f}{\partial ni,j}$ où la sommation sur les indices répétés est implicite et où $n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}$. Notons que seule la composante de $\vec{h}_{\text{mol}}$ perpendiculaire à $\vec{n}$ est pertinente compte tenu du fait que $\vec{n}$ est unitaire.

4. On entend par $(\vec{n} \cdot \vec{\nabla})\vec{E}$ le vecteur dont la $i^{\text{ème}}$ composante vaut $n_j E_{i,j}$ et par $(\vec{\nabla}\vec{n}) \cdot \vec{E}$ le vecteur dont la $i^{\text{ème}}$ composante vaut $n_{j,i} E_j$.

2.5.4 Couples du type Lehmann

En présence d'un gradient de température (ou d'un champ électrique), la théorie de Leslie de l'hydrodynamique des cholestériques prédit que le directeur subit un couple d'expression

$$\vec{\Gamma}_{\text{Lehmann}} = \nu\ \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{\nabla} T) = \vec{n} \times \vec{h}_{\text{Lehmann}} \tag{2.17}$$

avec $\vec{h}_{\text{Lehmann}} = \nu\ \vec{n} \times \vec{\nabla} T$. ν est le *coefficient Lehmann*. La convention de signe choisie pour l'effet Lehmann électrique est la suivante

$$\vec{\Gamma}_{\text{Lehmann}} = \nu_E\ \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{E}) \tag{2.18}$$

2.5.5 Équilibre des couples

D'après le théorème du moment cinétique et en négligeant le moment cinétique propre des molécules, la somme des couples volumiques doit être nulle à chaque instant et en tout point. Cette condition s'écrit

$$\vec{n} \times \gamma_1 \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \vec{n} \times (\vec{h}_{\text{mol}} + \vec{h}_{\text{élec}} + \vec{h}_{\text{Lehmann}}) \tag{2.19}$$

que l'on peut réécrire, en projection dans le plan perpendiculaire au directeur

$$\gamma_1 \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \vec{h}_{\text{mol}\ \perp} + \vec{h}_{\text{élec}\ \perp} + \vec{h}_{\text{Lehmann}} \tag{2.20}$$

Il s'agit de l'équation d'évolution du directeur en l'absence d'écoulement et sous l'influence de champs extérieurs — gradient de température ou champ électrique.

Chapitre 3

Caractérisation du mélange

Der eigentliche Verstand kennt die Bewunderung nicht, er nimmt zur Kenntnis, er respektiert, er achtet, das ist alles.

T. Bernhard, Alte Meister

Les expériences sont faites avec un mélange de 4-octyloxy-4′-cyanobiphényle (8*OCB*) et de chlorure de cholestéryle (*CC*) à 50% en masse, cf. figure 3.1. Le 8*OCB* a été acheté chez *Synthon Chemicals Gmbh* puis purifié par Andrzej Żywociński. Le *CC* provient de chez *Aldrich*. Il est pur à 95% et a été utilisé sans purification. Ce mélange ne donne pas de phase bleue. Il présente une phase cholestérique possédant une température d'inversion vers 59°C tandis que la transition cholestérique isotrope a lieu vers 67°C. Le mélange cristallise à température ambiante. Il est donc nécessaire de le chauffer autour de 100°C pour le fondre complètement et l'homogénéiser avant chaque utilisation. Malheureusement, le mélange se dégrade rapidement à ces températures, ce qui limite à 4 ou 5 le nombre d'échantillons que l'on peut réaliser avec un même mélange. Notons qu'à 60°C le mélange ne cristallise pas mais se dégrade encore à l'échelle de plusieurs jours. Il en résulte que la température d'inversion dérive vers les basses température d'environ $0,1$°C par jour. C'est pourquoi il est nécessaire d'en refaire régulièrement.

Nous avons aussi essayé d'utiliser le même mélange qu'Éber et Jánossy (8*CB*/*CC*), mais nous nous sommes heurtés au problème de la cristallisation même à la température d'inversion. D'où notre choix final d'utiliser plutôt le mélange 8*OCB*/*CC*.

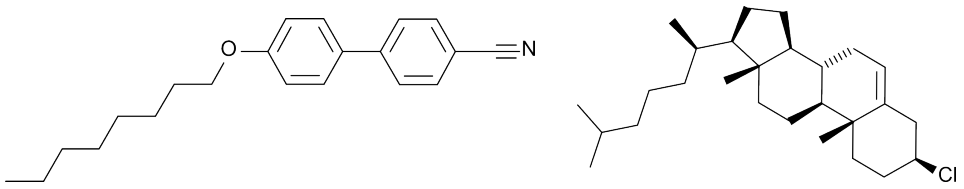


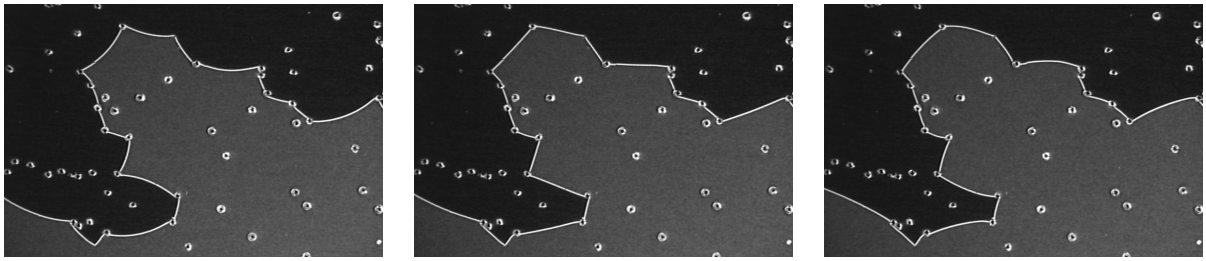
Figure 3.1 – Formules chimiques des deux composés du mélange. À gauche, le 8OCB, à droite, la molécule chirale de chlorure de cholestéryle (CC).

Les cellules utilisées dans nos expériences sont constituées de deux lames de verre séparées de 5 à environ 100 μm. Des fils métalliques de diamètre calibré permettent de fixer l'épaisseur des échantillons. Les lames sont lavées et traitées en fonction de l'orientation que l'on veut donner au directeur, homéotrope — c'est-à-dire perpendiculaire aux lames — ou planaire. L'ancrage homéotrope est obtenu grâce au dépôt par trempage d'un film de DMOAP [1] que l'on polymérise ensuite à $110°C$ pendant 1 heure. L'orientation planaire est obtenue par étalement d'un film de polyimide [2] par spin-coating. Après polymérisation sous vide à $300°C$ pendant 1 heure, la lame de verre est légèrement frottée avec un tissu pour définir la direction de l'ancrage planaire. Une fois construites, les cellules sont remplies par capillarité.

3.1 Pas cholestérique

Lorsqu'on remplit une cellule traitée en ancrage planaire parallèle avec un cristal liquide cholestérique, la configuration la plus stable du directeur est uniformément torsadée dans l'épaisseur de la cellule et invariante par translation dans le plan des lames. La torsion est quantifiée à cause de l'ancrage aux parois : il ne peut y avoir qu'un nombre entier de demi-pas dans l'épaisseur. L'état le plus stable correspond à la torsion la plus proche de la torsion spontanée du cholestérique. La densité volumique d'énergie élastique vaut en effet $f = \frac{K_2}{2}\left(\frac{n\pi}{d} - q_0\right)^2$ où n est le nombre de demi-pas dans la zone considérée. La torsion la plus favorable est donc celle correspondant au nombre entier n le plus proche de $\frac{q_0 d}{\pi}$. En refroidissant depuis la phase isotrope, il se forme des zones de stabilités différentes dont les torsions diffèrent d'un ou deux demi-pas. Ces différentes

1. Chlorure de N,N-diméthyl-n-octadécyl-3-aminopropyltriméthoxysilyle.
2. *ZLI*2650 de chez *Merck*.



(a) $T = 59,5°C$ **(b)** $T = 59,6°C$ **(c)** $T = 59,65°C$

Figure 3.2 – Ligne entre une zone déroulée (sombre) et une zone torsadée d'un demi-pas (claire). Épaisseur 20 μm.

zones sont séparées par des lignes qui s'accrochent aux poussières ou aux billes qui servent d'espaceurs dans les cellules commerciales utilisées [3], cf. figure 3.2. Si une zone est plus stable que l'autre, elle tend à croître aux dépends de sa voisine. La ligne séparant les deux zones est donc courbée vers la zone la moins stable, cf. figures 3.2(a) et (c). Si les deux zones ont la même énergie $f = \frac{K_2}{2}\left(\frac{n\pi}{d} - q_0\right)^2 = \frac{K_2}{2}\left(\frac{n'\pi}{d} - q_0\right)^2$, la ligne qui les sépare est immobile et rectiligne à l'équilibre, cf. figure 3.2(b). On a alors $\frac{n\pi}{d} - q_0 = -\left(\frac{n'\pi}{d} - q_0\right)$, soit $q_0(T) = \frac{(n+n')\pi}{2d}$. Ce critère permet de repérer les températures pour lesquelles la torsion spontanée est égale à la moyenne arithmétique entre celles des deux zones adjacentes. On peut ainsi mesurer avec précision comment varie la torsion en fonction de la température.

Nous avons constaté que la température d'inversion dépend assez fortement des proportions du mélange : en effet, bien que la précision sur le rapport des masses mélangées soit d'environ 0,1%, la température d'inversion varie de $\pm 0,3$°C. Néanmoins, la dépendance de la torsion avec la température autour de la température d'inversion est la même pour tous les mélanges. Les épaisseurs des cellules utilisées pour mesurer la torsion sont comprises entre 5 et 20 μm.

La variation de la torsion en fonction de la température est modélisée par un polynôme de degré 2 :

$$q_0 = a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 \tag{3.1}$$

3. Il s'agit de cellules de 5 à 20 μm d'épaisseur connue avec une incertitude de $\pm 0,2$ μm et de surface 1,5 cm $\times$ 1 cm. Les surfaces sont traitées en ancrage planaire parallèle. Deux électrodes en ITO permettent d'appliquer une tension électrique sur une surface de 5 mm $\times$ 5 mm. Ces cellules ont été achetées chez *Instec*

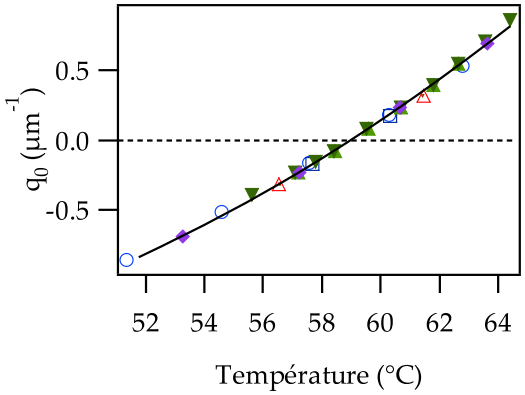


Figure 3.3 – Les températures ont été parfois légèrement décalées de sorte que la torsion s'annule systématiquement à 59°C.

L'ajustement des paramètres a et b conduit à

$$a = 0,1365 \pm 0,001 \ \mu\text{m}^{-1}\ \text{K}^{-1} \text{ et } b = 0,0028 \pm 0,0003 \ \mu\text{m}^{-1}\ \text{K}^{-2}$$

3.2 Constantes élastiques

Nous avons utilisé trois méthodes pour mesurer les constantes élastiques. Elles ont toutes nécessité d'utiliser un champ électrique. Elles donnent en réalité accès au rapport des constantes élastiques sur $\varepsilon_0\varepsilon_a$ où $\varepsilon_a = \varepsilon_{/\!/} - \varepsilon_\perp$ est l'anisotropie diélectrique.

3.2.1 Transition de Fréedérickz dans une cellule planaire parallèle

Cette méthode consiste à mesurer la capacité de la cellule en fonction de la valeur efficace de la tension alternative appliquée entre les électrodes. Au dessus de la tension seuil de la transition de Fréedérickz, qui vaut $\pi\sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}$, le directeur se redresse et la capacité de la cellule augmente, cf. figure 3.4. Les mesures sont faites dans le régime diélectrique, à une fréquence de 10 kHz. Lorsque $q_0 = 0$, la totalité de la courbe peut être calculée numériquement en fonction du rapport K_3/K_1. On peut ainsi déterminer la valeur de K_3/K_1 qui donne le meilleur ajustement [Mor86].

La modélisation utilisée ne tient pas compte de la flexo-électricité.

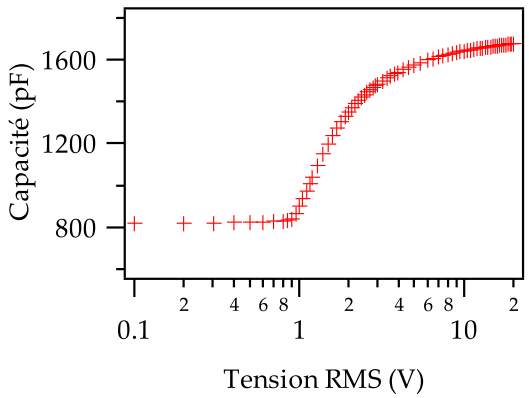


Figure 3.4 – Transition de Fréedérickz en cellule planaire de 10 μm.

Cette méthode n'est donc strictement correcte que si les coefficients flexo-électriques sont très petits [Broo3]. Notons cependant dès maintenant que

1. K_1 est déterminé d'après la valeur du seuil de la transition de Fréedérickz qui ne dépend pas de la flexo-électricité.
2. la mesure trouvée pour K_3 est compatible avec la valeur obtenue par une autre méthode (présentée au paragraphe 3.2.3), suggérant que les effets flexo-électriques sont ici négligeables.

Les valeurs obtenues sont

$$\frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,076 \pm 0,006 \text{ V}^2$$
$$\frac{K_3}{K_1} = 1,7 \pm 0,1$$

3.2.2 Transition de Fréedérickz dans une cellule planaire torsadée

Cette méthode permet de mesurer K_2. Elle consiste à déterminer par une mesure capacitive comment varie le seuil de Fréedérickz d'une cellule planaire torsadée d'un quart de tour en fonction de la température et donc de q_0, cf. figure 3.5. Le carré de la tension seuil efficace en régime diélectrique vaut [Ray86]

$$V_s^2 = \pi^2 \frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \left(1 + \frac{1}{4}\frac{K_3}{K_1} - \frac{1}{2}\frac{K_2}{K_1}\left(1 + \frac{q_0 d}{\pi/2}\right)\right) \tag{3.2}$$

Il est clair que la dépendance de V_s^2 par rapport à la température provient essentiellement de la variation de q_0, les rapports des constantes

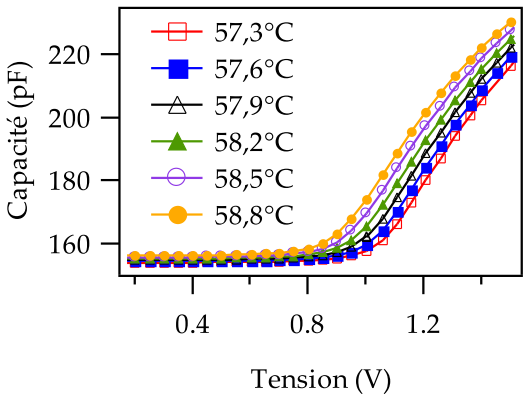


Figure 3.5 – Transition de Fréedérickz en cellule torsadée, épaisseur $6,8\ \mu$m.

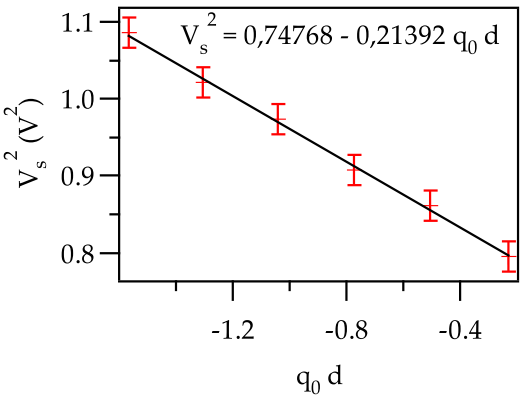


Figure 3.6 – Variation de la tension seuil avec la torsion spontanée.

élastiques ne pouvant varier de façon significative lorsqu'on baisse la température de 1°C en dessous de la température d'inversion. En supposant donc que les rapport des constantes élastiques restent constants, nous en déduisons que

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q_0 d} V_s^2 \approx -\pi \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \tag{3.3}$$

La mesure donne $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q_0 d} V_s^2 = -0,214 \pm 0,005\ \mathrm{V}^2$ pour $d = 6,8\ \mu$m, cf. figure 3.6, d'où l'on tire

$$\frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,068 \pm 0,002\ \mathrm{V}^2$$

3.2.3 Transition homéotrope-TIC

Lorsque le pas cholestérique est petit devant l'épaisseur de la cellule, l'état homéotrope uniformément déroulé — état nématique — n'est pas stable sans un champ électrique suffisant. Si l'on diminue la tension appliquée, l'expérience montre qu'il existe un seuil de stabilité en dessous duquel des structures complexes — des doigts — nucléent et grandissent lentement jusqu'à remplir toute la cellule. L'état nématique est métastable. Si l'on continue à diminuer la tension, l'état nématique devient instable et se torsade en basculant uniformément dans un état invariant par translation dans le plan des lames (TIC, Translationally Invariant Cholesteric). Le TIC se module ensuite pour redonner des doigts qui sont plus stables [Oswoo].

La limite spinodale (ou limite de stabilité absolue) du nématique homéotrope est atteinte pour une tension V_0 telle que

$$V_0^2 = \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \frac{K_2}{K_3} (q_0 d)^2 - \pi^2 \frac{K_3}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \tag{3.4}$$

En dessous de cette tension, le nématique homéotrope se transforme spontanément en TIC, ce qui est facilement observable au microscope entre polariseurs croisés. On peut donc accéder à K_2 et K_3 en mesurant V_0^2 en fonction de T.

Plus précisément, nous avons noté que lorsqu'on approche de la limite spinodale V_0, les doigts deviennent de plus en plus larges et forment un front de croissance qui se propage de plus en plus vite. Cette croissance par front montre que l'état nématique est métastable. En revanche, pour des tensions inférieures au seuil V_0, le directeur bascule spontanément et de façon homogène dans la zone observée, avant de se moduler en une structure en doigts périodiques. Dans ce cas, on sait que l'état nématique est devenu instable. Pour que le passage d'un régime de croissance à l'autre soit le plus net possible, il faut éviter au maximum les inhomogénéités de température et d'épaisseur.

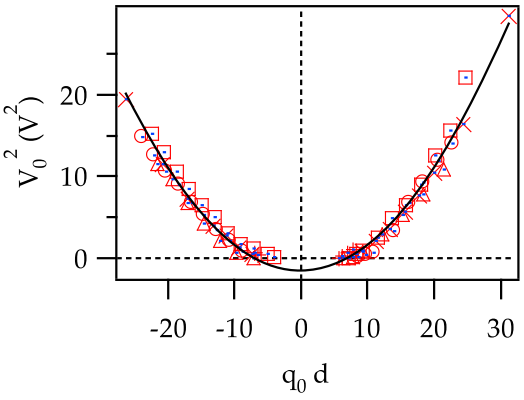


Figure 3.7 – Mesures du seuil d'instabilité homéotrope-TIC sur des cellules de 10 à 75 μm.

Nos mesures de la tension critique v_0 en fonction de la torsion sont montrées dans la figure 3.7. Nous voyons que quand le pas cholestérique est suffisamment grand devant l'épaisseur de la cellule, l'état déroulé est stable, même à champ électrique nul. Cela correspond à la partie négative de la parabole, pour laquelle il n'y a pas de données. La valeur de K_3, qui est tirée de l'ordonnée à l'origine de cette courbe est donc extrapolée.

Par cette méthode, on obtient $V_0^2 = a + b(q_0 d)^2$

$$\text{avec } a = -1,5 \pm 0,2 \text{ V}^2 \text{ et } b = 0,0312 \pm 0,0006 \text{ V}^2$$

On en déduit

$$\frac{K_3}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,15 \pm 0,02 \text{ V}^2 \text{ et } \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,068 \pm 0,011 \text{ V}^2$$

3.3 Constantes diélectriques

Pour déterminer de façon absolue les constantes élastiques, il faut connaître les constantes diélectriques $\varepsilon_{/\!/}$ et $\varepsilon_\perp$. On verra plus tard que cela sera nécessaire pour estimer le coefficient Lehmann. Cependant, la connaissance de la valeur de ε_a n'a pas d'influence pour conclure sur le fait que le coefficient Lehmann s'annule ou pas à la température d'inversion. En effet, c'est toujours le rapport des constantes élastiques qui intervient, donc les ε_a se simplifient.

Pour mesurer $\varepsilon_{/\!/}$ et $\varepsilon_\perp$, nous avons comparé la capacité des cellules planaires ou homéotropes avec celle des mêmes cellules vides ($C = \varepsilon \frac{S}{d}$). On peut aussi extrapoler la capacité des cellules planaires à haute tension par rapport au seuil de Fréedérickz. Dans ce cas, on obtient $\varepsilon_{/\!/}$ à partir des mêmes courbes que celles utilisées pour la mesure des constantes élastiques (1ère et 2ème méthodes, figures 3.4 et 3.5).

La capacité des cellules vides épaisses est très basse ($\sim$ 13 pF). La capacité des fils étant de l'ordre du pF, il convient d'utiliser plutôt des cellules fines (5 μm, 50 pF) pour limiter les erreurs.

On mesure en moyenne

$$\varepsilon_\perp = 4,5 \pm 0,2,\ \varepsilon_a = 4,8 \pm 0,3 \text{ et } \varepsilon_{/\!/} = 9,4 \pm 0,5\ .$$

3.4 Indices optiques

Les méthodes envisagées pour tester l'effet Lehmann mettent en œuvre des mesures optiques. Nous avons donc besoin de connaître les indices de réfraction du mélange à la température de compensation.

3.4.1 Mesure de la biréfringence

Nous avons construit des cellules en coin de 0 à 20, 25 ou 30 μm, traitées en ancrage planaire parallèle. Le profil d'épaisseur des cellules vides a été calibré en repérant grâce à un macroscope la position des franges d'égales épaisseur en réflexion. Nous avons ensuite mesuré le long du

gradient d'épaisseur l'intensité I transmise entre polariseurs croisés à travers les cellules remplies avec le mélange. L'ordre d'interférence variant avec l'épaisseur de cristal liquide traversé, nous avons :

$$I = \frac{I_0}{2}\left[1 - \cos\left(kd(n_e - n_o)\right)\right] \tag{3.5}$$

L'intensité est mesurée à l'aide d'une caméra CCD. Un filtre interférentiel permet de sélectionner la longueur d'onde, 632 nm. Une autre méthode a consisté à utiliser un laser He-Ne et une photodiode, en déplaçant l'échantillon dans le trajet du faisceau entre polariseurs croisés, cf. figure 3.8.

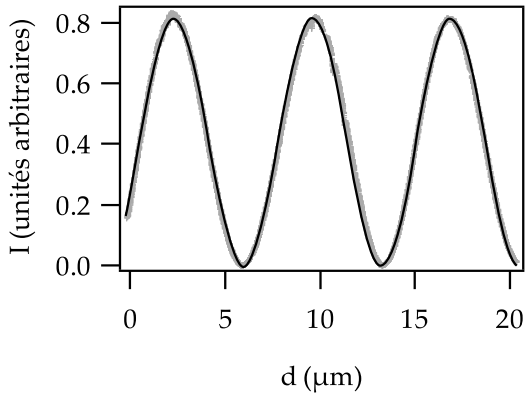


Figure 3.8 – Variation de l'intensité lumineuse entre polariseurs croisés en fonction de l'épaisseur et ajustement avec une loi en cosinus.

Les données sont ajustées par une courbe du type $I = a + b\cos(cd + f)$. Le meilleur ajustement donne $c = 0,89 \pm 0,02$ rad μm^{-1} . On en déduit que

$$\Delta n = n_e - n_o = 0,090 \pm 0,002$$

3.4.2 Mesure des indices

Le déphasage entre les composantes ordinaire et extraordinaire du champ électrique dû à la traversée d'une cellule homéotrope éclairée en incidence oblique s'exprime comme

$$\psi = kn_o d\left(\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_o^2}}\right) \tag{3.6}$$

où i est l'angle d'incidence. Nous avons mesuré ce déphasage pour différentes épaisseurs en utilisant la méthode de l'analyseur tournant décrite au paragraphe 5.1.1, cf. figure 3.9. L'angle d'incidence est le même dans toutes les expériences et vaut 15°10′. La source de lumière est un laser He-Ne.

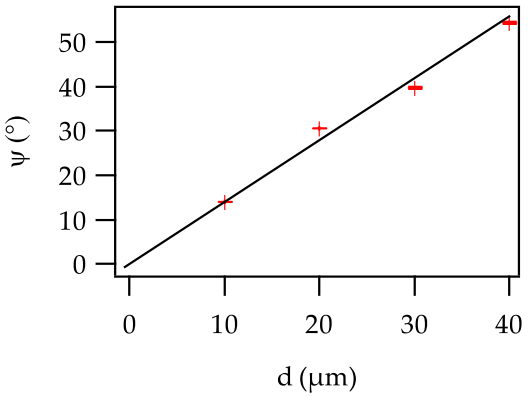


Figure 3.9 – Variation du déphasage entre les ondes ordinaires et extraordinaires après la traversée de la cellule.

La régression linéaire donne $\frac{d}{\psi} = 42 \pm 1$ μm rad^{-1} . On en déduit, en utilisant la valeur de la biréfringence Δn trouvée au paragraphe précédent, que

$$n_o = 1,55 \pm 0,01 \text{ et } n_e = 1,64 \pm 0,01$$

3.5 Viscosité rotationnelle

La viscosité rotationnelle γ_1 détermine le temps de réponse du directeur à une sollicitation mécanique ou électrique. La méthode utilisée pour la mesurer consiste à observer la relaxation du champ de directeurs initialement distordu par un champ électrique dans une cellule planaire, après avoir supprimé brutalement le champ électrique. L'intensité du laser He-Ne transmise entre polariseurs croisés à 45° des lignes neutres de l'échantillon est mesurée par une photodiode et enregistrée en fonction du temps par un oscilloscope numérique (*Agilent*). Les cellules utilisées ont une épaisseur de 20 ou 30 μm.

La relaxation du directeur *à la température d'inversion* à partir d'un état complètement redressé est résolue numériquement en fonction du rapport des constantes élastiques K_3/K_1 et du temps caractéristique $\tau =$

$\frac{\gamma_1 d^2}{K_1 \pi^2}$. À partir de là et connaissant la biréfringence Δn, on peut calculer l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés. Son ajustement aux données expérimentales en fonction du temps est réalisé sur *Igor* en fixant le rapport K_3/K_1 et permet de déduire τ, cf. figure 3.10.

Notons que l'oscilloscope permet une acquisition à haute fréquence d'échantillonnage, ce qui évite de devoir utiliser des échantillons épais, où la relaxation est certes plus lente puisque $\tau \propto d^2$, mais où le repérage de l'état déroulé est loin d'être évident, comme nous le verrons au paragraphe 5.2.1.

On obtient en moyenne

$$\gamma_1 = 0,075 \pm 0,009 \text{ Pa s}$$

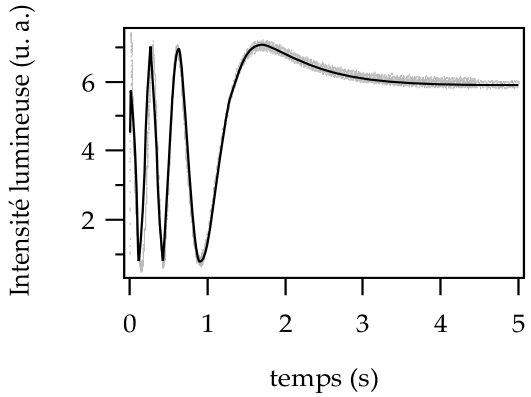


Figure 3.10 – Variation de l'intensité transmise entre polariseurs croisés à 45° de la direction d'ancrage en fonction du temps, au cours de la relaxation vers l'état planaire et ajustement par la courbe calculée numériquement. Épaisseur 20 μm.

3.6 Conductivité électrique

A cause des dégradations chimiques et des pollutions par les bords, la force ionique de la solution augmente au cours du temps. La conductivité augmente donc également. Cependant, on constate que le rapport des conductivités $\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}}$ est quasiment constant. L'impédance de la solution est mesurée en fonction de la fréquence. En dessous de la fréquence de relaxation des charges $\frac{\sigma}{2\pi\varepsilon}$, le cristal liquide se comporte comme un conducteur. Au-dessus, il est isolant.

En dessous du seuil de Fréedérickz, dans une cellule planaire, la fréquence de relaxation des charges mesurée est $\frac{\sigma_{/\!/}}{2\pi\varepsilon_{/\!/}}$ tandis qu'au-dessus du seuil à fort champ électrique (20 V), on mesure $\frac{\sigma_{\perp}}{2\pi\varepsilon_{\perp}}$. Le rapport des deux, $\frac{\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}}{\varepsilon_{/\!/}/\varepsilon_{\perp}}$, est quasiment indépendant de la force ionique. L'impédance est modélisée par une résistance R en parallèle avec une capacité C. La fréquence de relaxation des charges vaut $\frac{1}{2\pi RC}$. Pour tenir compte de l'impédance finie à haute fréquence, le modèle comporte également une résistance en série attribuable à la couche d'ITO. Enfin, pour tenir compte de l'écrantage des électrodes par les charges libres à très basse fréquence, le modèle comporte en plus une impédance en série constituée d'une grande capacité C' en parallèle avec une petite résistance R' [Bau99]. L'impédance totale s'exprime comme

$$\begin{aligned} Z &= R_{ITO} + \frac{R}{1+(2\pi RCf)^2} + \frac{R'}{1+(2\pi R'C'f)^2} - i\left(\frac{R(2\pi RCf)}{1+(2\pi RCf)^2} + \frac{R'(2\pi R'C'f)}{1+(2\pi R'C'f)^2}\right) \\ &= R_{ITO} + \frac{R}{1+(f/f_0)^2} + \frac{R'}{1+(f/f_1)^2} - i\left(\frac{R\, f/f_0}{1+(f/f_0)^2} + \frac{R'\, f/f_1)}{1+(f/f_1)^2}\right) \end{aligned} \tag{3.7}$$

où $f_0 = \frac{1}{2\pi RC}$ est la fréquence de relaxation des charges et $f_1 = \frac{1}{2\pi R'C'} \ll f_0$.

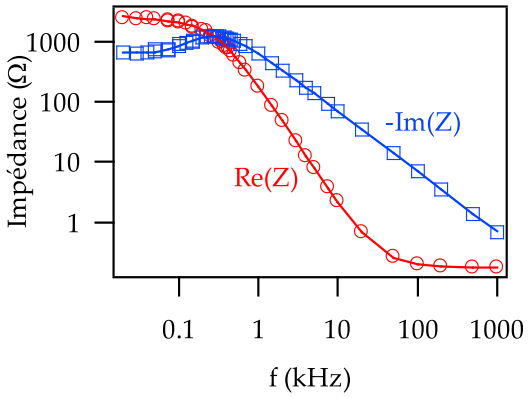


Figure 3.11 – Parties réelle et imaginaire de l'impédance de la cellule planaire (0,5 V) en fonction de la fréquence. $T = T_i$, $d = 5$ μm. La fréquence de relaxation des charges vaut ici $f_0 = 291$ Hz.

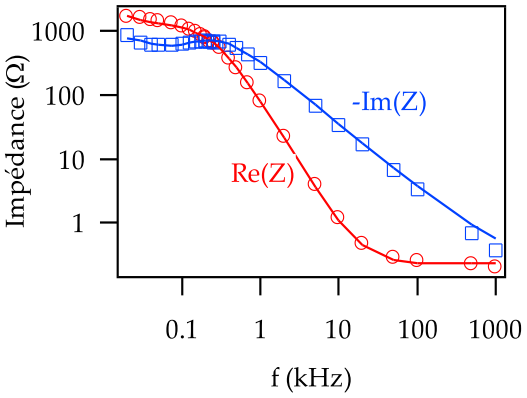


Figure 3.12 – Parties réelle et imaginaire de l'impédance dans l'état homéotrope (20 V) en fonction de la fréquence. $T = T_i$, $d = 5$ μm. On trouve $f_0 = 261$ Hz.

Les modules des parties réelle et imaginaire de l'impédance ont été ajustés simultanément par la formule de l'impédance déduite du modèle précédent, équation (3.7). L'ajustement simultané consiste à minimiser la somme des écarts quadratiques entre les mesures des parties réelles et imaginaires et les courbes calculées en fonction des paramètres R_{ITO}, R, f_0, R' et f_1.

Le rapport des fréquences de relaxation des charges en géométries homéotrope et planaire a été mesuré sur plusieurs cellules, cf. figures 3.11 et 3.12. Nous avons trouvé

$$\frac{\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}}{\varepsilon_{/\!/}/\varepsilon_{\perp}} = 0,86 \pm 0,03$$

Chapitre 4

Effet Lehmann électrique ou flexo-électricité ?

Un préjugé, c'est une vérité qu'on affirme trop. Il y a des vérités partout, mais il ne faut pas trop y croire, ni surtout y tenir.

J. Renard, Journal

Ce chapitre est consacré à l'expérience de Padmini et Madhusudana visant à mesurer l'analogue électrique de l'effet Lehmann et sa dépendance avec la torsion spontanée. Après l'avoir décrite, nous comparerons les différentes interprétations possibles des observations et nous conclurons quant à leurs vraisemblances respectives. Le détail des calculs optiques est donné en annexe.

Le travail présenté dans ce chapitre a donné lieu à une publication [Deq07a].

4.1 Expérience de Padmini et Madhusudana

4.1.1 Principe et dispositif expérimental

Padmini et Madhusudana [Pad93] ont étudié l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés à travers une cellule traitée en ancrage planaire parallèle, remplie avec un cholestérique compensé [1] et soumise à

1. Il s'agit d'un mélange de 35,6% de 4-(4-n-pentylphényl)benzoate de 2-cyano-4-heptylphényle, 6,5% de 7*CB* et 57,9% de *CC* en concentration molaire.

un champ électrique alternatif à basse fréquence. Si l'on exclut tout couplage linéaire tel que l'effet Lehmann, l'excitation du directeur est due au couple diélectrique, quadratique en champ électrique, et à la fréquence double de celle de la tension appliquée. Seul un effet linéaire ou d'ordre impair peut donc engendrer des oscillations du directeur et un signal optique à la fréquence d'excitation — sauf dans le cas particulier des oscillations paramétriques qui ne peuvent se développer ici, le régime étant sur-amorti. Le but de l'expérience de Padmini et Madhusudana est de mettre en évidence l'effet Lehmann électrique par l'observation de l'harmonique 1 et de mesurer l'amplitude du signal au voisinage de la température de compensation du cholestérique pour tester la théorie proposée par Pleiner et Brand.

Dans leur expérience, un laser He-Ne est utilisé comme source lumineuse. Le polariseur fait un angle de $\pi/8$ avec la direction d'ancrage prise suivant l'axe x. La lumière est reçue sur une photodiode. Une détection synchrone permet d'analyser la réponse à la fréquence du champ électrique imposé — harmonique 1 — ou à la fréquence double — harmonique 2. Enfin, leur étude est faite de part et d'autre de la température d'inversion et dans des cellules très fines, d'épaisseur de l'ordre de 3 μm.

4.1.2 Résultats de Padmini et Madhusudana

Les principaux résultats expérimentaux obtenus par ces deux auteurs se résument de la façon suivante :

1. Pour une tension inférieure au seuil de Fréedérickz, aucun signal n'est perceptible.
2. Au-dessus du seuil de Fréedérickz, l'harmonique 1 est en quadrature par rapport à l'excitation et décroît comme l'inverse de la fréquence.
3. Au-dessus du seuil de Fréedérickz, l'amplitude de l'harmonique 1 est proportionnelle à la torsion spontanée du cholestérique, et s'annule donc à la température d'inversion.

Padmini et Madhusudana ont interprété ces observations en termes d'effet Lehmann électrique, en supposant que le coefficient de couplage ν_E existait et était proportionnel à la torsion spontanée. D'après eux, un couple Lehmann s'exerce donc sur le directeur, qui de ce fait sort, sous l'effet du champ électrique, alternativement de part et d'autre du plan vertical xz imposé par l'ancrage ($\varphi \neq 0$). D'après ces auteurs, cet effet serait aussi présent en dessous du seuil mais ne serait pas mesurable à

cause de la rotation adiabatique du plan de polarisation de la lumière [2]. En revanche, ils proposent qu'au dessus du seuil de Fréedérickz, la polarisation ne tourne plus de façon adiabatique à cause de la diminution de la biréfringence de l'échantillon provoquée par l'inclinaison du directeur dans la direction verticale. Cela leur permet d'expliquer qualitativement l'apparition d'un signal mesurable à la fréquence du champ électrique.

Cette expérience ayant été utilisée comme argument en faveur d'un effet Lehmann où le coefficient de couplage ν_E serait proportionnel à la torsion spontanée, il nous a paru essentiel de refaire des mesures similaires dans notre mélange pour vérifier ce point.

4.1.3 Mesures dans notre mélange

Les mesures que nous avons refaites avec le mélange $8OCB/CC$ sont globalement concordantes avec celles de Padmini et Madhusudana. Notons que nous avons utilisé un laser He-Ne et une détection synchrone *Stanford Research Systems SR*850.

Nos mesures ont été faites sur des cellules d'épaisseur 5 μm. Dans les expériences correspondant aux figures 4.1 (a), (c) et (d), la température est de $55,6°C$ et correspond à une torsion spontanée de $0,27$ rad μm^{-1}, donc à un pas $p = 23$ μm $\sim 5d$. L'intensité a été normalisée de sorte que l'intensité moyenne en dessous du seuil vaille 1, cf. figure 4.1 (c). L'ordre de grandeur de l'amplitude de l'harmonique 1 détectée par la photodiode est de 100 μV alors que celle de la composante continue en dessous du seuil est de l'ordre de 100 mV. Le seuil de Fréedérickz a été déterminé d'après la courbe de la figure 4.1 (c). Il vaut $0,89$ V. Une mesure de la capacité en fonction de la tension confirme cette valeur.

La figure 4.1 (b) montre clairement que, quand on change la température, le signal mesuré à la fréquence du champ à une tension fixe de $1,3$ V s'annule et change de signe au point de compensation.

Les variations de la phase et de l'amplitude de l'harmonique 1 avec la fréquence, représentées figure 4.1 (d), sont aussi les mêmes que celles observées par Padmini et Madhusudana : phase voisine de $\pi/2$ et décroissance de l'amplitude suivant une loi en $1/f$ à suffisamment haute fréquence ($f > 30$ Hz). A basse fréquence, on constate en plus que l'amplitude sature puis chute. Deux phénomènes interviennent dans cette limite :

2. Dans la limite d'une forte biréfringence et d'une faible torsion à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière ($\Delta n \gg q\lambda$), la direction de polarisation de l'onde suit l'orientation du directeur.

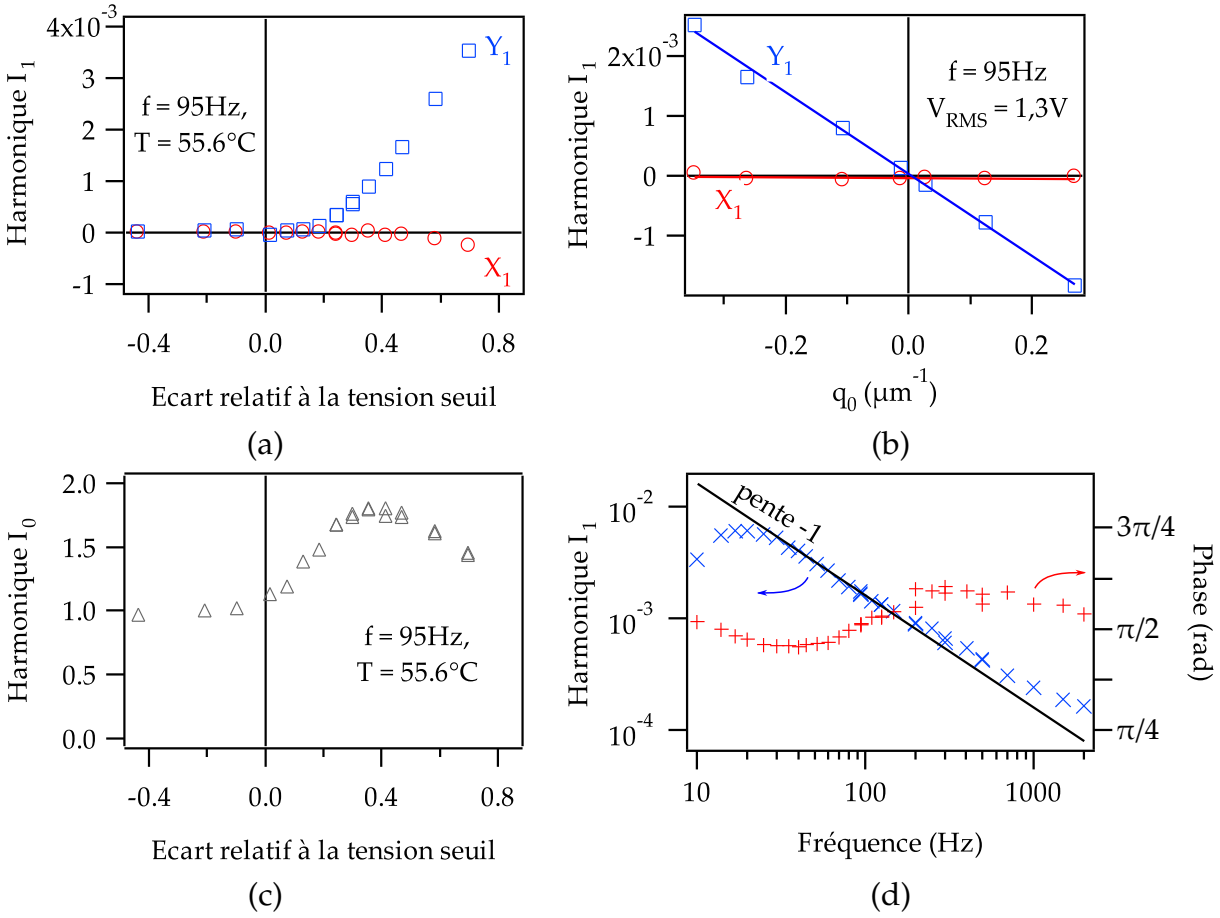


Figure 4.1 – Dans ces figures, X_1 et Y_1 représentent respectivement les composantes de l'harmonique 1 en phase et en quadrature avec l'excitation. (a) Harmonique 1 de l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés en fonction de l'écart au seuil. Le signal est essentiellement en quadrature et augmente à partir du seuil de Fréedérickz avec une tangente horizontale. (b) Dépendance de l'harmonique 1 avec la torsion spontanée. Le signal s'annule à la température de compensation aux incertitudes expérimentales près. (c) Harmonique 0 de l'intensité lumineuse en fonction de l'écart relatif à la tension seuil. Le seuil est déterminé d'après cette courbe. (d) Comportement en fréquence de l'harmonique 1. Son amplitude décroît essentiellement en $1/f$ et sa phase reste proche de $\pi/2$.

– La période d'excitation devient supérieure au temps de réponse du directeur $\tau = \frac{\gamma d^2}{K\pi^2}$. Le champ de directeurs est donc à chaque instant proche de l'équilibre, si bien que l'amplitude de la réponse ne doit

dépendre que de celle du champ électrique, devenant indépendante de la fréquence. C'est *grosso modo* ce qui est observé entre 20 et 50 Hz, cf. figure 4.1 (d).
– À très basse fréquence, l'écrantage des électrodes par les ions augmente le seuil de Fréedérickz. Comme nos mesures sont faites à tension fixée, l'écrantage diminue l'écart à la tension seuil et l'amplitude de l'harmonique 1 diminue, comme on le voit en dessous de 20 Hz, cf. figure 4.1 (d).

Enfin, la figure 4.1 (a) montre que la composante Y_1 de l'harmonique 1 n'est pas une fonction linéaire de $\frac{V-V_S}{V_S}$ au voisinage du seuil, mais varie plutôt suivant une loi puissance avec un exposant compris entre 2 et 3.

4.2 Confrontation aux différentes hypothèses

4.2.1 Effet Lehmann proportionnel à la torsion spontanée

Le but de cette partie est de mettre en évidence l'insuffisance de l'explication proposée par Padmini et Madhusudana. On peut d'ores et déjà noter que dans tous les calculs qui suivent, l'équation de Maxwell en régime quasi-stationnaire $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0}$ et l'invariance par translation dans le plan des lames imposent que $\vec{E} = E\,\vec{e}_z$.

Calculons maintenant la réponse du directeur en dessous du seuil de Fréedérickz, donc quand $\theta = 0$, dans l'hypothèse où l'effet Lehmann se manifeste et en supposant que ν_E soit proportionnel à q_0. L'équation d'équilibre des couples pour l'harmonique 1 de φ, noté φ_1, s'écrit en posant $\nu_E = \nu_0 q_0$:

$$\gamma_1\ \varphi_{1,t} = K_2\ \varphi_{1,zz} - \nu_0 q_0\ E\ \cos\omega t \tag{4.1}$$

ce qui donne en notation complexe :

$$i\gamma_1\ \omega\ \underline{\varphi}_1 = K_2\ \underline{\varphi}_{1,zz} - \nu_0 q_0\ \underline{E} \tag{4.2}$$

La solution de cette équation est

$$\underline{\varphi}_1 = i\frac{\nu_0 q_0\ \underline{E}}{\gamma_1\ \omega} + C_1\ e^{\kappa z} + C_2\ e^{-\kappa z} \tag{4.3}$$

où $\kappa^2 = \frac{i\gamma_1\omega}{K_2}$ et C_1 et C_2 sont deux constantes d'intégration complexes à choisir telles que $\underline{\varphi}_1$ s'annule aux parois.

Au-dessus du seuil, on peut développer la solution en puissances de l'écart au seuil. Limitons nous à l'ordre 1. Les composantes statiques de θ

et φ sont les mêmes qu'en l'absence d'effet Lehmann [3]. L'équation vérifiée par l'harmonique 1 de φ est

$$\gamma_1\ \varphi_{1,t} = \left(K_2 + (K_3 - K_2)\ \theta_0^2\right)\ \varphi_{1,zz} - (2K_2 - K_3)\ \varphi_{1,z}\ \theta_0\ \theta_{0,z} - \nu_0 q_0\ E \tag{4.4}$$

où θ_0 est la composante statique de θ. En notation complexe et en remplaçant θ_0 par son expression, $\theta_0 = A\ \sin\frac{\pi z}{d}$, cette équation devient

$$\begin{aligned} i\gamma_1\ \omega\ \underline{\varphi}_1 \ &= \ K_2\ \underline{\varphi}_{1,zz} - \nu_0 q_0\ \underline{E} - (2K_2 - K_3)\ \frac{\pi}{d}\ A^2\ \sin\frac{2\pi z}{d}\ \underline{\varphi}_{1,z} + \\ &\quad (K_3 - K_2)\ A^2\ \sin^2\frac{\pi z}{d}\ \underline{\varphi}_{1,zz} \end{aligned} \tag{4.5}$$

où A représente l'inclinaison du directeur au centre de la cellule.

Cette équation se résout analytiquement à l'ordre 2 en A :

$$\begin{aligned} \underline{\varphi}_1 \ &= \ i\frac{\nu_0 q_0\ \underline{E}}{\gamma_1\ \omega} + C_1\ e^{\kappa z} + C_2\ e^{-\kappa z} + A^2\ \left[i\frac{\kappa^3}{4\gamma_1\ \omega}\ (K_3 - K_2)\times \right. \\ &\quad \left(z - d\ \frac{\sin\frac{2\pi z}{d}}{2\pi}\right)\left(C_1\ e^{\kappa z} - C_2\ e^{-\kappa z}\right) + \frac{\kappa^2\ (3K_2 - K_3)}{8\gamma_1\ \omega\ (\pi^2 + \kappa^2 d^2)}\times \\ &\quad \left(i\pi\ \kappa d\left(C_1\ e^{\kappa z} - C_2\ e^{-\kappa z}\right)\ \sin\frac{2\pi z}{d} + \right. \\ &\quad \left. \left. i\kappa^2 d^2\left(C_1\ e^{\kappa z} + C_2\ e^{-\kappa z}\right)\ \cos\frac{2\pi z}{d}\right) + C_3\ e^{\kappa z} + C_4\ e^{-\kappa z}\right] \end{aligned} \tag{4.6}$$

Après remplacement des constantes qui satisfont aux conditions aux limites en $z = 0$ et $z = d$, on obtient

$$\begin{aligned} \underline{\varphi}_1 \ &= \ i\frac{\nu_0 q_0\ \underline{E}}{\gamma_1\ \omega}\left(1 - \frac{\mathrm{ch}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right)}{\mathrm{ch}\left(\kappa\frac{d}{2}\right)}\right) + \frac{A^2\ \nu_0 q_0\ \underline{E}\ \kappa^3 d}{8\gamma_1^2\ \omega^2\ \mathrm{ch}\left(\frac{\kappa d}{2}\right)}\left[\frac{2(K_3 - 3K_2)}{\pi^2 + \kappa^2 d^2}\times \right. \\ &\quad \left\{\kappa d\ \sin\frac{\pi z}{d}\ \mathrm{ch}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right) + \pi\ \cos\frac{\pi z}{d}\ \mathrm{sh}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right)\right\}\ \sin\frac{\pi z}{d} + \\ &\quad (K_3 - K_2)\left\{\left(1 - \frac{2z}{d} + \frac{\sin\frac{2\pi z}{d}}{\pi}\right)\ \mathrm{sh}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right) - \right. \\ &\quad \left.\left. \mathrm{th}\frac{\kappa d}{2}\ \mathrm{ch}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right)\right\}\right] \end{aligned} \tag{4.7}$$

3. Cf. Annexe B à la fin de la thèse. La composante statique de θ variant comme la puissance 1/2 de l'écart au seuil, les calculs seront donc arrêtés à l'ordre 2 en θ_0.

Connaissant la structure du directeur en fonction de la tension, on peut ensuite en déduire l'intensité lumineuse transmise [4]. Ce calcul est fait numériquement avec *Mathematica*.

La figure 4.2 montre le résultat du calcul obtenu en prenant $\nu_0 = -1,4 \times 10^{-14}$ kg V^{-1} s^{-2}. Cette valeur a été choisie de sorte que la composante Y_1 coïncide avec la valeur expérimentale trouvée à 30% au-dessus du seuil en tension. D'après ce calcul, *le signal que l'on devrait mesurer en dessous du seuil n'est pas du tout négligeable par rapport à sa valeur au-dessus du seuil*. Ce calcul montre donc qu'un signal devrait aussi être détecté en dessous du seuil dès qu'une tension est appliquée, ce qui n'est pas le cas.

Selon Padmini et Madhusudana, le signal n'est pas visible en dessous du seuil à cause de la rotation adiabatique de la polarisation de la lumière. En revanche, selon ces auteurs, le critère de Mauguin n'est plus respecté au-dessus du seuil — car la biréfringence diminue — ce qui rend possible la détection des oscillations. Notre calcul contredit cette interprétation. Aucun changement significatif et aussi brutal de la sensibilité optique ne devrait se produire au seuil de la transition de Fréedérickz.

Le résultat de notre étude théorique est donc que le phénomène responsable de l'apparition d'un signal à la fréquence du champ au-dessus du seuil de Fréedérickz ne peut être un effet Lehmann proportionnel à q_0. D'autre part, notre étude montre que le phénomène mis en jeu ne provoque pas d'oscillations significatives du directeur en dessous du seuil de Fréedérickz.

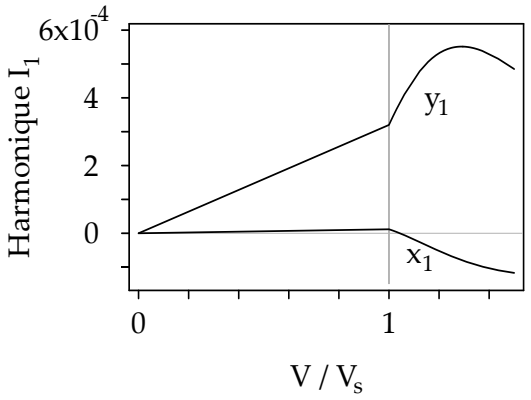


Figure 4.2 – Harmonique 1 calculée dans l'hypothèse d'un effet Lehmann proportionnel à q_0.

4. Cf. annexe 4.a.

4.2.2 Effet Lehmann proportionnel à la torsion réelle

Le calcul précédent montre qu'un effet Lehmann proportionnel à q_0 ne permet pas de rendre compte des observations. En particulier, il semble qu'en dessous du seuil, rien ne se passe. Or nous savons qu'au-dessus du seuil, de la torsion apparaît, proportionnelle à q_0, cf. Annexe B à la fin de la thèse. Pour cette raison, nous avons cherché si un effet Lehmann proportionnel à la torsion réelle $q = -\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})$, qui est nulle en dessous du seuil, permettrait de mieux expliquer nos mesures, le signal étant nul dans ce cas en dessous du seuil de Fréedérickz. Dans ce paragraphe, nous avons donc posé $\nu_E = \nu_q q$.

En dessous du seuil, θ et φ sont nuls. Au-dessus du seuil, l'équation d'équilibre des couples en θ est la même qu'en l'absence d'effet Lehmann et l'équation vérifiée par l'harmonique 1 de φ est, compte tenu de l'harmonique 0 donnée en annexe B :

$$\gamma_1 \ \varphi_{1,t} = K_2 \varphi_{1,zz} - q_0 \ \nu_q \ \frac{A^2}{2} \cos \ \frac{2\pi z}{d} E \cos \omega t \tag{4.8}$$

ou, en notations complexes,

$$i\gamma_1 \ \omega \ \underline{\varphi}_1 = K_2 \ \underline{\varphi}_{1,zz} - q_0 \ \nu_q \ \frac{A^2}{2} \ \underline{E} \ \cos \frac{2\pi z}{d} \tag{4.9}$$

Cette équation se résout directement :

$$\underline{\varphi}_1 = \frac{-A^2}{2i\gamma_1 \ \omega} \ q_0 \ \nu_q \ \underline{E} \ \frac{\kappa^2 d^2 \ \cos \frac{2\pi z}{d}}{4\pi^2 + \kappa^2 d^2} + C_1 \ e^{\kappa z} + C_2 \ e^{-\kappa z} \tag{4.10}$$

avec $\kappa^2 = i \frac{\gamma_1 \ \omega}{K_2}$.

En remplaçant les constantes d'intégration par leurs valeurs de sorte que $\underline{\varphi}_1 = 0$ sur les parois, on obtient finalement

$$\underline{\varphi}_1 = \frac{-A^2}{2i\gamma_1 \ \omega} \ q_0 \ \nu_q \ \underline{E} \ \frac{\kappa^2 d^2}{4\pi^2 + \kappa^2 d^2} \left(\cos \frac{2\pi z}{d} - \frac{\mathrm{ch}\left(\kappa(\frac{d}{2} - z)\right)}{\mathrm{ch}\left(\kappa \frac{d}{2}\right)} \right) \tag{4.11}$$

À partir de là, le calcul optique de l'harmonique 1 peut être fait en utilisant *Mathematica*, cf. annexe 4.a. Le résultat est présenté sur la figure 4.3. La valeur du coefficient Lehmann a été ajustée à $\nu_q = -9,3 \times 10^{-13}$ kg V^{-1} s^{-2} de sorte que Υ_1 coïncide à nouveau avec sa valeur expérimentale à 30% au-dessus du seuil. On remarquera que ν_q est deux

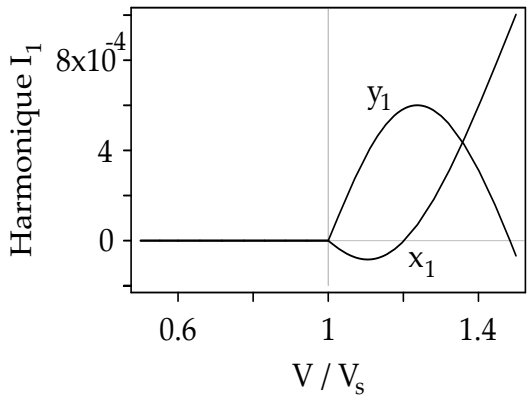


Figure 4.3 – Harmonique 1 calculée dans l'hypothèse où le coefficient Lehmann est proportionnel à la torsion réelle.

ordres de grandeurs plus grand que ν_0 calculé précédemment. Cela s'explique par le fait que la torsion réelle à 30% au-dessus du seuil est bien plus petite que la torsion spontanée : $|\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}| \ll q_0$.

Comme prévu, le signal calculé est nul en dessous du seuil. Ce modèle est donc en meilleur accord avec les observations expérimentales. Cependant, ni X_1 ni Y_1 ne s'accorde parfaitement aux courbes mesurées, y compris près du seuil, où les simplifications utilisées dans les calculs sont bien justifiées. En effet, ce calcul prévoit que X_1 et Y_1 croissent à partir du seuil avec une pente finie, cf. figure 4.3 alors que ces pentes sont nulles expérimentalement, cf. figure 4.1 (a). L'hypothèse d'un effet Lehmann proportionnel à la torsion réelle n'est donc pas satisfaisante.

4.2.3 Effet flexo-électrique

Tarasov et Kramer ont suggéré que la rotation des gouttes observée par Padmini et Madhusudana [Mad89] pouvait être expliquée sans invoquer l'effet Lehmann, mais en tenant compte de la flexo-électricité [Tar03c]. Par ailleurs, Brand et Pleiner ont rappelé [Bra97] que les effets flexo-électrique et Lehmann électrique, à supposer que ce dernier existe, devaient se manifester ensemble dans les mêmes circonstances. D'où l'idée de chercher si nos observations sont mieux décrites par un effet d'origine flexo-électrique.

La flexo-électricité se traduit par l'apparition d'une polarisation lorsque le directeur est courbé ou déformé en éventail, cf. section 2.5. Cette polarisation se couple au champ électrique. C'est un effet linéaire susceptible de provoquer une réponse à la fréquence du champ. Comme

la polarisation flexo-électrique est nulle en dessous du seuil car $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$ et $\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})$ sont nuls, le signal observé ne peut être non nul qu'au-dessus du seuil, en accord avec les observations.

La prise en compte de la flexo-électricité ajoute un terme dans l'équation des couples sur θ qui devient :

$$\begin{aligned} \gamma_1\, \theta_{,t} \;=\; & (K_1\, \cos^2\theta + K_3 \sin^2\theta)\; \theta_{,zz} + \\ & \frac{\sin 2\theta}{2}\; \Big(\varepsilon_0 \varepsilon_a\; E^2 + e_a\; E_{,z} + (K_3 - K_1)\; \theta_{,z}^2 + K_2\; \varphi_{,z}\; (\varphi_{,z} - 2\; q_0)\Big) + \\ & \frac{\sin 4\theta}{4}\; (K_2 - K_3)\; \varphi_{,z}^2 \end{aligned} \tag{4.12}$$

mais ne modifie pas l'équation en φ. On remarque que le terme flexo-électrique est proportionnel à $E_{,z}$, donc linéaire en champ. Ainsi, il entraîne bien a priori une réponse en θ à la fréquence du champ. La variation spatiale du champ électrique peut provenir de l'anisotropie de la conductivité. Dans le régime basse fréquence par rapport à la fréquence de relaxation des charges, le champ électrique est calculé grâce à l'équation $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ où $\vec{j}$ est la densité de courant électrique. Notons qu'au-dessus de la fréquence de relaxation des charges, il faut plutôt utiliser l'équation $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$, mais on peut démontrer que les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes.

Plaçons nous dans a première hypothèse. À partir de l'équation $j_{z,z} = \partial_z \left[(\sigma_\perp + \sigma_a\; n_z^2)\; E\right] = 0$, on déduit :

$$E = \frac{J}{\sigma_\perp + \sigma_a\; n_z^2} \tag{4.13}$$

où J est une constante d'intégration correspondant au courant électrique par unité de surface. En première approximation $n_z^2 = \theta^2 = A^2 \sin^2 \frac{\pi z}{d}$ est une fonction paire de $(z - \frac{d}{2})$, donc $E(z)$ est paire également et sa dérivée $E_{,z}$ est impaire. On en déduit que l'excitation de l'harmonique 1 en θ, noté θ_1, est impaire en z autour de $z = \frac{d}{2}$. Cela a pour conséquence importante que, dans le calcul optique, l'harmonique 1 de ψ est nulle par symétrie, cf. équations (4.14) et (4.15a). Autrement dit, les oscillations zénithales du directeur, bien qu'elles existent, ne sont pas détectables directement. Rappelons l'expression de l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés, que l'on démontre dans l'annexe 4.a :

$$\frac{I_A}{I_P} = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\psi}{2} + \sin \frac{\psi}{2} \left(\Re(\mathbb{f}) \sin \frac{\psi}{2} - \Im(\mathbb{f}) \cos \frac{\psi}{2} \right) \tag{4.14}$$

avec les notations

$$\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o) \ \mathrm{d}z \tag{4.15a}$$

$$\mathbb{f} = \int_0^d \underbrace{\varphi'(z)}_{1.} \underbrace{e^{ik \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o) \ \mathrm{d}z'}}_{2.} \ \mathrm{d}z \tag{4.15b}$$

Dans le calcul de l'intensité lumineuse, l'harmonique 1 provient donc uniquement de $\mathbb{f}$, cf. équations (4.14) et (4.15b). Or φ' étant proportionnel à la torsion spontanée q_0, le signal dû à la flexo-électricité doit également être proportionnel à q_0.

Dans la suite, on va développer θ_1 en série de Fourier spatiale. Dans la limite où θ reste petit, à savoir près du seuil, on peut ne garder que la première composante significative. θ_1 étant impair en z autour de $z = \frac{d}{2}$ on prendra $\theta_1 = a_1(t) \sin \frac{2\pi z}{d}$. Par ailleurs, le terme source de θ_1 varie comme $\cos \frac{\pi z}{d} \ \sin^2 \frac{\pi z}{d}$, qui peut être remplacé en première approximation par sa première harmonique spatiale, $\frac{16}{15\pi} \sin \frac{2\pi z}{d}$.

L'harmonique 0 en θ, notée θ_0, varie comme $\sqrt{\mu}$ où $\mu = \frac{V - V_{\text{seuil}}}{V_{\text{seuil}}}$ est l'écart relatif au seuil de Fréedérickz. D'après les équations (4.13) et (4.12), on en déduit que $E_{,z}$ varie comme μ et θ_1 comme $\mu^{3/2}$. De plus, à haute fréquence, θ_1 est en quadrature avec E et décroît comme ω^{-1}.

En ce qui concerne l'harmonique φ_1, elle est excitée proportionnellement à $(\theta_0\theta_1)_{,z}$, cf. Annexe B à la fin de la thèse. Elle varie donc comme μ^2. A haute fréquence, φ_1 est donc en quadrature avec θ_1, donc en phase ou en opposition de phase avec la tension et varie comme ω^{-2}. $\theta_0\theta_1$ étant impair en z autour de $z = \frac{d}{2}$, sa dérivée par rapport à z est paire autour de ce même point. On cherche donc φ_1 sous la forme $\varphi_1 = b_1(t) \sin \frac{\pi z}{d}$.

Qualitativement, on peut déjà déduire des remarques précédentes les principales caractéristiques du signal optique. Son harmonique 1 provient uniquement de l'harmonique 1 de $\mathbb{f}$ et contient principalement deux termes. En effet,

1. L'équation d'évolution de φ est couplée à celle de θ. Les oscillations de θ à la fréquence du champ génèrent donc des oscillations de φ à la même fréquence qui sont détectables optiquement par l'intermédiaire du terme noté 1. dans l'équation (4.15b). Cette première composante de l'harmonique 1 du signal optique varie comme μ^2, décroît comme ω^{-2} et est en phase avec l'excitation.
2. Le terme noté 2. dans l'équation (4.15b) fait intervenir n_{eff}, donc θ. Comme θ oscille à la fréquence de la tension appliquée, ce terme

contribue à l'harmonique 1. Le signal optique correspondant varie comme μ^3 mais décroît comme ω^{-1}. Il devient donc rapidement prépondérant devant le précédent lorsque la fréquence augmente. Il est de plus en quadrature avec l'excitation. C'est essentiellement ce terme qui est responsable du signal mesuré dans notre expérience.

Pour calculer l'intensité transmise, il reste à calculer les harmoniques pertinentes des angles θ et ϕ et du courant électrique J. Les équations vérifiées par les différentes harmoniques de θ, φ et J sont :

$$0 = a_0 \left\{ \frac{K_1\pi^2}{d^2} + \frac{(K_3-K_1)\pi^2}{2d^2}\, a_0^2 - q_0 d\, \frac{2\pi K_2}{d^2}\, b_0 + \varepsilon_0\varepsilon_a \left((3\frac{\Delta\sigma}{\sigma} - 1)a_0^2 - 1 \right) \frac{J_0^2}{\sigma^2} \right\} \tag{4.16a}$$

$$\gamma_1\, a_1'(t) = \left(\varepsilon_0\varepsilon_a\, \frac{J_0^2}{\sigma^2} - \frac{4\pi^2\, K_1}{d^2} \right) a_1(t) - \frac{32}{15}\, \frac{e_a}{d}\, \frac{\Delta\sigma\, J_1(t)}{\sigma^2}\, a_0^3 \tag{4.16b}$$

$$0 = 2\pi \left(2K_2 + (K_3 - K_2)\, a_0^2 \right) - K_2\, a_0^2\, q_0 d \left(1 + \frac{a_0^2}{6} \right) b_0 \tag{4.16c}$$

$$\gamma_1\, b_1'(t) = -\frac{K_2\, \pi^2}{d^2}\, b_1(t) - \pi\, q_0 d\, \frac{K_2}{d^2}\, a_0\, a_1(t) \tag{4.16d}$$

où a_0 et b_0 sont respectivement les harmoniques 0 de θ et φ, tandis que J_1 est l'harmonique 1 de J et J_0^2 l'harmonique 0 de J^2. Pour calculer J, on utilise le fait que $V = -\int_0^d E\, \mathrm{d}z$. On trouve que $\frac{J(t)}{\sigma} = -\frac{V(t)}{d}\left(1 + \frac{\Delta\sigma}{2\sigma}a_0^2\right)$. En remplaçant dans le système d'équations précédent, on en déduit les solutions suivantes :

$$a_0 = \pm 2 \sqrt{\frac{\mu\, K_1}{K_3 - K_2 \left(\frac{q_0 d}{\pi}\right)^2 + K_1\, \frac{\Delta\sigma}{\sigma}}} \text{ ou } a_0 = 0 \tag{4.17a}$$

$$a_1(t) = \frac{64 e_a\, V_{\text{seuil}}}{15\gamma_1\, d^2\, \left(35\omega_1^2 + 4\omega^2\right)}\, \frac{\Delta\sigma}{\sigma}\, (-7\omega_1\, \cos\omega t + 2\omega\, \sin\omega t)\, a_0^3 \tag{4.17b}$$

$$b_0 = \frac{q_0 d}{4\pi}\, a_0^2 \tag{4.17c}$$

$$b_1(t) = \frac{\omega_2}{\omega_2^2 + \omega^2}\, \left(a_1'(t) - \omega_2\, a_1(t) \right) \frac{q_0 d}{\pi}\, a_0 \tag{4.17d}$$

avec $\omega_1 = \frac{\pi^2\, K_1}{\gamma_1\, d^2}$, $\omega_2 = \frac{\pi^2\, K_2}{\gamma_1\, d^2}$, $V_{\text{seuil}} = \pi \sqrt{\frac{2K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}$ et $\mu = \frac{V - V_{\text{seuil}}}{V_{\text{seuil}}}$.

On peut maintenant calculer numériquement l'intensité lumineuse transmise. On choisit $e_a = 9 \times 10^{-12}$ C m^{-1} pour que Y_1 coïncide avec la valeur expérimentale mesurée à 30% au-dessus du seuil. Notons que cette valeur est compatible avec l'ordre de grandeur des coefficients flexo-électriques mesurés dans d'autres cristaux liquides [Mur93]. L'harmonique 1 calculée dans l'hypothèse d'un effet dû à la flexo-électricité est représenté sur la fig. 4.4. L'accord avec l'expérience est particulièrement bon, ce qui montre déjà que la flexo-électricité est en grande partie responsable du signal observé expérimentalement. Il pourrait cependant exister un peu d'effet Lehmann qui serait « noyé » dans l'effet flexo-électrique. Pour le savoir, nous avons réalisé une autre expérience décrite dans la section suivante.

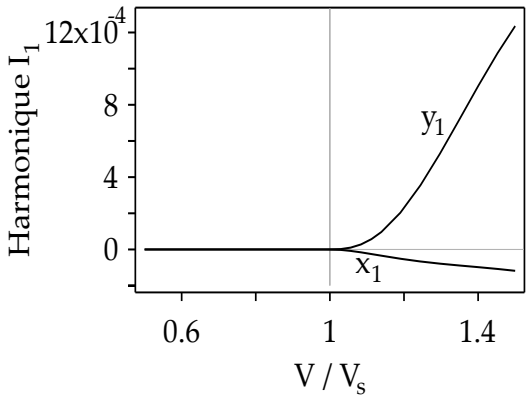


Figure 4.4 – Harmonique 1 calculée dans l'hypothèse d'un effet d'origine flexo-électrique.

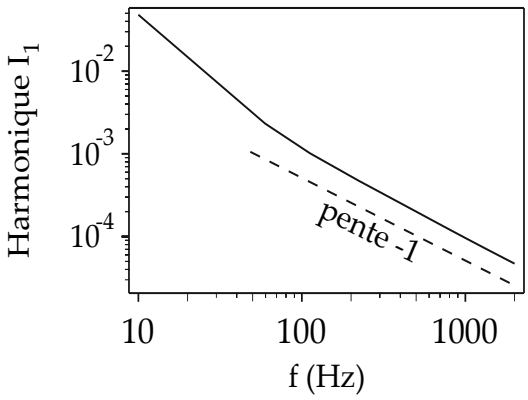


Figure 4.5 – Amplitude de l'harmonique 1 calculée en fonction de la fréquence à 50% au-dessus du seuil.

4.3 Expérience en géométrie torsadée d'un demi pas

4.3.1 Objectifs

À ce stade, nous avons montré que les observations ne sont pas compatibles avec un coefficient Lehmann proportionnel à q_0, car aucun signal n'est perçu en dessous du seuil de Fréedérickz. Les deux autres hypothèses envisagées sont en revanche compatibles avec cette absence de signal mais conduisent à des valeurs différentes de l'exposant critique de Y_1

en fonction de μ au-dessus du seuil de Fréedérickz. Expérimentalement, cet exposant est plus proche de celui prévu en présence de flexo-électricité qu'en présence d'effet Lehmann proportionnel à la torsion réelle, mais il serait hâtif de conclure sur la base de ce constat parce que l'incertitude expérimentale sur cet exposant est importante.

C'est pourquoi nous avons imaginé une autre expérience permettant de séparer clairement les deux effets. L'idée est de reproduire l'expérience de Padmini et Madhusudana en géométrie torsadée, tout en restant en ancrage planaire parallèle à l'axe x. En effet, s'il existe un effet Lehmann électrique proportionnel à la torsion réelle du cholestérique q, il devrait se manifester même en dessous du seuil de la transition de Fréedérickz. En revanche, la polarisation flexo-électrique étant nulle en dessous du seuil de Fréedérickz, aucun signal ne devrait être observé, sauf s'il existe un effet Lehmann.

Faisons le calcul dans la géométrie où le directeur tourne d'un demi-tour dans l'épaisseur. En l'absence de champ électrique, $\varphi = qz = \frac{\pi z}{d}$ et, en dessous du seuil, $\theta = 0$, ce qui exclut tout effet de la flexo-électricité, puisque le champ de directeurs est seulement torsadé. L'équation pour φ est :

$$\gamma_1 \ \varphi_{,t} = K_2 \ \varphi_{,zz} + \nu_q \ \varphi_{,z} \ E \ \cos\omega t \tag{4.18}$$

On cherche à résoudre au premier ordre en $\nu_q \ E$. On remplace donc $\varphi_{,z}$ par $\frac{\pi}{d}$, d'où

$$\gamma_1 \ \varphi_{,t} = K_2 \ \varphi_{,zz} + \nu_q \ \frac{\pi}{d} \ E \ \cos\omega t \tag{4.19}$$

Cette équation est du même type que celle résolue précédemment dans le cas d'un coefficient proportionnel à q_0, cf. équation (4.1). Sa solution s'écrit, en notation complexe,

$$\underline{\varphi_1} = i \ \frac{\nu_q \ (\pi/d) \ \underline{E}}{\gamma_1 \omega} + C_1 \ e^{\kappa z} + C_2 \ e^{-\kappa z} \tag{4.20}$$

Le calcul de l'intensité transmise entre polariseurs croisés à $\pi/8$ de la direction d'ancrage dans la géométrie torsadée est fait en annexe. On trouve

$$\begin{aligned} \frac{I_a}{I_0} \ = \ & \left(1 - \frac{\psi_0^2}{2\Psi^2}\right) \ \sin^2\frac{\Psi}{2} + \frac{\pi\psi_0^2}{\gamma_1 \ \omega \ \Psi^2} \ \Re\left[\frac{i\kappa \ \nu_q}{\Psi^2 + \kappa^2 d^2} \times \right. \\ & \left. \left(\Psi \mathrm{th}\frac{\kappa d}{2} \sin\Psi + \kappa d \ (\cos\Psi - 1)\right) \ \underline{E} \ e^{i\omega t}\right] \end{aligned} \tag{4.21}$$

En utilisant la valeur du coefficient Lehmann déterminée en géométrie déroulée, à savoir $\nu_q = -9,3 \times 10^{-13}$ kg V^{-1} s^{-2}, ce qui revient à

supposer que l'effet Lehmann est le seul à intervenir, on peut calculer l'harmonique 1 en fonction de la tension, cf. figure 4.6. Il apparaît immédiatement que l'ordre de grandeur du signal qu'on devrait mesurer sous cette hypothèse devrait être le même en géométrie torsadée en dessous du seuil qu'en géométrie déroulée au-dessus du seuil, cf. figure 4.3. Nous avons donc réalisé l'expérience pour savoir s'il existe un signal mesurable en dessous du seuil.

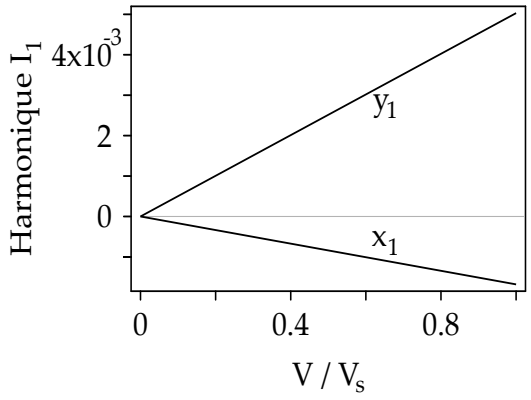


Figure 4.6 – Harmonique 1 calculée en fonction de la tension en géométrie torsadée dans l'hypothèse où le coefficient Lehmann est proportionnel à la torsion réelle q.

4.3.2 Expérience

L'expérience est réalisée à la température $T = 52,5°C$ dans une cellule d'épaisseur $d = 5$ μm traitée en ancrage planaire parallèle à l'axe x. À cette température, $d = \frac{p}{2}$ et le champ de directeurs est torsadé de π. Dans cette géométrie, l'intensité lumineuse mesurée en fonction de la tension est représentée sur la figure 4.7. Comme dans la géométrie déroulée, le signal à la fréquence du champ (harmonique 1) n'est perceptible qu'au-delà du seuil de la transition de Fréedérickz. Cela démontre qu'il n'existe pas d'effet Lehmann mesurable proportionnel à la torsion réelle du cholestérique. Le signal mesuré en géométrie déroulée, qui est celle de Padmini et Madhusudana, est donc bien dû à la seule flexo-électricité du matériau.

Notons par ailleurs que dans la géométrie torsadée, on observe d'abord en augmentant la tension l'apparition d'une structure périodique dont le vecteur d'onde est parallèle au directeur au centre de la cellule. La transition vers cette structure périodique est du second ordre. Puis, à plus

forte tension, cette structure transite vers un état invariant par translation. Cette dernière transition est du premier ordre. Ces résultats sont expliqués dans l'annexe 4.c.

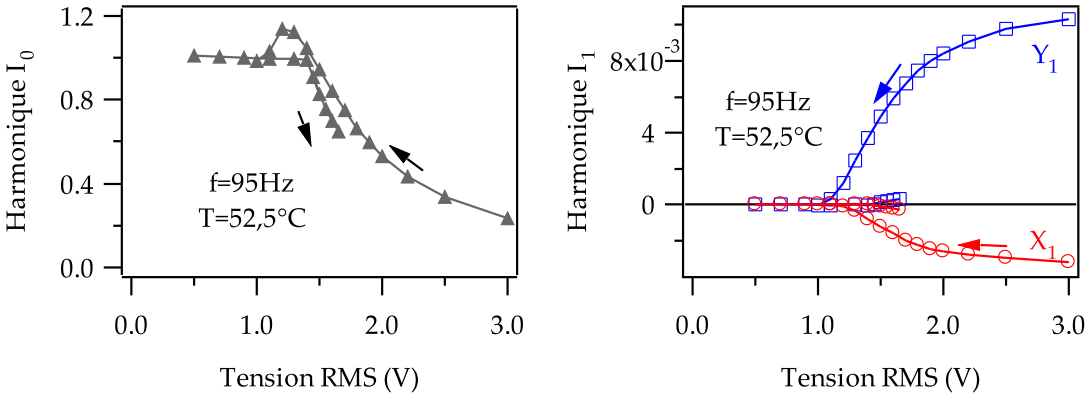


Figure 4.7 – Harmoniques 0 et 1 de l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés dans la géométrie torsadée, en fonction de la tension appliquée.

4.4 Conclusions

En dessous du seuil de Fréedérickz, le signal mesuré est nul à la fois en géométrie déroulée et en géométrie torsadée. On en déduit que l'effet Lehmann ne permet pas d'expliquer les expériences, qu'il soit proportionnel à la torsion spontanée ou à la torsion réelle contrairement à ce qu'avaient affirmé Padmini et Madhusudana.

Un autre résultat est qu'il est essentiel que le directeur s'incline hors du plan parallèle aux plaques de verre pour observer un signal à la fréquence de la tension appliquée. En d'autres termes, il faut se placer au-dessus du seuil de Fréedérickz pour observer un signal. Dans ce cas, toutes les observations s'expliquent en faisant intervenir l'effet flexoélectrique. De plus, la valeur de la différence e_a des coefficients flexoélectriques utilisée pour expliquer nos observations est compatible avec les valeurs habituellement mesurées dans d'autres cristaux liquides.

L'expérience de Padmini et Madhusudana ne permet donc de tirer aucune conclusion quant à l'effet Lehmann électrique, si ce n'est qu'il est trop faible pour être observé[5]. Cette expérience sous champ électrique

5. Notons au passage qu'aucune expérience n'a d'ailleurs montré à ce jour de façon

ne remet donc pas en cause le résultat d'Éber et Jánossy, qui trouvent que le coefficient Lehmann thermomécanique ne s'annule pas au point de compensation.

La contradiction apparente entre les expériences sous champ électrique du groupe de Bangalore — Madhusudana et collaborateurs — et celle d'Éber et Jánossy en présence d'un gradient thermique est donc levée.

Néanmoins, l'avis de Pleiner et Brand concernant le résultat de l'expérience d'Éber et Jánossy laisse planer un doute sur sa validité. Il nous a alors paru essentiel de refaire également cette expérience pour vérifier son résultat et savoir si Pleiner et Brand avaient ou non raison. C'est ce qui fera l'objet du chapitre suivant.

4.a Annexe : Transmission optique en géométrie déroulée

L'intensité transmise entre polariseurs croisés provient des interférences entre les rayons ordinaire et extraordinaire qui sont déphasés après la traversée de la cellule. On cherche donc à calculer le déphasage entre les deux ondes, à partir du champ de directeurs. Le matériau est supposé uniaxe et sans pouvoir rotatoire moléculaire. Le directeur, parallèle à l'axe optique, a pour composantes, cf. figure 2.1

$$\begin{cases} \cos\theta(z)\ \cos\varphi(z) \\ \cos\theta(z)\ \sin\varphi(z) \\ \sin\theta(z) \end{cases} \tag{4.22}$$

À chaque z, le champ électrique de l'onde lumineuse se décompose sur la base de vecteurs unitaires $\vec{e}_o$ et $\vec{e}_e$ qui définissent une base orthonormée directe du plan (x, y), $\vec{e}_e$ étant aligné avec la projection du directeur.

$$\vec{E} = (E_o(z)\vec{e}_o + E_e(z)\vec{e}_e)\ e^{i\omega t} \tag{4.23}$$

En appliquant les lois de propagation de la lumière dans un milieu anisotrope à une tranche d'épaisseur dz tendant vers 0, on peut montrer que les composantes de $\vec{E}$ sont solutions du système suivant :

$$E_o'(z) = ik\ n_o\ E_o(z) - \varphi'(z)\ E_e(z) \tag{4.24a}$$

$$E_e'(z) = ik\ n_{\text{eff}}(z)\ E_e(z) + \varphi'(z)\ E_o(z) \tag{4.24b}$$

certaine l'existence de l'effet Lehmann électrique dans les cristaux liquides cholestériques.

où n_o désigne l'indice ordinaire, n_{eff} un indice effectif dépendant de l'inclinaison du directeur et k le vecteur d'onde de la lumière dans le vide $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$. En incidence normale,

$$n_{\text{eff}}(z) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \sin^2\theta(z) + n_o^2 \cos^2\theta(z)}} \tag{4.25}$$

Rappelons que n_e désigne l'indice extraordinaire. Si l'on cherche les solutions sous la forme $E_o(z) = A(z)\ e^{ik\ n_o\ z}$ et $E_e(z) = B(z)\ e^{ik\ \int_0^z n_{\text{eff}}(z')\ \mathrm{d}z'}$, A et B vérifient le système suivant

$$A'(z) = -f(z)\ B(z) \tag{4.26a}$$
$$B'(z) = \overline{f(z)}\ A(z) \tag{4.26b}$$

avec $f(z) = \varphi'(z)\ e^{ik\ \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'}$ et $\overline{f(z)}$ son complexe conjugué. Or, dans un échantillon planaire déroulé, $\varphi(0) = \varphi(d) = 0$. Les variations de φ dans l'épaisseur de l'échantillon sont dues soit à la torsion spontanée au-dessus du seuil de Fréedérickz, soit à un éventuel effet Lehmann. Dans les deux cas, ces variations sont supposées petites. On va donc développer les solutions $A(z)$ et $B(z)$ à l'ordre 1 en $\varphi'(z)$: $A = A_0 + A_1$ et $B = B_0 + B_1$ où les indices 0 désignent l'ordre 0 et les indices 1 l'ordre 1.

À l'ordre 0, $A_0'(z) = 0$ car f est d'ordre 1 en φ', donc A_0 est constant. De même pour B_0. Ces deux constantes sont déterminées grâce aux conditions aux limites en $z = 0$. On désigne par α l'angle entre l'axe x, parallèle à la direction d'ancrage, et la direction du polariseur. Ainsi,

$$A_0 = E_o(0) = -E_P\ \sin\alpha \tag{4.27a}$$
$$B_0 = E_e(0) = E_P\ \cos\alpha \tag{4.27b}$$

où E_P est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente après avoir passé le polariseur.

L'ordre 1 en q_0 peut se déduire du résultat à l'ordre 0, car les amplitudes sont reliées par la relation de récurrence

$$A_1(z) = -B_0 \int_0^z f(z')\ \mathrm{d}z' \tag{4.28a}$$
$$B_1(z) = A_0 \int_0^z \overline{f(z')}\ \mathrm{d}z' \tag{4.28b}$$

Les composantes du champ électrique de l'onde à la sortie de la cellule sont donc, à l'ordre qui nous intéresse :

$$E_o(d) = E_P \left(-\sin\alpha - \cos\alpha \int_0^d f(z)\ \mathrm{d}z \right) e^{ik\ n_o\ d} \tag{4.29a}$$

$$E_e(d) = E_P \left(\cos\alpha - \sin\alpha \int_0^d \overline{f(z)}\ \mathrm{d}z \right) e^{ik\ \int_0^d n_{\text{eff}}(z)\ \mathrm{d}z} \tag{4.29b}$$

À la sortie de l'analyseur croisé avec le polariseur, le champ électrique de l'onde vaut

$$\begin{aligned} E_A &= -E_o(d)\cos\alpha - E_e(d)\sin\alpha \\ &= E_P\ e^{ik\ n_o\ d} \left(\sin\alpha\ \cos\alpha\ \left(1 - e^{i\psi}\right) + \right. \\ &\qquad \left. \cos^2\alpha \int_0^d f(z)\ \mathrm{d}z + \sin^2\alpha \int_0^d \overline{f(z)}\ \mathrm{d}z\ e^{i\psi} \right) \end{aligned} \tag{4.30}$$

avec $\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\ \mathrm{d}z$. On en déduit le rapport de l'intensité lumineuse I_A en sortie de l'analyseur sur l'intensité I_P en sortie du polariseur, au premier ordre en perturbation

$$\frac{I_A}{I_P} = \sin^2 2\alpha\ \sin^2\frac{\psi}{2} + \sin 4\alpha\ \sin\frac{\psi}{2} \left(\Re(\mathbb{f}) \sin\frac{\psi}{2} - \Im(\mathbb{f}) \cos\frac{\psi}{2} \right) \tag{4.31}$$

avec la nouvelle notation

$$\mathbb{f} = \int_0^d f(z)\ \mathrm{d}z = \int_0^d \varphi'(z)\ e^{ik\ \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'}\ \mathrm{d}z \tag{4.32}$$

L'harmonique 1 du signal provient seulement de $\mathbb{f}$ car l'harmonique 1 de ψ est nulle[6]. Pour avoir un signal maximum[7], il faut que $\sin 4\alpha = 1$. Il faut donc choisir $\alpha = \frac{\pi}{8} \bmod \frac{\pi}{4}$. Nous avons choisi $\alpha = \frac{\pi}{8}$, d'où

$$\frac{I_A}{I_P} = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\psi}{2} + \sin\frac{\psi}{2} \left(\Re(\mathbb{f}) \sin\frac{\psi}{2} - \Im(\mathbb{f}) \cos\frac{\psi}{2} \right) \tag{4.33}$$

Limite de validité du modèle optique

Dans le raisonnement précédent, nous avons développé les équations à l'ordre 1 en φ'. Cela se justifie dans la limite où $|A_1| \ll |A_0|$, soit,

6. Dans l'hypothèse de la flexo-électricité, l'harmonique 1 de $n_{\text{eff}}(z)$ n'est pas nulle mais son intégrale sur l'épaisseur de la cellule est nulle.

7. Ce résultat est vérifié expérimentalement.

d'après les équations (4.28)

$$|\mathbb{f}| = \left| \int_0^d f(z)\, \mathrm{d}z \right| = \left| \int_0^d \varphi'(z)\, e^{ik \int_0^z (n_{\mathrm{eff}}(z') - n_o)\, \mathrm{d}z'}\, \mathrm{d}z \right| \ll 1 \tag{4.34}$$

Or $\varphi(0) = \varphi(d) = 0$. Une intégration par parties donne donc

$$\mathbb{f} = -\int_0^d \varphi(z)\, ik\, (n_{\mathrm{eff}}(z) - n_o)\, e^{ik \int_0^z (n_{\mathrm{eff}}(z') - n_o)\, \mathrm{d}z'}\, \mathrm{d}z \tag{4.35}$$

On peut obtenir un critère plus grossier en majorant $|\mathbb{f}|$:

$$|\mathbb{f}| < \int_0^d |\varphi(z)\, k\, (n_{\mathrm{eff}} - n_o)|\, \mathrm{d}z < \int_0^d \varphi_m\, k\, (n_{\mathrm{eff}} - n_o)\, \mathrm{d}z = \varphi_m\, \psi < \varphi_m\, \psi_0 \tag{4.36}$$

où φ_m est l'amplitude maximale de φ et $\psi_0 = k\, (n_e - n_o)\, d$.

On trouve ainsi que, pour que les calculs précédents soient valables, il suffit que

$$\varphi_m\, \psi_0 \ll 1 \tag{4.37}$$

Pour une épaisseur de 5 μm, cela correspond à $\varphi_m \ll 0,2$ rad car $\psi_0 \sim 5$. À $1°C$ de la température d'inversion, et à une tension égale à 2 fois le seuil de la transition de Fréedérickz, l'amplitude maximale de la partie statique de φ est $\varphi_m = 0,05$ rad. On peut faire un calcul plus exact en prenant $\varphi(z) = \varphi_m\, \sin n\pi \frac{z}{d}$ et $n_{\mathrm{eff}} = n_e$ pour estimer de combien le critère grossier surestime $|\mathbb{f}|$. Dans ce cas,

$$\mathbb{f} = i\, n\pi\, \frac{1 - (-1)^n\, e^{i\psi_0}}{\psi_0^2 - (n\, \pi)^2}\, \varphi_m\, \psi_0 \tag{4.38}$$

Avec $n = 2$, on trouve $|\mathbb{f}| = 0,5\, \varphi_m\, \psi_0$, soit une surestimation d'un facteur 2. On voit donc qu'à $1°C$ de la température d'inversion, le critère est vérifié même à une tension de 2 fois le seuil de la transition de Fréedérickz, puisqu'alors, $|\mathbb{f}| \sim 0,1 \ll 1$.

4.b Annexe : Transmission optique en géométrie torsadée

Dans cette géométrie, le calcul est différent car on ne peut plus considérer que φ est petit. Mais le fait que θ soit nul permet de faire encore le calcul.

Les équations (4.26) sont toujours valables mais le critère (4.34) ne l'est pas forcément. Nous allons développer la solution en séries autour d'un champ électrique nul. A l'ordre 0, $\varphi' = \pi/d$. Dans ce cas, la solution du système (4.26) s'écrit sous la forme

$$A_0(z) = C_1\ e^{i\frac{z}{2d}\ (\psi_0-\Psi)} + C_2\ e^{i\ \frac{z}{2d}\ (\psi_0+\Psi)} \tag{4.39a}$$

$$B_0(z) = \frac{-i}{2\pi}\ \left((\psi_0-\Psi)\ C_1\ e^{i\frac{z}{2d}\ (-\psi_0-\Psi)} + (\psi_0+\Psi)\ C_2\ e^{i\frac{z}{2d}\ (-\psi_0+\Psi)}\right) \tag{4.39b}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration et $\Psi = \sqrt{\psi_0^2 + 4\pi^2}$. Les conditions aux limites en $A_0(0) = E_P\ \cos\alpha$ et $B_0(0) = E_P\ \sin\alpha$ conduisent à

$$C_1 = E_P\ \left(\frac{\Psi+\psi_0}{2\Psi}\cos\alpha - \frac{i\pi}{\Psi}\sin\alpha\right) \tag{4.40a}$$

$$C_2 = E_P\ \left(\frac{\Psi-\psi_0}{2\Psi}\cos\alpha + \frac{i\pi}{\Psi}\sin\alpha\right) \tag{4.40b}$$

A l'ordre 1, la solution du système (4.26) est

$$A_1(z) = \int_0^z \varphi_1'(z',t)\ \left[A_0(z')f_1(z') + B_0(z')f_2(z')\right]\mathrm{d}z' \tag{4.41a}$$

$$B_1(z) = -\int_0^z \varphi_1'(z',t)\ \left[A_0(z')\overline{f_2(z')} + B_0(z')\overline{f_1(z')}\right]\mathrm{d}z' \tag{4.41b}$$

où φ_1 est l'harmonique 1 de φ
et $f_1(z') = \frac{i\pi}{\Psi}\left(e^{\frac{i}{2d}(\psi_0+\Psi)(z-z')} - e^{\frac{i}{2d}(\psi_0-\Psi)(z-z')}\right)$
et $f_2(z') = \frac{1}{2\Psi}\left((\psi_0-\Psi)\ e^{\frac{i}{2d}((\psi_0+\Psi)z+(\psi_0-\Psi)z'}\right.$ $-$
$\left.(\psi_0+\Psi)\ e^{\frac{i}{2d}((\psi_0-\Psi)z+(\psi_0+\Psi)z')}\right)$

En remplaçant A_0 et B_0 par leurs expressions (4.39), on trouve

$$A_1(d) = \int_0^d \varphi_1'(z,t)\ \left(g_1(z)\cos\alpha + g_2(z)\sin\alpha\right)\mathrm{d}z \tag{4.42a}$$

$$B_1(d) = -\int_0^d \varphi_1'(z,t)\ \left(\overline{g_2(z)}\cos\alpha - \overline{g_1(z)}\sin\alpha\right)\mathrm{d}z \tag{4.42b}$$

avec $g_1(z) = E_P\ \left(\frac{2i\pi\ \psi_0}{\Psi^2}\ e^{\frac{i\psi_0}{2}}\cos\left(\Psi\ (\frac{z}{d}-\frac{1}{2})\right)\right)$
et $g_2(z) = E_P\ \left(\frac{-\psi_0}{\Psi^2}\ e^{\frac{i\psi_0}{2}}\left(\psi_0\ \cos\left(\Psi\ (\frac{z}{d}-\frac{1}{2})\right) + i\Psi\ \sin\left(\Psi\ (\frac{z}{d}-\frac{1}{2})\right)\right)\right)$

On en déduit l'intensité transmise entre polariseurs croisés pour $\alpha = \frac{\pi}{8}$ au premier ordre en φ_1' :

$$\begin{aligned}\frac{I_A}{I_P} &= \frac{\psi_0^2 + 8\pi^2}{4\Psi^2}\,(1-\cos\Psi) + \\ &\frac{\psi_0^2}{2\Psi^3}\left[(\Psi\,(1-\cos\Psi) + 2\pi\,\sin\Psi)\int_0^d \varphi_1'(z,t)\,\cos\frac{\Psi z}{d}\,\mathrm{d}z + \right. \\ &\left.(2\pi\,(1-\cos\Psi) + \Psi\,\sin\Psi)\int_0^d \varphi_1'(z,t)\,\sin\frac{\Psi z}{d}\,\mathrm{d}z\right] \qquad (4.43)\end{aligned}$$

En remplaçant φ_1' d'après l'expression (4.20), on obtient finalement,

$$\begin{aligned}\frac{I_A}{I_P} &= \left(1 - \frac{\psi_0^2}{2\Psi^2}\right)\,\sin^2\frac{\Psi}{2} + \frac{\pi\psi_0^2}{\gamma_1\,\omega\,\Psi^2}\,\Re\left[\frac{i\kappa\,\nu_q}{\Psi^2+\kappa^2 d^2}\times\right. \\ &\left.\left(\Psi\,\mathrm{th}\frac{\kappa d}{2}\sin\Psi + \kappa d\,(\cos\Psi - 1)\right)\,\underline{E}\,e^{i\omega t}\right] \qquad (4.44)\end{aligned}$$

4.c Annexe : Instabilité périodique

Peut-on expliquer par le calcul l'instabilité périodique observée en échantillon torsadé d'un demi-tour lorsque $q_0 = \pi/d$?

Posons $\theta = \epsilon\,\theta_0\,\sin\frac{\pi z}{d}\,\cos ky$ et $\varphi = \frac{\pi z}{d} + \epsilon\,\varphi_0\,\sin\frac{\pi z}{d}\,\sin ky$ et calculons l'énergie élastique à l'ordre 2 en ϵ. Si cette énergie est négative, le système est instable et une instabilité de vecteur d'onde k suivant l'axe y se développe, c'est-à-dire que l'on voit apparaître des bandes parallèles à la direction d'ancrage x.

Le calcul de l'énergie élastique à l'ordre 2 donne, par unité de surface

$$\begin{aligned}F &= \epsilon^2\left(\frac{\left[\pi^2\,(K_1+K_3) - d^2\,\varepsilon_0\varepsilon_a\,E^2\right]\,\theta_0^2 + \pi^2\,K_2\,\varphi_0^2}{8d} + \right. \\ &k\,\frac{K_1+K_2+2K_3}{3}\,\theta_0\,\varphi_0 + \\ &\left.k^2\,d\,\frac{(K_2+3K_3)\,\theta_0^2 + (K_1+3K_3)\,\varphi_0^2}{32}\right) \qquad (4.45)\end{aligned}$$

On cherche alors les valeurs de k et φ_0 qui minimisent F. On obtient

$$\varphi_0 = \frac{-16kd\theta_0}{3}\frac{K_1+K_2+2K_3}{k^2d^2(K_1+3K_3)+4\pi^2K_2} \tag{4.46a}$$

$$k = \frac{2}{d}\sqrt{\frac{\pi K_2}{K_1+3K_3}\left(\frac{8}{3}\frac{K_1+K_2+2K_3}{\sqrt{K_2(K_2+3K_3)}}-\pi\right)} \tag{4.46b}$$

L'énergie élastique correspondante vaut

$$\begin{aligned} F &= \frac{\epsilon^2\,\theta_0^2}{8d}\Bigg(\pi^2\,(K_1+K_3)-d^2\,\varepsilon_0\varepsilon_a\,E^2- \\ &\qquad \frac{\left(\frac{8}{3}(K_1+K_2+2K_3)-\pi\,\sqrt{K_2(K_2+K_3)}\right)^2}{K_1+3K_3}\Bigg) \end{aligned} \tag{4.47}$$

On peut maintenant calculer le seuil d'instabilité : il correspond à la valeur de E pour laquelle F s'annule et change de signe. On trouve

$$V = E\,d = \pi\,\sqrt{\frac{K_1+K_3-\frac{\left(\sqrt{K_2\,(K_2+K_3)}-\frac{8}{3\pi}\,(K_1+K_2+2K_3)\right)^2}{K_1+3K_3}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}} \tag{4.48}$$

qui est toujours inférieur au seuil de l'instabilité de Fréedérickz homogène, $V = \pi\sqrt{\frac{K_1+K_3}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}$.

En conclusion, même si nous n'avons pas déterminé le seuil réel de l'instabilité périodique puisque nous avons utilisé une forme particulière pour le champ de directeurs qui n'est *a priori* pas celle de plus basse énergie, nous avons démontré qu'il existe une instabilité périodique qui se développe pour une tension inférieure à celle de la transition de Fréedérickz classique.

Chapitre 5

Effet Lehmann thermique : mesures statiques

Science must begin with myths,
and with the criticism of myths.

K. Popper, Conjectures and Refutations : The Growth of Scientific Knowledge

Ce chapitre est consacré à la mesure du coefficient Lehmann thermique dans un cristal liquide cholestérique compensé par la méthode statique d'Éber et Jánossy. Après avoir décrit le principe et la mise en œuvre de l'expérience en géométrie homéotrope, nous montrerons comment la généraliser en géométrie planaire. Les résultats obtenus nous permettrons d'estimer le coefficient Lehmann à la température de compensation et de conclure quant à son éventuelle annulation.

Le travail de ce chapitre a donné lieu à la publication de deux articles [Deq07b, Deq08].

5.1 Expérience d'Éber et Jánossy

5.1.1 Principe et dispositif expérimental

L'expérience consiste à placer un échantillon de cristal liquide cholestérique compensé dans un gradient de température parallèle aux lames. Ces dernières sont traitées en ancrage homéotrope fort. Partant d'un état

déroulé près de la température de compensation, le couple Lehmann tend à faire tourner le directeur au milieu de la cellule mais les interactions entre molécules et l'ancrage aux parois s'y opposent. Le directeur tourne donc au milieu de la cellule jusqu'à atteindre une inclinaison limite pour laquelle tous les couples se compensent. L'expérience nécessite d'utiliser un cristal liquide cholestérique à pas « grand » par rapport à l'épaisseur de la cellule, sinon des doigts poussent, qui sont plus stables que l'état uniformément déroulé. C'est bien ce qui se produit dans un cholestérique compensé au voisinage de la température d'inversion T_0. L'inclinaison du directeur dans l'état final statique est obtenue en mesurant la biréfringence de la cellule. Notons que la convection engendrée par le gradient de température peut également entraîner l'inclinaison du directeur. Cet effet qui nous a été suggéré par Pawel Pieranski n'est pas mesurable dans cette expérience, comme nous le montrerons dans l'annexe 5.b

Il s'agit ici d'une mesure indirecte du coefficient Lehmann au point de compensation, au sens où, comme on le verra plus loin [1], elle donne accès à un coefficient Lehmann effectif qui est la somme du coefficient réel ν et d'un autre terme qui peut être évalué d'après les constantes caractérisant le cristal liquide.

Il est clair ici que l'estimation des incertitudes des mesures est un point capital pour vérifier si le coefficient Lehmann s'annule ou pas à la température de compensation. D'où le soin tout particulier que nous apporterons dans la suite à ce problème délicat pour vérifier la prédiction de Pleiner et Brand, à savoir que $\nu \to 0$ quand $T \to T_0$.

L'expérience a été conçue et réalisée pour la première fois par Éber et Jánossy [Ebe82] à la température de déroulage d'un mélange compensé de $8CB$ (4-octyl-4′-cyanobiphényle) et CC.

Nous avons pour notre part réalisé la même expérience dans le mélange à 50% en masse de $8OCB$ (4-octyloxy-4′-cyanobiphényle) et CC que nous avons déjà caractérisé dans le chapitre 3. La mesure de la biréfringence utilise la méthode de la lame quart d'onde avec analyseur tournant [Lim78] schématisée sur la figure 5.1. Le laser est un He-Ne de 2 mW, $\lambda = 0,6328$ μm. L'un des fours est régulé par une circulation d'eau [2], tandis que le second est chauffé par une résistance [3]. Les deux fours sont séparés par un intervalle de 4 mm et peuvent être régulés à des températures différentes. Le gradient qui règne dans l'espace entre les fours a été calibré préalablement en fonction de leurs températures. La cellule

1. Paragraphe 5.1.2.
2. Bain thermique *MGW Lauda*.
3. Système d'asservissement *WEST* 2075.

étudiée est placée dans cet espace et pénètre à l'intérieur des deux fours sur plusieurs millimètres. L'ensemble des fours est monté sur une platine de microscope et peut être déplacé grâce à des vis micrométriques afin de choisir la zone de la cellule à étudier. Le laser et la lame semi-réfléchissante sont orientés de manière à centrer le faisceau sur la photodiode et à l'aligner avec l'axe du microscope. Une lame quart d'onde est introduite sur le trajet de la lumière dans le corps du microscope à un angle de 45° par rapport à la direction du gradient de température. L'analyseur tournant est placé à la sortie du microscope. Il s'agit d'un hacheur optique *Scitec* dont les lames ont été remplacées par une plaque Polaroïd découpée aux bonnes dimensions, à savoir un disque de diamètre 10 cm. Un repère placé à l'extrémité de l'analyseur permet de détecter chaque passage devant un capteur optique. Le signal fourni par le capteur sert à la fois à asservir le moteur du hacheur et comme référence de la détection synchrone. La vitesse de rotation de l'analyseur est d'environ 100 tr/s. La détection synchrone est un modèle *SR*850 de *Stanford Research Systems*. L'intensité lumineuse est mesurée à la sortie de l'analyseur par une photodiode *Thorlabs DET*110.

5.1.2 Calcul du déphasage entre les ondes ordinaire et extraordinaire

L'angle d'inclinaison du directeur en régime stationnaire est, dans la limite d'un faible gradient G, proportionnelle à G. Dans ce cas et en continuant d'adopter les conventions de la figure 2.1 avec $\vec{G}$ parallèle à l'axe x, les composantes du directeur vérifient les équations d'équilibre des couples suivantes :

$$2K_2\, q_0\, \frac{\partial n_y(x,z)}{\partial z} + K_3\, \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial z^2} + K_1\, \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial x^2} = 0 \tag{5.1a}$$

$$G\, \nu_{\text{eff}} + K_3\, \frac{\partial^2 n_y(x,z)}{\partial z^2} + K_2 \left(\frac{\partial^2 n_y(x,z)}{\partial x^2} - 2q_0\, \frac{\partial n_x(x,z)}{\partial z} \right) = 0 \tag{5.1b}$$

où l'on a introduit le coefficient Lehmann effectif

$$\nu_{\text{eff}} = \nu + \frac{\mathrm{d}(K_2\, q_0)}{\mathrm{d}T} \tag{5.2}$$

ν étant le coefficient Lehmann recherché.

Vu la faible épaisseur des cellules — de l'ordre de 100 μm — devant la distance entre les fours qui créent le gradient, nous pouvons simplifier

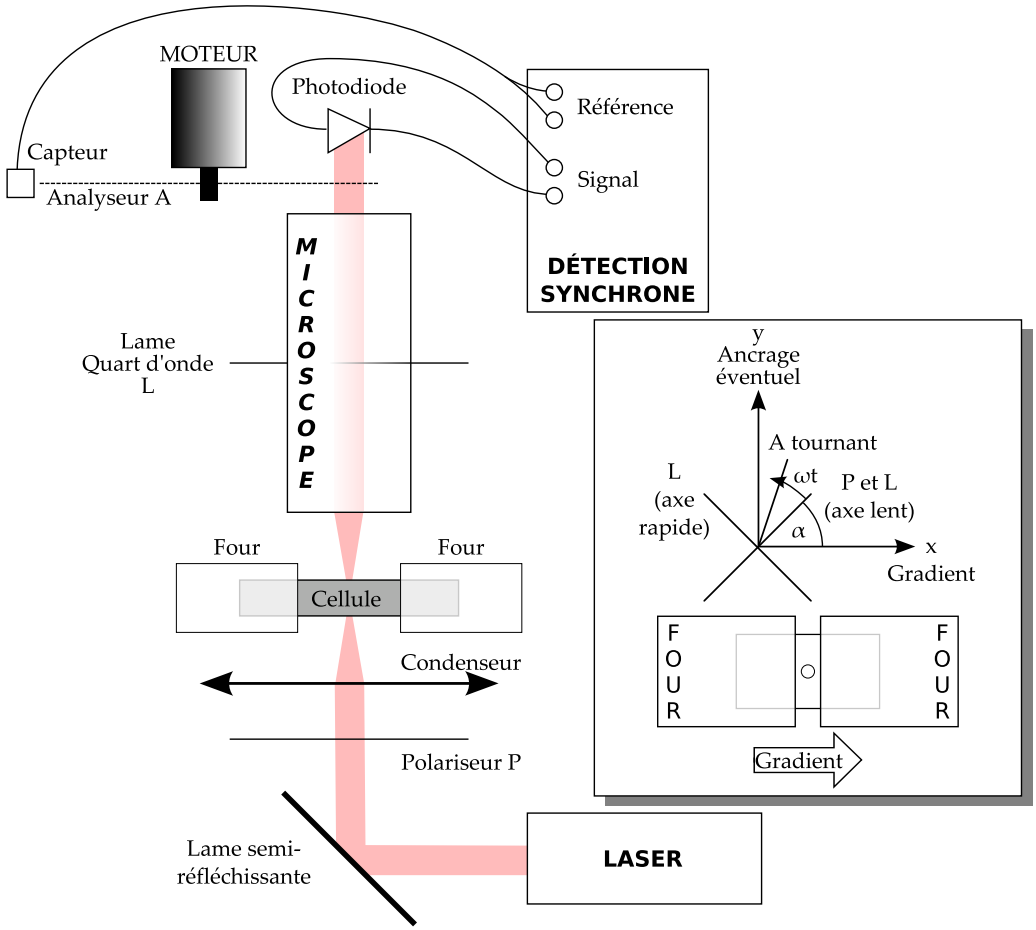


Figure 5.1 – Principe de la mesure du déphasage par la méthode de l'analyseur tournant.

les équations en négligeant les dérivées par rapport à x devant celles par rapport à z. Cela reste valable tant que G reste « petit » car les dérivées par rapport à x sont d'ordre 1 en G. Les équations deviennent alors

$$2K_2\, q_0\, \frac{\partial n_y(x,z)}{\partial z} + K_3\, \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial z^2} = 0 \tag{5.3a}$$

$$G\, \nu_{\text{eff}} + K_3\, \frac{\partial^2 n_y(x,z)}{\partial z^2} - 2q_0\, K_2\, \frac{\partial n_x(x,z)}{\partial z} = 0 \tag{5.3b}$$

avec pour conditions aux limites $n_x = n_y = 0$ en $z = 0$ et $z = d$.

La solution générale est :

$$n_x = \frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{2K_2\ q_0}\ d\ \left(\frac{z}{d} - \frac{1}{2} + \frac{\sin\left(q_0\ (d-2z)\ \frac{K_2}{K_3}\right)}{2\sin\left(q_0\ d\ \frac{K_2}{K_3}\right)}\right) \tag{5.4a}$$

$$n_y = \frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{2K_2\ q_0}\ d\ \frac{\sin\left(q_0\ z\ \frac{K_2}{K_3}\right)\ \sin\left(q_0\ (d-z)\ \frac{K_2}{K_3}\right)}{\sin\left(q_0\ d\ \frac{K_2}{K_3}\right)} \tag{5.4b}$$

Comme attendu, on remarque que n_x et n_y divergent lorsque $q_0 d = \pi\frac{K_3}{K_2}$, soit quand $\frac{d}{p} = \frac{K_3}{2K_2}$. On retrouve ainsi la limite spinodale de la transition homéotrope-TIC [Oswoo].

Puisqu'on s'intéresse à ce qui se passe au voisinage du point d'inversion, q_0 est petit. La solution du système précédent linéarisée en q_0 s'écrit :

$$n_x = \frac{G\ \nu_{\text{eff}}\ K_2}{3K_3^2}\ q_0\ z\ (z - \frac{d}{2})(z-d) \tag{5.5a}$$

$$n_y = \frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{2K_3}\ z(d-z) \tag{5.5b}$$

ce qui donne, en utilisant les angles d'Euler :

$$\theta = \frac{\pi}{2} - n_y = \frac{\pi}{2} - \frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{2K_3}\ z\ (d-z) \tag{5.6a}$$

$$\varphi = \frac{\pi}{2} + \frac{2}{3}\frac{K_2}{K_3}\ q_0\left(z - \frac{d}{2}\right) \tag{5.6b}$$

Le calcul de la propagation de la lumière à travers la cellule est détaillé dans l'annexe 5.a en tenant compte d'une éventuelle inclinaison du faisceau par rapport à la normale aux lames, avec un angle d'incidence θ_0. On montre que le déphasage mesuré par la détection synchrone au premier ordre en θ_0 s'exprime à une constante additive près comme

$$\Phi = -\psi + k\ \theta_0\ \cos\varphi_0\ \mathbb{f}_{AB} \tag{5.7}$$

avec

$$\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\, \mathrm{d}z \tag{5.8a}$$

$$\mathbb{f}_{AB} = \int_0^d \tan\theta(z) \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)^2 \cos\left(k \int_0^z \left(n_{\text{eff}}(z') - n_o\right) \mathrm{d}z'\right) \mathrm{d}z \tag{5.8b}$$

$$n_{\text{eff}}(z) = \frac{n_o\, n_e}{\sqrt{n_e^2\, \sin^2\theta(z) + n_o^2\, \cos^2\theta(z)}} - \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{n_e^2\, \sin^2\theta(z) + n_o^2\, \cos^2\theta(z)} \frac{\sin 2\theta(z)\, \cos(\varphi(z) - \varphi_0)}{2}\, \theta_0 \tag{5.8c}$$

Nous voulons calculer le déphasage Φ au premier ordre non nul en G et au premier ordre en θ_0. Nous allons donc limiter nos calculs à l'ordre 2 en G et à l'ordre 1 en θ_0. Or $\frac{\pi}{2} - \theta \propto G$. Il faut donc développer les expressions à l'ordre 2 en $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ et à l'ordre 1 en θ_0, ce qui donne

$$n_{\text{eff}} = n_o + \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2}\, n_o\, \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)^2}{2} - \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\, \theta_0\, \sin\varphi_0 \tag{5.9}$$

Dans le calcul de $\mathbb{f}_{AB}$, on ne conserve pour n_{eff} que l'ordre 0 en θ_0 puisque θ_0 est déjà en facteur de $\mathbb{f}_{AB}$ dans l'expression (5.7). Donc $\left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right) \sim \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)^2$. Or $\tan\theta \sim \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)^{-1}$, donc $\tan\theta(z) \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)^2 \sim \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)^3$. On en déduit que $\mathbb{f}_{AB}$ est négligeable à l'ordre considéré. Le déphasage vaut dans ce cas simplement

$$\Phi = -\psi = -k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\, \mathrm{d}z \tag{5.10}$$

Comme $\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{G\, \nu_{\text{eff}}}{2K_3}\, z\, (d - z)$, le calcul de l'intégrale conduit à

$$\Phi = -\left(\frac{G\, \nu_{\text{eff}}}{K_3}\, d^2\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240\, n_e^2} k\, n_o\, d + \frac{G\, \nu_{\text{eff}}}{K_3}\, d^2\, \frac{n_e^2 - n_o^2}{12 n_e^2}\, \theta_0\, \sin\varphi_0\, k\, d \tag{5.11}$$

D'après ce calcul, le déphasage est pair en G en incidence normale ($\theta_0 = 0$). Dans ce cas, il varie avec la cinquième puissance de l'épaisseur, et son expression est conforme à celle donnée par Éber et Jánossy. En revanche, il apparaît un terme proportionnel à G si le faisceau fait un petit angle θ_0 avec la normale au plaques de verre, terme qu'Éber et Jánossy n'avaient

pas calculé. En ajustant la courbe Φ en fonction de G par un polynôme de degré 2, on pourra donc déterminer le coefficient Lehmann effectif ν_{eff}. Restera ensuite à lui soustraire le terme correctif $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(K_2\ q_0)$ pour en déduire ν. Comme à la température d'inversion, $q_0 = 0$, on trouve finalement que $\nu = \nu_{\text{eff}} - K_2 \frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ à cette température particulière.

La difficulté pour déterminer ν vient ici du fait qu'il faut mesurer les deux membres de cette différence avec la meilleure précision possible.

Soulignons encore que la faible inclinaison inévitable du faisceau par rapport à la normale à l'échantillon a pour seul effet de rendre le déphasage asymétrique entre les gradients positifs et négatifs, puisqu'elle ne change pas la courbure de la parabole à son extremum comme le montre l'équation (5.11). Cet effet ne perturbe donc pas les mesures tant que θ_0 reste petit.

5.1.3 Première mesure du coefficient Lehmann effectif

À quelques degrés de part et d'autre de la température d'inversion, la torsion spontanée du mélange est suffisamment grande pour déstabiliser l'état déroulé et des doigts se forment. La mesure est faite au milieu de la bande déroulée, à mi-distance des doigts.

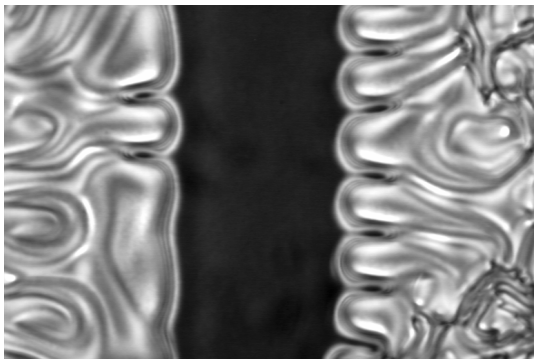


Figure 5.2 – Doigts de part et d'autre de la zone déroulée. Épaisseur 40 μm, gradient 51°C cm^{-1}.

La courbe expérimentale de la figure 5.3 montre un exemple de mesures réalisées sur un échantillon de 100 μm. Nous l'avons ajustée par une parabole $\Phi = a - bG^2 + cG$ correspondant à l'expression théorique obtenue précédemment, cf. équation (5.11).
Par identification, $b = \left(\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_3}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240\ n_e^2}\ k\ n_o\ d^5$ et $c = \frac{\nu_{\text{eff}}}{K_3}\ \frac{n_e^2 - n_o^2}{12\ n_e^2}\ \theta_0\ \sin\varphi_0\ k\ d^3$ tandis que a est une constante qui est due à un décalage systématique de

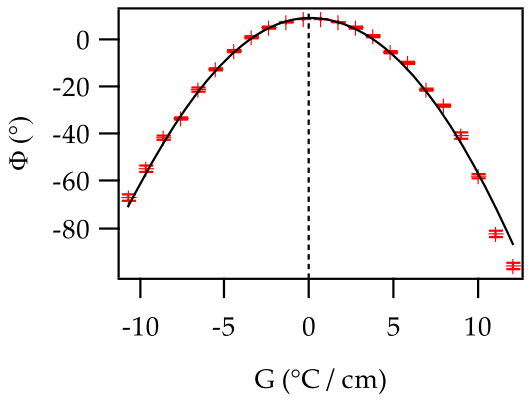


Figure 5.3 – Exemple de mesure pour une épaisseur de 100 μm.

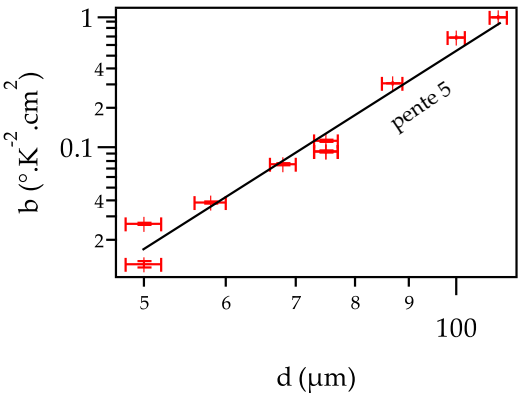


Figure 5.4 – Vérification de la dépendance en d^5.

l'origine des temps. a est de l'ordre de 7° et provient d'un défaut d'alignement entre la direction de l'analyseur et le repère utilisé comme référence par la détection synchrone.

Le coefficient c peut être non nul si l'incidence n'est pas rigoureusement normale. On mesure au maximum $\frac{c^2}{b\ k\ d} \sim 5.10^{-3}$, correspondant à un angle d'incidence θ_0 de l'ordre de 3°.

La mesure est faite pour des épaisseurs allant de 50 à 110 μm. Sur la figure 5.4, on a tracé le coefficient b en fonction de l'épaisseur. L'ajustement des données par une loi en d^5 est très satisfaisant. On en déduit $\left(\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_3}\right)^2 \frac{n_e^2-n_o^2}{240\ n_e^2}\ k\ n_o = (9,3 \pm 0,8) \times 10^{13}$ rad K^{-2} m^{-3} ce qui donne en tenant compte des incertitudes sur les indices

$$\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_3} = (11,5 \pm 0,5) \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1} \tag{5.12}$$

5.2 Expérience en géométrie planaire

5.2.1 Calcul du déphasage entre les ondes ordinaire et extraordinaire

Pour conforter les résultats de la mesure en géométrie homéotrope, nous avons conduit la même expérience en géométrie planaire avec des ancrages parallèles. Notons qu'Éber et Jánossy n'ont pas utilisé cette géométrie. L'ancrage du directeur est suivant y sur les deux lames et le gradient de température suivant x. Dans ce cas, les équations deviennent :

$$K_2 \left(\frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 n_z(x,z)}{\partial z\, \partial x} \right) + K_1 \left(\frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_z(x,z)}{\partial z\, \partial x} \right) = 0 \tag{5.13a}$$

$$G\, \nu_{\text{eff}} + K_1 \left(\frac{\partial^2 n_z(x,z)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial x\, \partial z} \right) + K_2 \left(\frac{\partial^2 n_z(x,z)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial x\, \partial z} \right) = 0 \tag{5.13b}$$

On remarque que, comme dans la configuration homéotrope, c'est le coefficient Lehmann effectif $\nu_{\text{eff}} = \nu + K_2 \frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ que l'on va mesurer. Avec les mêmes simplifications que précédemment, ces équations deviennent

$$K_2 \frac{\partial^2 n_x(x,z)}{\partial z^2} = 0 \tag{5.14a}$$

$$G\, \nu_{\text{eff}} + K_1 \frac{\partial^2 n_z(x,z)}{\partial z^2} = 0 \tag{5.14b}$$

Les solutions sont

$$n_x = 0 \text{ soit } \varphi = \frac{\pi}{2} \tag{5.15a}$$

$$n_z = \theta = \frac{G\, \nu_{\text{eff}}}{2K_1}\, z\, (d - z) \tag{5.15b}$$

Pour calculer le déphasage Φ à l'ordre 2 en $\theta \propto G$ et à l'ordre 1 en angle d'incidence θ_0, repartons de l'expression obtenue dans l'annexe 5.a et déjà utilisé pour le cas homéotrope :

$$\Phi = -\psi + k\, \theta_0\, \cos\varphi_0\, \mathbb{f}_{AB} \tag{5.16}$$

avec

$$\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\, \mathrm{d}z \tag{5.17a}$$

$$\mathbb{f}_{AB} = \int_0^d \tan\theta(z) \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o} \right)^2 \cos\left(k \int_0^z \left(n_{\text{eff}}(z') - n_o \right) \mathrm{d}z' \right) \mathrm{d}z \tag{5.17b}$$

$$n_{\text{eff}}(z) = \frac{n_o\, n_e}{\sqrt{n_e^2\, \sin^2\theta(z) + n_o^2\, \cos^2\theta(z)}} - \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{n_e^2\, \sin^2\theta(z) + n_o^2\, \cos^2\theta(z)} \frac{\sin 2\theta(z)\, \cos(\varphi(z) - \varphi_0)}{2}\, \theta_0 \tag{5.17c}$$

Regardons d'abord le terme $\mathbb{f}_{AB}$. Comme on veut calculer l'effet de l'inclinaison au premier ordre en θ_0 et que $\mathbb{f}_{AB}$ est déjà en facteur de θ_0 dans Φ, on peut calculer $\mathbb{f}_{AB}$ en remplaçant $n_{\text{eff}}(z)$ par sa valeur en incidence normale, correspondant à $\theta_0 = 0$:

$$n_{\text{eff}}(z) = \frac{n_o\ n_e}{\sqrt{n_e^2\ \sin^2\theta(z) + n_o^2\ \cos^2\theta(z)}} \tag{5.18}$$

De plus, le calcul est arrêté à l'ordre 2 en θ. Or $n_{\text{eff}}(z)$ en incidence normale est pair en θ. $\mathbb{f}_{AB}$ est donc impair en θ à cause du terme en $\tan\theta$. Dans le développement de $\mathbb{f}_{AB}$ en puissance de θ, le terme d'ordre 2 en θ est donc nul et on peut limiter le calcul à l'ordre 1 en θ, ce qui revient à faire $\theta = 0$ dans n_{eff}. En ancrage planaire, n_{eff} devient donc simplement n_e dans le calcul de $\mathbb{f}_{AB}$, ce qui donne finalement,

$$\mathbb{f}_{AB} = \int_0^d \theta(z) \left(1 - \frac{n_e}{n_o}\right)^2 \cos(k\ (n_e - n_o)\ d)\ \mathrm{d}z \tag{5.19}$$

Calculons maintenant ψ. A l'ordre 2 en θ, on a

$$n_{\text{eff}} = n_e - \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2}\ n_e\ \frac{\theta^2}{2} - \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2}\ \theta\ \theta_0\ \sin\varphi_0 \tag{5.20a}$$

$$\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\ \mathrm{d}z = k \int_0^d \left(n_e - n_o - \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2}\ n_e\ \frac{\theta^2}{2}\right)\ \mathrm{d}z - k\ \theta_0\ \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2}\ \sin\varphi_0 \int_0^d \theta(z)\ \mathrm{d}z \tag{5.20b}$$

Finalement, en remplaçant θ par sa valeur donnée par l'équation 5.15b dans les expressions précédentes de $\mathbb{f}_{AB}$ et de ψ, on trouve que le déphasage vaut

$$\Phi = -\psi_0 + \left(\frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{K_1}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240\ n_o^2}\ k\ n_e\ d^5 + \frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{K_1}\ \theta_0 \times \left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{12\ n_o^2}\ k\ d^3\ \sin\varphi_0 + \left(\frac{d\ \cos^2\frac{\psi_0}{2}}{k\ n_o^2} - \frac{\sin\psi_0}{k^2\ n_o^2\ (n_e - n_o)}\right)\ \cos\varphi_0\right) \tag{5.21}$$

où $\psi_0 = k\ d\ (n_e - n_o)$.

En incidence normale, le déphasage varie encore comme G^2 et comme d^5. De même qu'en géométrie homéotrope, la mesure de la courbure au maximum de la courbe Φ en fonction de G permet de déterminer le coefficient Lehmann effectif ν_{eff}. Il y a cependant une différence avec le cas

homéotrope : dans la géométrie planaire, c'est le rapport du coefficient Lehmann avec K_1 qu'on obtient, au lieu de K_3 dans l'expérience en ancrage homéotrope.

En ancrage planaire comme en ancrage homéotrope, le seul effet sur la mesure de Φ d'une faible inclinaison du faisceau par rapport à la normale aux lames est de rendre la parabole $\Phi(G)$ asymétrique par rapport à G, sa courbure au minimum restant inchangée.

Il faut noter la présence du terme constant ψ_0 : à gradient nul, la cellule planaire se comporte comme une lame cristalline d'axe optique parallèle aux faces. Il existe donc dans ce cas (et contrairement à ce qui se passe en ancrage homéotrope) un déphasage constant dépendant de l'épaisseur, de l'ordre de π.

5.2.2 Difficultés expérimentales

Il y en a principalement deux. La première est de repérer la zone déroulée, la seconde de s'assurer que ψ_0 reste constant au cours des expériences. Nous les discutons successivement.

1. Dans cette géométrie, de la torsion peut apparaître suivant l'axe z mais le pas est quantifié, car l'ancrage parallèle n'autorise qu'un nombre entier de demi-pas dans l'épaisseur de la cellule. Dans un gradient de température, plusieurs lignes simples ou doubles peuvent traverser l'échantillon, séparant des zones de torsions différentes. D'autre part, et contrairement aux expériences réalisées pour mesurer le pas, l'épaisseur est grande. On ne peut donc pas repérer immédiatement la zone déroulée car il y a rotation adiabatique du plan de polarisation de la lumière et toutes les zones ont sensiblement la même teinte et la même luminosité. En revanche, on peut s'appuyer sur quelques observations pour la trouver, que nous décrivons maintenant.

   La première est que les lignes simples, séparant des zones dont les torsions diffèrent d'un demi-pas, contiennent une disinclinaison χ à cœur singulier. Il est donc plus difficile de les faire nucléer que les lignes doubles non singulières. Les lignes sont donc généralement doubles au voisinage de la température d'inversion.

   La seconde observation est que lorsqu'on diminue le pas cholestérique suffisamment vite en changeant la température, une instabilité périodique se développe dans la zone observée. Cette instabilité permet au cholestérique d'augmenter sa torsion en nucléant des lignes doubles. Par contre, cette instabilité n'apparaît pas lorsqu'on aug-

mente le pas. On peut ainsi savoir si l'on s'approche de la température d'inversion — pas d'instabilité — ou si l'on s'en éloigne — instabilité.

Enfin, nous savons (le calcul le montre) que la direction du vecteur d'onde de cette instabilité est parallèle à la direction du directeur au centre de la cellule. Cela nous permet de savoir si la zone est torsadée d'un nombre pair de demi-pas — vecteur d'onde parallèle à la direction d'ancrage — ou impair — vecteur d'onde perpendiculaire à la direction d'ancrage.

Ainsi, on parvient à déterminer quelle est la zone déroulée.

2. Pour des échantillons de 58 μm, $\psi_0 \approx 193°$. De petites variations d'épaisseur doivent donc faire varier le déphasage de façon notable, d'environ 3° pour 1 μm. Il est donc crucial dans cette expérience de faire toutes les mesures dans la même zone de l'échantillon pour s'affranchir au maximum des changements d'épaisseur. De plus, les indices ordinaire et extraordinaire et donc le déphasage systématique varient avec la température. C'est pourquoi il faut également prendre grand soin de faire toutes les mesures rigoureusement à la température d'inversion, à égale distance des deux lignes doubles bordant la zone déroulée.

5.2.3 Seconde mesure du coefficient Lehmann effectif

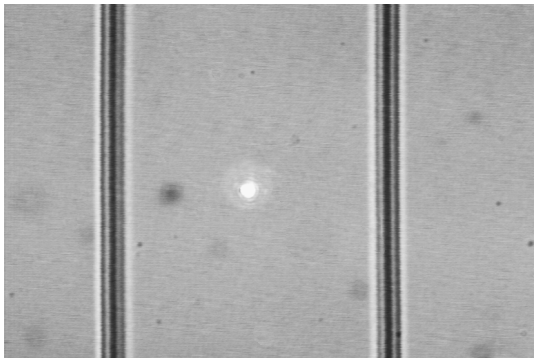


Figure 5.5 – Épaisseur 58 μm, gradient 18,6 K cm^{-1}.

Dans cette géométrie, nous avons travaillé avec des cellules d'épaisseurs 50 μm, 58 μm et 68 μm. Notons que ces dernières épaisseurs ont été choisies suffisamment grandes pour mesurer un signal pas trop bruité,

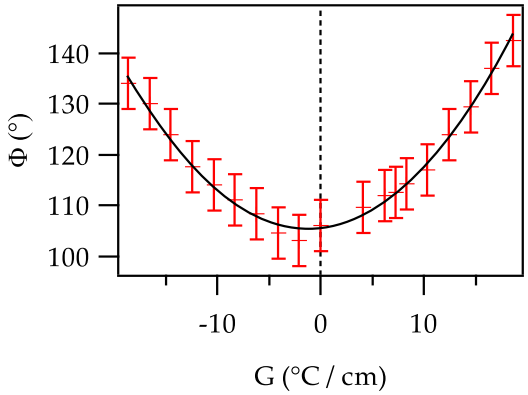


Figure 5.6 – Cellule d'épaisseur 58 μm

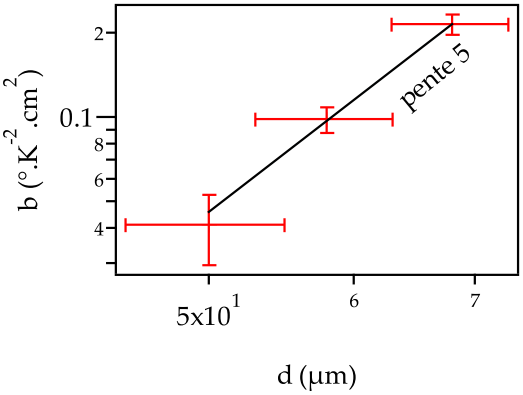


Figure 5.7 – Vérification de la dépendance en d^5.

mais assez petites pour qu'il soit encore possible d'orienter le cristal liquide[4] tout en ayant des valeurs de ψ_0 pas trop grandes.

Les courbes expérimentales sont ajustées par des paraboles d'équation $\Phi = a + bG^2 + cG$. Ici, a correspond à ψ_0 auquel s'ajoute le décalage systématique, $b = \left(\frac{G\ \nu_{\text{eff}}}{K_1}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240\ n_o^2}\ k\ n_e\ d^5$ tandis que c est un terme correctif dû à l'inclinaison du faisceau. L'ajustement du coefficient b par une loi en d^5 est ici encore très satisfaisant, comme on le voit sur la figure 5.7. Il conduit à $\left(\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_1}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240\ n_o^2}\ k\ n_e = (25 \pm 6) \times 10^{13}$ rad K^{-2} m^{-3} ce qui donne

$$\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_1} = (17,4 \pm 2,1) \times 10^4 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1} \tag{5.22}$$

Notons que nous avons fait moins d'expériences dans cette géométrie que dans la géométrie homéotrope du fait de la difficulté de préparer de bons échantillons. Une autre raison est que cette méthode est moins précise à cause des fluctuations de ψ_0. C'est pourquoi l'incertitude relative sur cette mesure est beaucoup plus grande que dans le cas homéotrope.

5.3 Coefficient Lehmann

Éber et Jánossy ont estimé directement $\frac{K_2}{K_3}\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ en mesurant les températures d'apparition de la transition homéotrope-TIC en chauffant et en refroidissant à partir de la température d'inversion [Ebe82]. Rappelons

4. ce qui n'est pas si facile !

que la limite spinodale de l'état déroule est atteinte lorsque $\frac{K_2}{K_3}\, q_0 = \frac{\pi}{d}$ [Oswoo]. Or $q_0 = (T - T_0)\,\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ près du point d'inversion. On en déduit que $\frac{K_2}{K_3}\,\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T} = \frac{\pi}{d}\,\frac{2}{T_2^* - T_1^*}$ où T_1^* et T_2^* sont les températures auxquelles l'état homéotrope se déstabilise spontanément pour donner du TIC puis des doigts, respectivement quand on refroidit et quand on chauffe l'échantillon.

Pleiner et Brand mettent en doute la précision de cette méthode [Ple88]. Selon eux, l'existence de défauts dans les textures en doigts décale les températures d'apparition de la transition homéotrope-doigts vers le haut en ce qui concerne T_2^* et vers le bas en ce qui concerne T_1^*. Par conséquent, l'expression précédente serait inexacte et sous-estimerait la correction à soustraire à ν_{eff}, ce qui expliquerait pourquoi Éber et Jánossy n'ont pas trouvé $\nu = 0$ au point de compensation conformément à leur prédiction.

En revanche, d'après Éber et Jánossy [Ebe88], l'inévitable présence de poussières ou d'inhomogénéités (d'épaisseur, de température, défauts de surface...) déclenche l'instabilité avant que le seuil théorique ne soit atteint. La correction serait donc surestimée d'après eux, conduisant à un ν encore plus grand en valeur absolue.

Il est clair expérimentalement que la déstabilisation de l'état homéotrope se fait généralement vers un état TIC homogène qui ne contient pas de défaut. C'est ensuite que le TIC évolue vers une texture en doigts non singuliers de première espèce. Cette observation réfute selon nous l'argument de Pleiner et Brand : la limite spinodale a bien l'expression donnée ci-dessus. La méthode d'Éber et Jánossy est donc *a priori* pertinente. Néanmoins, nous avons constaté que la cinétique de développement de l'instabilité n'est pas simple, l'apparition homogène du TIC n'étant pas immédiate et pouvant être masquée par la nucléation des doigts sur des poussières ou des défauts d'ancrage des plaques.

Ces mécanismes peuvent donc gêner la détection du seuil et conduire à une surestimation ou une sous-estimation du terme correctif suivant les cas.

C'est pour cette raison que nous avons préféré utiliser une méthode différente pour mesurer la correction et avoir la meilleure précision possible sur l'estimation de ν. Nous avons aussi multiplié et diversifié les mesures des constantes élastiques et mesuré séparément $\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$, cf. chapitre 3. D'autre part, nous avons étendu la méthode d'Éber et Jánossy à la géométrie planaire pour laquelle une autre combinaison des constantes élastiques intervient dans la correction.

La mesure en ancrage homéotrope permet de mesurer $\frac{\nu_{\mathrm{eff}}}{K_3}$, celle en

ancrage planaire $\frac{\nu_{\text{eff}}}{K_1}$. Par ailleurs, nous avons mesuré de plusieurs façons les valeurs des constantes élastiques ou, plus précisément, de $\frac{K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$, $\frac{K_2}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$ et $\frac{K_3}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$. En tenant compte de l'ensemble des mesures réalisées, chacune avec son incertitude, nous pouvons en déduire [5] une estimation et un intervalle de confiance pour $\frac{\nu_{\text{eff}}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$. On trouve

$$\frac{\nu_{\text{eff}}}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = (15,6 \pm 1,5) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1} \tag{5.23}$$

Les valeurs moyennes des constantes élastiques obtenues selon cette procédure sont données dans l'Annexe A à la fin de la thèse. Ayant mesuré par ailleurs $\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$, on peut finalement déduire [6]

$$\frac{\nu}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = (6,6 \pm 1,2) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1} \tag{5.24}$$

On peut s'étonner de constater que l'incertitude sur $\frac{\nu}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$ soit inférieure à celle sur $\frac{\nu_{\text{eff}}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$. Cela provient du fait que les erreurs sur les estimations de $\frac{\nu_{\text{eff}}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$ et de $\frac{K_2}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$ ne sont pas indépendantes.

Cette valeur trouvée pour le coefficient Lehmann confirme le résultat controversé d'Éber et Jánossy [Ebe82] : le coefficient Lehmann ne s'annule pas nécessairement à la température de compensation d'un cholestérique, bien que la structure du champ de directeurs soit spontanément déroulée.

Notons que si l'on n'avait fait que la mesure en géométrie homéotrope, on aurait trouvé $\frac{\nu}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = (7,0 \pm 1,3) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, tandis que la seule mesure en géométrie planaire, moins précise, aurait conduit à $\frac{\nu}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = (4,9 \pm 2,6) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Ces valeurs sont compatibles entre elles aux erreurs expérimentales près, et donnent chacune un coefficient Lehmann non nul à la température de déroulage de l'hélice. Ceci conforte nos résultats expérimentaux.

Enfin, donnons la valeur obtenue pour le coefficient Lehmann. Puisque l'on a mesuré également ε_a, on peut déduire que

$$\nu = (2,8 \pm 0,6) \times 10^{-7} \text{ kg K}^{-1} \text{ s}^{-2} \tag{5.25}$$

5. Le calcul indiqué en annexe donne directement la valeur la plus vraisemblable du jeu de paramètres $\left(\frac{K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}, \frac{K_2}{\varepsilon_0\varepsilon_a}, \frac{K_3}{\varepsilon_0\varepsilon_a}, \frac{\nu_{\text{eff}}}{\varepsilon_0\varepsilon_a}\right)$ ainsi que les intervalles de confiance correspondants, d'après l'ensemble des résultats de mesures.

6. Rappelons que $\nu = \nu_{\text{eff}} - K_2 \frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$.

En conclusion, l'expérience d'Éber et Jánossy ainsi que sa généralisation en géométrie planaire montrent que le coefficient Lehmann thermique est non nul dans un cholestérique compensé à sa température d'inversion. Un cholestérique compensé est donc chiral et n'a pas les mêmes symétries qu'un nématique. Autrement dit, un cholestérique compensé ne possède ni symétrie miroir ni centre d'inversion même à l'échelle macroscopique. Contrairement aux affirmations de Pleiner et Brand, la torsion spontanée n'est donc pas un critère suffisant pour caractériser la chiralité macroscopique de la phase.

Le chapitre suivant est dévolu à des expériences dynamiques mettant en évidence le couplage Lehmann thermomécanique par une rotation continue du directeur. Elles confirment que le coefficient Lehmann n'est pas proportionnel à la torsion spontanée et qu'il ne s'annule pas à la température d'inversion.

5.a Annexe : Calcul du déphasage mesuré par la détection synchrone

En incidence normale

On cherche à calculer le déphasage entre les rayons ordinaire et extraordinaire à la sortie de la cellule. Le calcul est semblable à celui fait en annexe 4.a où l'on montre que les équations vérifiées par les composantes du champ électrique sont identiques aux équations (4.26), à savoir

$$A'(z) = -f(z)\ B(z) \tag{5.26a}$$

$$B'(z) = \overline{f(z)}\ A(z) \tag{5.26b}$$

avec les définitions suivantes

$$E_o(z) = A(z)\ e^{ik\ n_o\ z} \tag{5.27a}$$

$$E_e(z) = B(z)\ e^{ik\ \int_0^z n_{\text{eff}}(z')\ \mathrm{d}z'} \tag{5.27b}$$

$$f(z) = \varphi'(z)\ e^{ik\ \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'} \tag{5.27c}$$

Le calcul du champ de directeurs montre que φ' est proportionnel à q_0. Or la mesure est faite à la température d'inversion, où $q_0 = 0$. La suite du calcul va être conduite au premier ordre en q_0 pour déterminer l'effet d'un léger écart par rapport à la température d'inversion[7]. De même que dans

7. Expérimentalement, le déphasage mesuré varie peu lorsqu'on change la température autour du point de compensation.

l'annexe 4.a, on va donc développer les solutions $A(z)$ et $B(z)$ à l'ordre 1 en la perturbation $\varphi'(z)$: $A = A_0 + A_1$ avec $A_1 \propto q_0$ et $B = B_0 + B_1$ avec $B_1 \propto q_0$. f est d'ordre 1 également.

A l'ordre 0, $A_0'(z) = 0$ donc A_0 est constant. De même pour B_0. Ces deux constantes sont déterminées grâce aux conditions aux limites en $z = 0$. On désigne par α l'angle entre l'axe x (parallèle au gradient de température) et la direction du polariseur. Comme $\varphi(z) = \frac{\pi}{2} + \beta(z)$ où $\beta(z)$ est d'ordre q_0, on a [8]

$$A_0 = E_o(0) = E_P \cos[\alpha - \beta(0)] \tag{5.28a}$$
$$B_0 = E_e(0) = E_P \sin[\alpha - \beta(0)] \tag{5.28b}$$

où E_P est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente après avoir passé le polariseur.

L'ordre 1 en q_0 peut se déduire du résultat à l'ordre 0, car les amplitudes sont reliées par la relation de récurrence

$$A_1(z) = -B_0 \int_0^z f(z')\ \mathrm{d}z' \tag{5.29a}$$
$$B_1(z) = A_0 \int_0^z \overline{f(z')}\ \mathrm{d}z' \tag{5.29b}$$

A la sortie de la cellule, l'onde électromagnétique traverse une lame quart d'onde dont l'axe lent est aligné avec la direction du polariseur. Les composantes du champ $\vec{E}$ dans le repère associé aux axes de la lame quart d'onde sont, à l'entrée,

$$E_L = E_o(d)\ \cos[\alpha - \beta(d)] + E_e(d)\ \sin[\alpha - \beta(d)] \tag{5.30a}$$
$$E_R = E_e(d)\ \cos[\alpha - \beta(d)] - E_o(d)\ \sin[\alpha - \beta(d)] \tag{5.30b}$$

Ici, E_L désigne la composante selon l'axe lent et E_R la composante selon l'axe rapide. Or,

$$\begin{aligned} E_o(d) &= (A_0 + A_1(d))\ \mathrm{e}^{ik\ n_o\ d} \\ &= E_P \left(\cos[\alpha - \beta(0)] - \sin[\alpha - \beta(0)] \int_0^d f(z)\ \mathrm{d}z\right) \mathrm{e}^{ik\ n_o\ d} \end{aligned} \tag{5.31a}$$

$$E_e(d) = E_P \left(\sin[\alpha - \beta(0)] + \cos[\alpha - \beta(0)] \int_0^d \overline{f(z)}\ \mathrm{d}z\right) \mathrm{e}^{ik \int_0^d n_{\mathrm{eff}}(z)\ \mathrm{d}z} \tag{5.31b}$$

8. Dans le cas planaire, l'ancrage fort impose que $\beta(0) = \beta(d) = 0$. En revanche dans le cas homéotrope, β peut a priori être non nul sur les plaques. Le calcul du champ de directeur montre qu'il est d'ordre $q_0 d$.

Remarquons que $\beta(d) = -\beta(0)$. On peut donc noter dans la suite $\beta = \beta(0) = -\beta(d)$. De plus, on peut décaler l'origine des phases de $k\ n_o\ d$ et noter

$$\psi = k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\ \mathrm{d}z \tag{5.32a}$$

$$\mathbb{f} = \int_0^d f(z)\ \mathrm{d}z \tag{5.32b}$$

Avec ces notations, avant de traverser la lame quart d'onde, le champ électrique vaut

$$\begin{aligned} E_L =& E_P\ (\cos[\alpha+\beta]\ (\cos[\alpha-\beta] - \sin[\alpha-\beta]\ \mathbb{f}) + \\ & \sin[\alpha+\beta]\ (\sin[\alpha-\beta] + \cos[\alpha-\beta]\bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi}\Big) \end{aligned} \tag{5.33a}$$

$$\begin{aligned} E_R =& E_P\ \Big(\cos[\alpha+\beta]\ (\sin[\alpha-\beta] + \cos[\alpha-\beta]\ \bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi} - \\ & \sin[\alpha+\beta]\ (\cos[\alpha-\beta] - \sin[\alpha-\beta]\ \mathbb{f})) \end{aligned} \tag{5.33b}$$

Sachant que β et $\mathbb{f}$ sont tous les deux d'ordre 1 en q_0 et que $\alpha = \pi/4$,

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{E_P}{2}\ \Big((1-\beta)\ ((1+\beta) - \mathbb{f}) + (1+\beta)\ ((1-\beta) + \bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi}\Big) \\ &= \frac{E_P}{2}\ \Big((1-\mathbb{f}) + (1+\bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi}\Big) \\ &= E_P\ e^{i\frac{\psi}{2}}\ \left(\cos\frac{\psi}{2} - i\Im\left(\mathbb{f}\ e^{-i\frac{\psi}{2}}\right)\right) \end{aligned} \tag{5.34a}$$

$$\begin{aligned} E_R &= \frac{E_P}{2}\ \Big((1-\beta)\ ((1-\beta) + \bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi} - (1+\beta)\ ((1+\beta) - \mathbb{f})\Big) \\ &= \frac{E_P}{2}\ \Big((1-2\beta+\bar{\mathbb{f}})\ \mathrm{e}^{i\psi} - (1+2\beta-\mathbb{f})\Big) \\ &= E_P\ e^{i\frac{\psi}{2}}\ \left(i\sin\frac{\psi}{2} + \Re\left[(\mathbb{f}-2\beta)\ e^{-i\frac{\psi}{2}}\right]\right) \end{aligned} \tag{5.34b}$$

L'onde traverse la lame quart d'onde, où la composante suivant l'axe lent subit un retard de $\pi/2$, puis traverse l'analyseur tournant à la pulsation ω. A la sortie, le champ électrique vaut

$$\begin{aligned} E_A &= E_P\ e^{i\frac{\psi}{2}}\ \left(\left(i\ \cos\frac{\psi}{2} + \Im\left(\mathbb{f}\ e^{-i\frac{\psi}{2}}\right)\right)\ \cos\omega t + \right. \\ &\quad \left.\left(i\ \sin\frac{\psi}{2} + \Re\left[(\mathbb{f}-2\beta)\ e^{-i\frac{\psi}{2}}\right]\right)\ \sin\omega t\right) \\ &= E_P\ e^{i\frac{\psi}{2}}\ \left(i\ \cos(\omega t - \frac{\psi}{2}) + \Im\left(\mathbb{f}\ e^{i(\omega t - \frac{\psi}{2})}\right) + 2\beta\sin\frac{\psi}{2}\sin\omega t\right) \end{aligned} \tag{5.35}$$

On en déduit qu'à l'ordre 1 en q_0 l'intensité vaut simplement

$$I_A = I_P \ \cos^2(\omega t - \frac{\psi}{2}) = \frac{1}{2} I_P \ (1 + \cos(2\omega t - \psi)) \tag{5.36}$$

À une constante additive près liée au choix de l'origine des temps, le déphasage que l'on mesure avec la détection synchrone vaut donc simplement

$$\Phi = -\psi = -k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o) \ \mathrm{d}z \tag{5.37}$$

et est indépendant de q_0 au premier ordre. Cela explique qu'on n'observe pas de variation notable de la phase lorsqu'on focalise le faisceau laser à une température différente — mais voisine — de la température d'inversion. Remarquons qu'intervertir les axes lent et rapide ou changer α de $\frac{\pi}{4}$ à $\frac{3\pi}{4}$ a pour conséquence de changer le signe du déphasage.

En incidence oblique

Cherchons quelle est l'influence d'une faible inclinaison accidentelle du faisceau sur la mesure du déphasage. Dans ce cas, l'indice effectif s'exprime comme

$$\begin{aligned} n_{\text{eff}}(z) \quad = \quad & \frac{n_o \ n_e}{\sqrt{n_e^2 \ \sin^2\theta(z) + n_o^2 \ \cos^2\theta(z)}} - \\ & \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{n_e^2 \ \sin^2\theta(z) + n_o^2 \ \cos^2\theta(z)} \ \frac{\sin 2\theta(z) \ \cos(\varphi(z) - \varphi_0)}{2} \ \theta_0 \end{aligned} \tag{5.38}$$

où φ_0 et $\theta_0 \ll 1$ sont les angles paramétrant l'inclinaison du faisceau : θ_0 désigne l'inclinaison du faisceau incident par rapport à la normale aux lames de verre et φ_0 son azimut repéré par rapport à l'axe x. On cherche encore les solutions sous la forme

$$E_o(z) = A(z) \ \mathrm{e}^{ik \ n_o \ z} \tag{5.39a}$$

$$E_e(z) = B(z) \ \mathrm{e}^{ik \ \int_0^z n_{\text{eff}}(z') \ \mathrm{d}z'} \tag{5.39b}$$

Cette fois, A et B vérifient

$$A'(z) = -f_A(z) \ B(z) \tag{5.40a}$$

$$B'(z) = \overline{f_B}(z) \ A(z) \tag{5.40b}$$

avec les nouvelles notations

$$f_A(z) = \left(\varphi'(z) + ik\ \theta_0\ \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\ \sin(\varphi(z) - \varphi_0)\ \tan\theta(z) \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)\right) \times \mathrm{e}^{i\ k\ \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'} \tag{5.41a}$$

$$f_B(z) = \left(\varphi'(z) + ik\ \theta_0\ \sin(\varphi(z) - \varphi_0) \tan\theta(z)\ \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)\right) \times \mathrm{e}^{ik \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'} \tag{5.41b}$$

Dans cette partie, on se place exactement à la température d'inversion, donc $q_0 = 0$ et par conséquent $\varphi'(z) = 0$ et $\varphi(z) = \frac{\pi}{2}$ aussi bien dans le cas homéotrope que dans le cas planaire. On a donc

$$\begin{aligned} f_A &= \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o} \times f_B \\ &= ik\ \theta_0\ \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\ \cos\varphi_0\ \tan\theta(z)\ \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)\ \mathrm{e}^{ik\ \int_0^z (n_{\text{eff}}(z') - n_o)\ \mathrm{d}z'} \end{aligned} \tag{5.42}$$

De même qu'en incidence normale f était petit car $q_0 d \ll 1$, ici, f_A et f_B sont d'ordre $\theta_0 \ll 1$. On va donc ici aussi développer les solutions $A(z)$ et $B(z)$ à l'ordre 1 en la perturbation θ_0 : $A = A_0 + A_1$ avec $A_1 \propto \theta_0$ et $B = B_0 + B_1$ avec $B_1 \propto \theta_0$. À l'ordre 0, $A_0' = 0$, donc A_0 est constant et vaut $E_o(0) = E_P\ \cos\alpha$ puisque $\varphi(z) = \frac{\pi}{2}$. On a de même B_0 constant égal à $E_P\ \sin\alpha$.

L'ordre 1 en θ_0 se déduit de l'ordre 0 de la même manière que dans le cas précédent :

$$A_1(z) = -B_0 \int_0^z f_A(z')\ \mathrm{d}z' \tag{5.43a}$$

$$B_1(z) = A_0 \int_0^z \overline{f_B(z')}\ \mathrm{d}z' \tag{5.43b}$$

On en déduit le champ électrique à la sortie de la cellule en prenant $\alpha = \frac{\pi}{4}$:

$$E_o(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} E_P \left(1 - \int_0^d f_A(z)\ \mathrm{d}z\right)\ e^{ik\ n_o\ d} \tag{5.44a}$$

$$E_e(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} E_P \left(1 + \int_0^d \overline{f_B(z)}\ \mathrm{d}z\right)\ e^{ik \int_0^d n_{\text{eff}}(z)\ \mathrm{d}z} \tag{5.44b}$$

Dans les coordonnées liées à la lame quart d'onde, et en posant ici encore $\psi = k\ \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o)\ \mathrm{d}z$, on peut exprimer le champ électrique à

l'entrée de la lame quart d'onde sous la forme

$$E_L = \frac{1}{2}E_P \left(1 - \int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z + \left(1 + \int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\right) e^{i\psi}\right) \tag{5.45a}$$

$$= \frac{1}{2}E_P\, e^{i\,\frac{\psi}{2}} \left(2\cos\frac{\psi}{2} - \int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z\, e^{-i\,\frac{\psi}{2}} + \int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\, e^{i\,\frac{\psi}{2}}\right)$$

$$E_R = \frac{1}{2}E_P \left(-1 + \int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z + \left(1 + \int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\right) e^{i\psi}\right) \tag{5.45b}$$

$$= \frac{1}{2}E_P\, e^{i\,\frac{\psi}{2}} \left(2i\,\sin\frac{\psi}{2} + \int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z\, e^{-i\frac{\psi}{2}} + \int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\, e^{i\frac{\psi}{2}}\right)$$

Après avoir franchi la lame quart d'onde et l'analyseur tournant, le champ électrique s'écrit

$$\begin{aligned} E_A &= i\,E_L\,\cos\omega t + E_R\,\sin\omega t \\ &= \frac{1}{2}E_P\, e^{i\frac{\psi}{2}} \left(2i\,\left[\cos\frac{\psi}{2}\,\cos\omega t + \sin\frac{\psi}{2}\,\sin\omega t\right] + \right. \\ &\quad \int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z\, e^{-i\frac{\psi}{2}}(\sin\omega t - i\,\cos\omega t) + \\ &\quad \left. \int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\, e^{i\frac{\psi}{2}}(\sin\omega t + i\,\cos\omega t)\right) \\ &= i\,E_P\, e^{i\frac{\psi}{2}} \left(\cos(\omega t - \frac{\psi}{2}) - \frac{1}{2}\,\int_0^d f_A(z)\,\mathrm{d}z\, e^{i(\omega t - \frac{\psi}{2})} + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2}\,\int_0^d \overline{f_B(z)}\,\mathrm{d}z\, e^{-i(\omega t - \frac{\psi}{2})}\right) \end{aligned} \tag{5.46}$$

On en déduit l'intensité correspondante au premier ordre en f_A et f_B :

$$\begin{aligned} I_A &= I_P \left(\cos^2(\omega t - \frac{\psi}{2}) \left[1 + \Re\left(\int_0^d (\overline{f_B(z)} - f_A(z))\,\mathrm{d}z\right)\right] + \right. \\ &\quad \left. \sin(\omega t - \frac{\psi}{2})\cos(\omega t - \frac{\psi}{2})\,\Im\left(\int_0^d (\overline{f_B(z)} + f_A(z))\,\mathrm{d}z\right)\right) \\ &= \frac{1}{2}I_P \left(1 + \cos\left[2\omega t - \psi - \Im\left(\int_0^d (\overline{f_B(z)} + f_A(z))\,\mathrm{d}z\right)\right]\right) \times \\ &\quad \left(1 + \Re\left(\int_0^d (\overline{f_B(z)} - f_A(z))\,\mathrm{d}z\right)\right) \end{aligned} \tag{5.47}$$

Dans ce cas, le déphasage Φ mesuré par la détection synchrone vaut, à une constante additive près :

$$\Phi = -\psi - \Im\left(\int_0^d (\overline{f_B(z)} + f_A(z))\,\mathrm{d}z\right) \tag{5.48}$$

En remplaçant f_B et f_A par leurs expressions données par l'équation (5.43), on trouve

$$\Phi = -\psi + k\,\theta_0\,\cos\varphi_0 \times \int_0^d \tan\theta(z)\,\left(1-\frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)^2\,\cos\left(k\,\int_0^z\left(n_{\text{eff}}(z')-n_o\right)\,\mathrm{d}z'\right)\,\mathrm{d}z \tag{5.49}$$

où ψ est donné par l'expression (5.32a).

5.b Annexe : Effet de la convection

Il est connu qu'un gradient de température horizontal entraîne un écoulement horizontal de convection sans seuil. Cet écoulement peut exercer un couple sur le directeur et l'incliner dans la direction du gradient. Notons que cet effet ne peut se produire que dans la géométrie homéotrope et pas dans la géométrie planaire. Le moteur de la convection est la variation de la densité avec la température. Nous noterons α_0 le coefficient de dilatation thermique : $\alpha_0 = -\frac{1}{\rho}\,\partial\rho/\partial T$ où ρ est la masse volumique du cristal liquide. Faisons le calcul dans la limite d'un faible gradient de température.

On cherche la solution sous la forme d'un écoulement stationnaire de la forme $\vec{v} = v(z)\,\vec{e}_x$ compte tenu que l'épaisseur d est très petite devant les dimensions horizontales de l'échantillon. L'équation de Navier-Stokes s'écrit

$$\rho\,\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} = \vec{0} = -\vec{\nabla}p + \rho\,\vec{g} + \eta_c\,\Delta\vec{v} \tag{5.50}$$

où p désigne la pression, $\vec{g}$ le champ de pesanteur et η_c la viscosité. La solution s'écrit

$$p(x,z) = p_0(x) + \rho(x)\,g\,\left(\frac{h}{2}-z\right) \tag{5.51a}$$

$$v(z) = \frac{1}{2\eta_c}\,\left(g\,\frac{\partial\rho}{\partial x}\left(\frac{h\,z^2}{2}-\frac{z^3}{3}\right)+z^2\,\frac{\partial p_0}{\partial x}\right)+B\,z+C \tag{5.51b}$$

où B et C sont deux constantes d'intégration. Les conditions aux limites permettant de déterminer ces constantes sont $v = 0$ en $z = 0$ et $z = d$. On a de plus la condition que l'écoulement moyen est nul, ce qui s'écrit $\int_0^d v\,\mathrm{d}z = 0$. Cela impose que p_0 soit indépendant de x. La vitesse de

l'écoulement s'exprime donc finalement comme

$$\begin{aligned} v(z) &= \frac{-g}{6\eta_c}\frac{\partial \rho}{\partial x}\, z\,(h-z)\left(z-\frac{h}{2}\right) \\ &= \frac{\alpha_0\,\rho\,g}{6\eta_c}\, G\, z\,(h-z)\left(z-\frac{h}{2}\right) \end{aligned} \tag{5.52}$$

L'équation d'équilibre des couples en présence de cet écoulement stationnaire s'écrit

$$\vec{n}\times\left(\vec{h}_{\text{mol}}-\gamma_1\,\vec{\Omega}\times\vec{n}-\gamma_2\,\vec{n}\cdot\mathbf{A}\right) \tag{5.53}$$

où γ_2 est une viscosité, $\vec{\Omega}=\frac{1}{2}\vec{\nabla}\times\vec{v}$ et $(\vec{n}\cdot\mathbf{A})_i=\frac{1}{2}n_j\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i}+\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)$. Dans le cas d'un nématique [9] en ancrage homéotrope et dans la limite d'un faible gradient de température, l'équation vérifiée par θ est la suivante :

$$K_3\,\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}=\frac{\alpha_0\,\rho\,g}{24\eta_c}\,G\,(\gamma_1-\gamma_2)\left(h^2-6h\,z+6z^2\right) \tag{5.54}$$

Cette équation s'intègre directement. Sachant que $\theta=\frac{\pi}{2}$ en $z=0$ et en $z=d$, on obtient alors :

$$\theta(z)=\frac{\alpha_0\,\rho\,g}{48K_3\,\eta_c}\,G\,(\gamma_1-\gamma_2)\left(h^2\,z^2-2h\,z^3+z^4\right) \tag{5.55}$$

En tenant compte des résultats (5.18) et (5.37), on en déduit que le déphasage dû à la convection calculé à l'ordre le plus bas en G s'exprime dans ce cas sous la forme :

$$\Phi=k\,n_o\left(\frac{\alpha_0\,\rho\,g\,G}{144K_3\,\eta_c}\right)^2\frac{ne^2-no^2}{70\,ne^2}\,(\gamma_1-\gamma_2)\,d^9 \tag{5.56}$$

On voit d'ores et déjà que ce terme est proportionnel à d^9 alors que le déphasage calculé au paragraphe 5.1.2 est en d^5. Expérimentalement, la dépendance observée est en d^5, ce qui montre que l'effet de la convection est négligeable pour les épaisseurs d'échantillon utilisées. De plus, en ordre de grandeur, $\eta_c\sim\gamma_1\sim\gamma_2\sim 0,1$ Pa s, $\alpha_0\sim 2\times10^{-3}$ K^{-1} [Zyw03] et $\rho\sim 10^3$ kg m^{-3}. On en déduit que le déphasage dû à la convection dans un échantillon de 100 μm est 200 fois plus faible que le déphasage

9. En considérant un nématique, on fait abstraction des effets déjà décrits dans les équations (5.1).

donné par l'équation (5.11), ce qui explique pourquoi l'effet n'est pas observé dans nos expériences.

Notons finalement qu'Éber et Jánossy avaient également fait l'expérience dans un nématique et n'ont pu mesurer aucune inclinaison du directeur. Cela confirme bien que l'on peut négliger la convection dans ces expériences.

5.c Annexe : Calcul des incertitudes

Les incertitudes sur les résultats des mesures et sur les coefficients qu'on en déduit doivent être estimées avec la plus grande rigueur. En effet, on ne pourra conclure quant à la nullité du coefficient Lehmann qu'en comparant la valeur obtenue, jamais rigoureusement nulle expérimentalement, à son intervalle de confiance.

Pour éliminer les artefacts, nous avons répété et diversifié nos méthodes de mesure des constantes physiques du mélange. Toutes ces méthodes ont donné des résultats compatibles entre eux.

La question s'est ensuite posée de savoir comment utiliser toutes les mesures réalisées pour déduire les valeurs des constantes physiques avec la meilleure précision possible. Prenons l'exemple des constantes élastiques : une première série d'expériences [10] nous permet de mesurer K_1, à $\varepsilon_0\varepsilon_a$ près [11], et K_3/K_1 ainsi que les intervalles de confiance correspondants. Ces deux mesures permettent de déduire une valeur de K_3 et son intervalle de confiance. Une deuxième méthode [12] nous donne accès à K_3 directement et à l'incertitude correspondante. De ces deux valeurs de K_3 obtenues séparément, il est possible de déduire une moyenne pondérée et un nouvel intervalle de confiance, meilleur, pour K_3. Cependant, cette méthode n'améliore pas la précision sur la mesure de K_1. Or cela aurait été le cas si nous avions estimé les incertitudes dans l'ordre inverse : en déduisant K_1 des mesures de K_3 et K_3/K_1 puis en faisant une moyenne avec la mesure directe. Dès lors, dans quel ordre calculer les incertitudes, sachant qu'il faut tenir compte également des mesures de K_2 et ν_{eff} qui ont été obtenues chacune par plusieurs méthodes ?

Le calcul d'incertitude que nous avons utilisé permet de déduire simultanément les valeurs et intervalles de confiance de toutes les constantes mesurées. En voici le principe [Tau88] :

10. Courbes de capacité.

11. Dans toute cette annexe, nous allons systématiquement « oublier » $\varepsilon_0\varepsilon_a$ pour simplifier les notations.

12. Limite spinodale du TIC.

Pour chaque série indépendante de mesures, on détermine une fonction de vraisemblance de la grandeur mesurée. Ainsi, dans le cas d'une mesure de X où l'on a obtenu $X = x \pm \mathrm{d}x$, on écrit la fonction

$$p(\hat{X}) \propto \exp\left(-\frac{(\hat{X}-x)^2}{2\mathrm{d}x^2}\right) = \exp(Err(\hat{X})) \tag{5.57}$$

qui correspond à une probabilité que la vraie valeur de X soit $\hat{X}$ sachant que la mesure a donné $x \pm \mathrm{d}x$.

Dans le cas où une même série de mesures donne accès à plusieurs grandeurs, il faut tenir compte des corrélations éventuelles entre les valeurs déterminées :

$$p(\hat{X}_1,\ldots,\hat{X}_N) \propto \exp\left(-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} \hat{X}_1-x_1 & \ldots & \hat{X}_N-x_N \end{pmatrix}\mathbf{C}^{-1}\begin{pmatrix} \hat{X}_1-x_1 \\ \ldots \\ \hat{X}_N-x_N \end{pmatrix}\right) \tag{5.58}$$

où $\mathbf{C}$ est la matrice de covariance.

Dans le cas où une mesure donne accès à une combinaison de constantes du matériau, par exemple $K_3/K_1 = k_{31} \pm \mathrm{d}k_{31}$, on écrit la fonction de vraisemblance comme une fonction de ces constantes, à savoir K_1 et K_3 dans l'exemple choisi :

$$p(\hat{K}_1,\hat{K}_3) \propto \exp\left(-\frac{\left(\frac{\hat{K}_3}{\hat{K}_1}-k_{31}\right)^2}{2\mathrm{d}k_{31}^2}\right) \tag{5.59}$$

Notons que la fonction p n'est alors plus une gaussienne.

La fonction de vraisemblance globale, prenant en compte plusieurs séries indépendantes de mesures est le produit des fonctions de vraisemblance. On écrit donc la fonction de vraisemblance globale, tenant compte de toutes les mesures couplées effectuées. C'est une fonction p de $\hat{K}_1$, $\hat{K}_2$, $\hat{K}_3$, $\hat{\nu}_{\mathrm{eff}}$ présentant un maximum plus ou moins large. Les valeurs des grandeurs correspondantes données dans l'Annexe A ont été estimées d'après cette fonction. Elles correspondent au maximum de vraisemblance, donc au maximum de la fonction p. À ce point particulier noté (k_1,k_2,k_3,ν), les dérivées de la fonction de vraisemblance par rapport à toutes ses variables s'annulent, ou, ce qui revient au même, les dérivées de son logarithme, noté Err, s'annulent. Quant aux intervalles de confiance, ils sont liés à la largeur du maximum de la fonction de vraisemblance. Le calcul consiste donc à développer Err en série de Taylor à l'ordre 2 autour de son maximum (k_1,k_2,k_3,ν). Cela permet de l'approximer dans la

région d'intérêt par l'expression quadratique qu'il a dans l'équation 5.58. On peut donc écrire

$$Err \approx -\frac{1}{2}\left(\hat{K}_1 - k_1, \hat{K}_2 - k_2, \hat{K}_3 - k_3, \hat{\nu}_{\text{eff}} - \nu \right) \mathbf{A} \begin{pmatrix} \hat{K}_1 - k_1 \\ \hat{K}_2 - k_2 \\ \hat{K}_3 - k_3 \\ \hat{\nu}_{\text{eff}} - \nu \end{pmatrix} + \text{cte} \tag{5.60}$$

où $\mathbf{A}$ est une matrice symétrique contenant au signe près les dérivées secondes de Err autour de son maximum et dont on déduit la matrice de covariance et les intervalles de confiance correspondants par $\mathbf{C} = \mathbf{A}^{-1}$.

Notons que, si l'on avait choisi de calculer les incertitudes de la façon habituelle dans un ordre quelconque, on aurait trouvé des valeurs proches, mais moins précises que celles présentées à la fin de ce chapitre ainsi que dans l'Annexe A à la fin de la thèse où sont résumées les valeurs expérimentales de toutes les grandeurs mesurées. En particulier, notre conclusion sur la non-nullité du coefficient Lehmann resterait évidemment inchangée.

Chapitre 6

Effet Lehmann thermique : mesures dynamiques

Il faut parfois longtemps pour
qu'une vérité démontrée devienne
une vérité acceptée.

G. Le Bon, Les incertitudes de
l'heure présente

Dans ce chapitre, nous présentons trois expériences mettant en jeu une rotation continue du directeur et permettant des mesures quantitatives. La première permet une mesure directe de la rotation Lehmann à la température de compensation. Elle utilise un ancrage particulier, dit glissant, qui sera d'abord décrit au début du chapitre. La deuxième expérience permet de montrer que le coefficient Lehmann ne change pas de signe de part et d'autre du point de compensation. La troisième expérience est similaire à l'expérience initiale de Lehmann, que nous avons reproduite dans des gouttes en suspension dans la phase isotrope.

6.1 Ancrage glissant

6.1.1 Motivations

Nous avons vu que l'effet Lehmann électrique, s'il existe, est souvent en compétition avec d'autres effets flexo-électriques ou électro-hydrodynamiques qui rendent les expériences délicates à interpréter. Nous avons

donc décidé de nous focaliser sur l'effet Lehmann thermique. Or, les mesures statiques du coefficient Lehmann thermique, comme celles de l'expérience d'Éber et Jánossy, font intervenir une combinaison d'autres grandeurs du matériau. Cette correction à apporter est du même ordre de grandeur que le coefficient Lehmann et constitue une source très importante d'incertitudes expérimentales, au point que certains pourraient encore douter de la validité de la mesure [1]. Nous avons donc essayé dans un second temps de mettre en évidence directement l'effet Lehmann en réalisant des expériences mettant en jeu une véritable rotation continue du directeur.

Le principal obstacle à la rotation du directeur est la présence des bords. En effet, les lames de verre de la cellule imposent généralement, du fait de l'ancrage fort, une orientation fixe du directeur à leur surface. Dans la géométrie la plus simple, planaire, où le cholestérique prend spontanément une structure en hélice, un ancrage azimutal empêche la rotation continue de cette hélice.

Nous avons donc mis au point un nouveau traitement de la surface des lames de verre des cellules qui permet d'imposer un ancrage zénithal planaire fort tout en laissant au directeur la possibilité de tourner dans le plan des lames de verre. C'est ce que nous appellerons dans la suite un ancrage « glissant ». Le développement de cet ancrage a donné lieu à une publication [Osw08d].

Notons qu'un ancrage homéotrope permettrait aussi une rotation continue dans le plan des lames, mais la structure du directeur n'est généralement pas une simple hélice puisqu'il se forme souvent des doigts. La configuration idéale pour étudier une rotation continue du directeur tout en évitant les problèmes dus à l'ancrage serait le TIC. Malheureusement, seul un cristal liquide cholestérique d'anisotropie diélectrique négative peut être stabilisé dans cette configuration au moyen d'un champ électrique alternatif. Ce n'est pas le cas de notre mélange. Par ailleurs, la détection optique de la rotation requiert que la torsion spontanée ne soit pas trop grande [2]. Or on peut raisonnablement supposer que l'effet Lehmann sera d'autant plus important que la concentration en molécules chirales est grande. L'idéal serait donc d'utiliser un cholestérique compensé, concentré en molécules chirales, d'anisotropie diélectrique négative. Hélas, nous ne disposons pas d'un tel cristal liquide [3].

1. Cf. les critiques de Pleiner et Brand.
2. Plus précisément, il faut que $q_0\,\lambda \ll \Delta n$ où λ est la longueur d'onde de la lumière.
3. Nous avons essayé de faire cette expérience avec un mélange non compensé de nématique *ZLI*2806 avec 0,52% en masse de la molécule chirale *ZLI*811, produits par *Merck*. Mais aucune rotation n'a été observée pendant 16 heures, avec un gradient de

Nous avons néanmoins réalisé des expériences en ancrage homéotrope, sur des doigts cholestériques, qui seront présentées après celles en ancrage glissant, dans la section 6.3.

6.1.2 Protocole et caractérisation

Venons en maintenant à la méthode que nous avons utilisée pour réaliser un ancrage glissant. Au contact de certains liquides, le directeur s'aligne parallèlement à la surface mais n'a pas d'orientation fixée. L'idée pour obtenir un ancrage glissant a donc consisté à déposer une fine couche d'un tel liquide sur les plaques de verre. Les contraintes imposées pour le choix du liquide sont qu'il ne doit pas se mélanger avec le cristal liquide et qu'il doit rester sur les lames, donc bien mouiller le verre. Évidemment, il doit aussi donner un ancrage planaire, ce qui n'est pas le cas de tous les liquides.

Le protocole qui a été mis au point avec l'aide d'Andrzej Żywociński consiste à utiliser comme liquide le durcisseur d'une colle [4] époxy, *Structalit 7* d'*Eleco*. Nous ne connaissons pas la composition exacte de ce durcisseur commercial, mais nous savons néanmoins il s'agit d'un polymercaptan. Le protocole consiste à étaler par spin-coating le durcisseur. Celui-ci a été préalablement dissout à 5% en masse dans de la butanone. Le liquide ainsi obtenu a une viscosité relativement faible et peut être filtré au travers d'un filtre de $0,2$ μm pour éliminer les poussières. Une fois la couche liquide étalée, le solvant est évaporé à $60°C$ sous vide pendant une heure. On obtient ainsi les lames de verre recouvertes d'une fine couche [5] liquide de durcisseur. Les cellules une fois assemblées sont remplies par capillarité en phase isotrope, puis scellées.

Notons que la température de transition cholestérique-isotrope est environ $1°C$ plus basse dans les cellules traitées en ancrage glissant que dans les cellules habituelles. Cela provient probablement d'une légère pollution de notre cristal liquide par le durcisseur. En revanche, la température de compensation ne varie pratiquement pas.

température non contrôlé il est vrai, puisque la cellule était seulement posée sur la plaque d'un four à $90°C$ et refroidie sur le haut par un souffle d'air comprimé à température ambiante. Il est clair que cette expérience doit être tentée de nouveau.

4. Des ancrages plus ou moins glissants ont déjà été reportés dans la littérature avec d'autres produits (colle UV, *GLYMO*) [Dozoo, Neso7].

5. L'épaisseur de la couche a été mesurée par interférométrie. Elle est d'environ $0,2$ μm.

Ancrage planaire fort dégénéré

Lors de la transition isotrope-cholestérique, de nombreuses disinclinaisons se forment, cf figure 6.1. Ce sont surtout des disinclinaisons de rang $\pm\frac{1}{2}$ qui ne peuvent se former qu'en ancrage planaire dégénéré, c'est-à-dire non orienté. Notons que des disinclinaisons de rang ± 1 sont aussi présentes, mais moins nombreuses car elles demandent plus d'énergie.

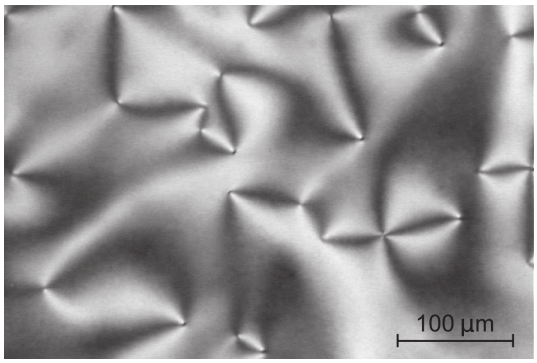


Figure 6.1 – Texture observée entre polariseurs croisés à la température de compensation après refroidissement depuis la phase isotrope.

Pour confirmer le caractère planaire de l'ancrage, nous avons mesuré la capacité de cellules d'épaisseur 10 μm en fonction de la tension appliquée, suivant la méthode utilisée dans la section 3.3. On déduit de ces mesures la constante diélectrique moyenne, qui dépend de l'orientation du directeur. L'expérience montre que la constante diélectrique des échantillons mesurée à basse tension [6] est égale à la constante diélectrique transverse du mélange à 1% près, ce qui confirme bien que l'ancrage est planaire.

Par ailleurs, la comparaison de la totalité de la courbe de capacité en fonction de la tension avec celle mesurée sur une cellule en ancrage planaire fort traditionnel ne montre aucune déviation, cf. figure 6.2. Cela implique que l'ancrage zénithal est relativement fort. Pour estimer l'énergie d'ancrage associée, W_θ, on utilise l'expression du champ électrique nécessaire pour briser l'ancrage et réorienter le directeur sur les lames [Neh76] :

$$E_{\text{seuil}} = \frac{W_\theta}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_a \left(\frac{K_1+K_3}{2}\right)}} \tag{6.1}$$

6. C'est-à-dire en dessous du seuil de Fréedérickz.

Comme à 20 V, ce champ n'est pas atteint sur un échantillon de 10 μm, on en déduit une borne inférieure pour l'énergie d'ancrage :

$$W_\theta > 3 \times 10^{-5} \text{ J m}^{-2} \tag{6.2}$$

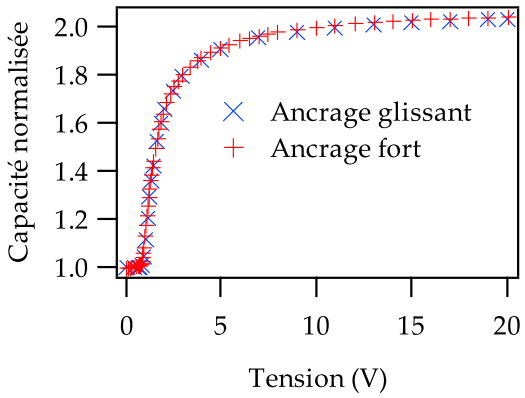


Figure 6.2 – Capacité en fonction de la tension appliquée, mesurée à la température de compensation dans un échantillon standard et dans un échantillon traité en ancrage glissant sur une des deux lames. $f = 10$ kHz. Les deux courbes se superposent aux incertitudes expérimentales près.

Remarquons finalement que, même si le cristal liquide est légèrement pollué par le durcisseur, le seuil de la transition de Fréedérickz n'est pas modifié par rapport à un ancrage traditionnel, ce qui signifie que K_1 n'est pas affecté par cette pollution. D'autre part, la viscosité rotationnelle a également pu être mesurée sur ces échantillons, en utilisant la méthode de la section 3.5. Nous avons trouvé la même valeur que dans les cellules standard, ce qui montre que γ_1 n'est pas affecté non plus par la pollution des échantillons.

Ancrage glissant

L'observation de paires isolées de défauts $\pm\frac{1}{2}$ tels que ceux de la figure 6.1 révèle que ceux-ci se déplacent spontanément l'un vers l'autre jusqu'à se rencontrer et s'annihiler, cf. figure 6.3. Cela indique clairement que l'ancrage est non seulement planaire, mais aussi qu'il permet la réorientation du directeur dans le plan des lames et qu'il est donc glissant.

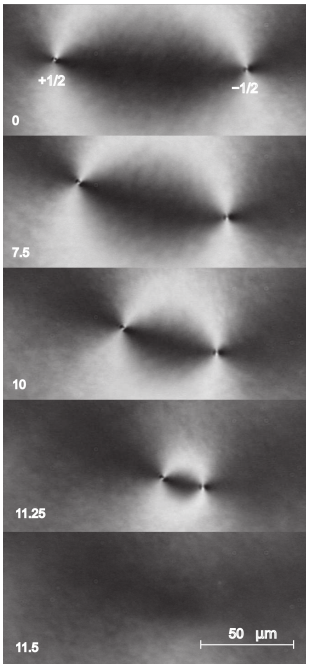


Figure 6.3 – Séquence d'images entre polariseurs croisés montrant l'annihilation spontanée de deux disinclinaisons de rang $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ à la température de compensation. L'épaisseur est de 10 μm et le temps est donné en minutes.

Il est probable que le directeur qui tourne sur les lames de verre soit tout de même soumis à un couple visqueux de surface. Pour le mesurer, nous avons réalisé l'expérience qui suit :

Nous avons construit une cellule mixte avec une lame traitée en ancrage planaire fort [7] et l'autre en ancrage glissant. Le directeur dans l'épaisseur de la cellule prend alors une structure en hélice dont le pas correspond à la torsion spontanée du cholestérique.

Dans un premier temps, nous avons changé la température très doucement. Dans cette limite quasistatique, la torsion spontanée du cholestérique change et le directeur tourne sur la lame glissante jusqu'à ce que l'hélice atteigne la nouvelle torsion spontanée. L'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés est enregistrée en fonction de la température, la direction du polariseur d'entrée étant alignée avec la direction d'ancrage fixe. Le calcul de l'intensité transmise conduit, pour une hélice parfaite, à

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} - \cos\left(2q_0 d\right) \frac{\kappa^2 + \cos\left(2q_0 d\sqrt{1+\kappa^2}\right)}{2(1+\kappa^2)} - \sin\left(2q_0 d\right) \frac{\sin\left(2q_0 d\sqrt{1+\kappa^2}\right)}{2\sqrt{1+\kappa^2}} \tag{6.3}$$

7. réalisé en utilisant du polyimide frotté

avec $\kappa = \frac{\pi\,\Delta n}{q_0\,\lambda} = \frac{k\,\Delta n}{2q_0}$, $\lambda = 546$ nm. L'ajustement de la courbe expérimentale par cette expression permet de détecter le minimum d'intensité correspondant à la température d'inversion, mais aussi de mesurer l'épaisseur de l'échantillon. Un exemple est donné sur la figure 6.4.

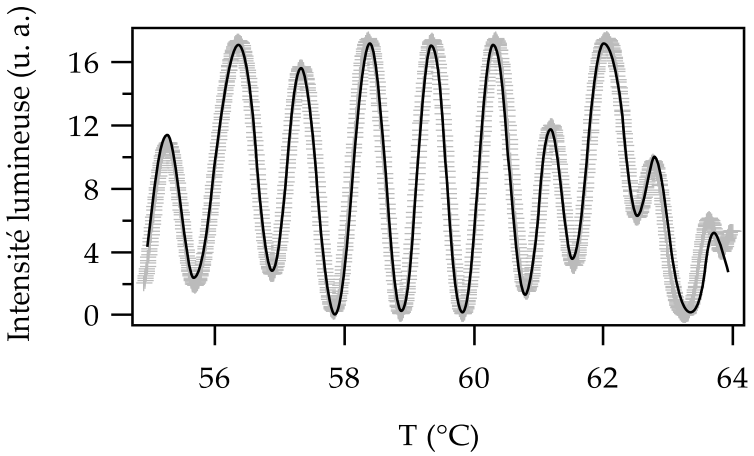


Figure 6.4 – Transmission optique entre polariseurs croisés en fonction de la température. Les points correspondent à l'expérience et la ligne continue à l'équation (6.3). Épaisseur $23,8\ \mu$m.

Dans un second temps, nous avons cherché à mesurer la viscosité de surface. Pour ce faire, il faut changer la température suffisamment vite et détecter un retard du directeur par rapport à son orientation d'équilibre. Sur la figure 6.5 sont représentées des mesures de l'intensité transmise en fonction de la température en chauffant et en refroidissant. Notons que la température est mesurée *in situ* et en temps réel en mesurant par la méthode 4 fils la résistance d'un fil de tungstène de 10 μm de diamètre tendu à l'intérieur du cristal liquide. Sans cela, le temps de réponse du four *Mettler* utilisé devrait être pris en compte, ce qui rendrait la mesure très imprécise et, de ce fait, irréalisable. Près de la température de compensation T_0 l'état est presque uniformément aligné. Dans ces conditions, le plan de polarisation de la lumière suit l'hélice du directeur — il y a rotation adiabatique. Le minimum T_m de la courbe enregistrée en chauffant ou en refroidissant l'échantillon à une vitesse contrôlée (rampe de température) correspond donc exactement à un état où le directeur sur la lame glissante est parallèle à la direction d'ancrage fixe et donc perpendiculaire à l'analyseur.

Sur le plan théorique, l'équation régissant l'évolution du directeur au

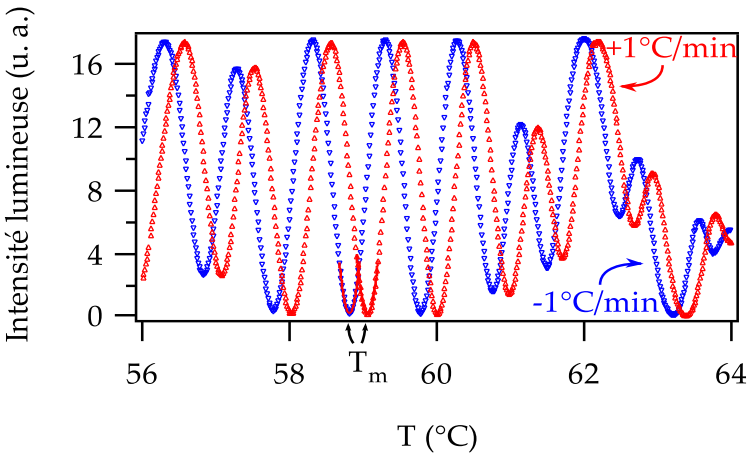


Figure 6.5 – Courbe de transmission optique entre polariseurs croisés pour deux rampes de température d'amplitudes égales mais de signes opposés. Les températures T_m sont obtenues en ajustant les courbes par des paraboles autour des minima locaux. Épaisseur 23,8 μm.

cours d'une rampe de température est la suivante :

$$\gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \tag{6.4}$$

Les conditions aux limites sur les lames du bas, où l'ancrage est fixe, et sur la lame du haut, où l'ancrage est glissant, sont respectivement

$$\varphi = 0 \tag{6.5a}$$

$$\gamma_S \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -K_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} - q_0[T(t)] \right) \tag{6.5b}$$

où $q_0[T(t)]$ est la torsion d'équilibre du cholestérique et γ_S une viscosité de surface phénoménologique [Gen95].

Expérimentalement, nous imposons une rampe de température constante $r = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$, de sorte que

$$T(t) = T_0 + r\, t \tag{6.6}$$

La solution de ces équations est donnée par

$$\varphi(z,t) = \frac{\omega}{3\omega_B} \left(\frac{z}{d}\right)^3 + \omega \left[t - \left(\frac{1}{\omega_B} + \frac{1}{\omega_S} \right) \right] \tag{6.7}$$

où $\omega = r\, d\, \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}$ est la vitesse angulaire de rotation du directeur imposée par la rampe de température, $\omega_B = \frac{2K_2}{\gamma_1\, d^2}$ le taux de relaxation volumique et $\omega_S = \frac{K_2}{\gamma_S\, d}$ le taux de relaxation surfacique.

Près de T_0, la transmission optique s'annule (extinction) lorsque $\varphi(d,t) = 0$. Cette condition est remplie au temps $t_0 = \frac{1}{\omega_S} + \frac{2}{3\omega_B}$, correspondant à la température $T_m = T_0 + r\left(\frac{1}{\omega_S} + \frac{2}{3\omega_B}\right)$. Ainsi, en mesurant la variation de T_m en fonction de la rampe de température r, on peut déterminer ω_S et donc γ_S puisque :

$$\frac{\mathrm{d}T_m}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{\omega_S} + \frac{2}{3\omega_B} = \frac{\gamma_S}{K_2}\, d + \frac{\gamma_1}{3K_2}\, d^2 \tag{6.8}$$

De cette façon, on trouve, en ajustant les données expérimentales représentées sur les figures 6.6 et 6.7, et compte tenu des incertitudes sur γ_1 et sur K_2,

$$\gamma_S = 3,2 \pm 0,8 \times 10^{-7} \text{ Pa s m}$$

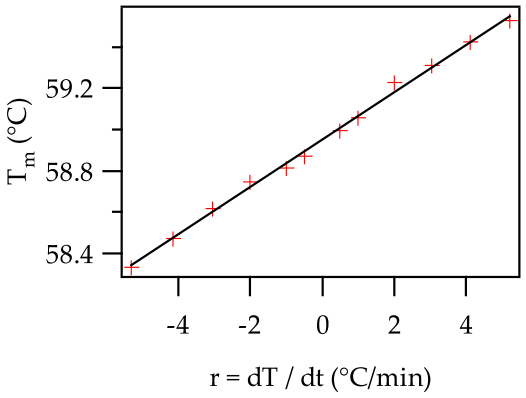


Figure 6.6 – Température T_m en fonction de la rampe de température r pour un échantillon d'épaisseur $23,8\ \mu$m et son ajustement par une loi linéaire.

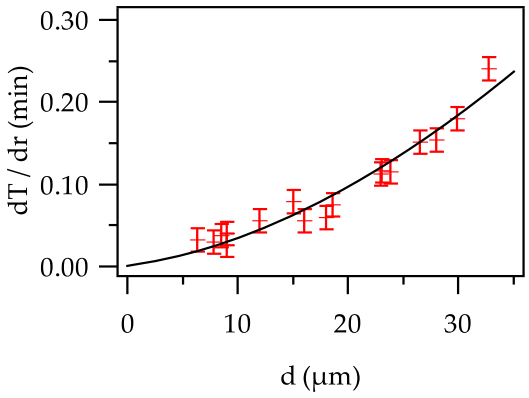


Figure 6.7 – Dérivée $\frac{\mathrm{d}T_m}{\mathrm{d}r}$ en fonction de l'épaisseur de l'échantillon d. La ligne continue est le meilleur ajustement par l'équation (6.8) en prenant $\gamma_1 = 0,075$ Pa s et $K_2 = 2,8 \times 10^{-12}$ N.

Soulignons pour conclure cette section que ces cellules mixtes avec un ancrage glissant et un ancrage fort permettent également de mesurer simplement le signe de la torsion spontanée. Il suffit pour cela de mesurer la direction de polarisation de la lumière à la sortie de la cellule, qui coïncide avec le directeur pour des faibles torsions. Nous avons ainsi vérifié que pour notre mélange, $\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ est positif. Le cholestérique est donc droit pour $T > T_0$ et gauche pour $T < T_0$.

6.2 Mesure directe du coefficient Lehmann à la température de compensation

Le travail présenté dans cette section a donné lieu a une publication [Oswo8a].

6.2.1 Dispositif expérimental

Pour imposer aux échantillons un gradient de température vertical, nous avons conçu le dispositif suivant, qui a été réalisé à l'atelier de mécanique par Franck Vittoz, cf. figure 6.8.

Dans ce montage, la cellule est placée entre deux fours transparents en verre contrôlés en température à $\pm 0,01°C$ grâce à la circulation d'eau de deux bains thermostatés indépendants [8]. Un système de vannes permet d'aiguiller l'eau de chaque bain soit vers le four du bas, soit vers le four du haut, ce qui permet d'inverser rapidement la température des fours. Deux fines couches de glycérol améliorent les contacts thermiques entre les plaques de verre des fours et celles de la cellule. Nous avons vérifié que la température de l'échantillon est bien donnée par $\frac{1}{2}(T_b + T_h)$ à $\pm 0,1°C$ quelles que soient les valeurs des températures du bain du bas, T_b, et du haut, T_h. Un microscope polarisant *Leica* et une caméra [9] permettent d'observer l'échantillon et d'enregistrer des images. Dans la suite, nous noterons $\Delta T = T_h - T_b$. Cette quantité est directement proportionnelle au gradient de température.

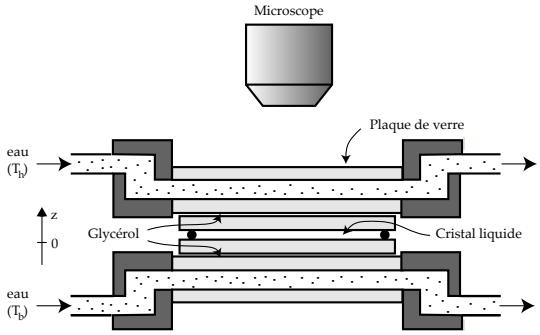


Figure 6.8 – Dispositif expérimental permettant d'imposer un gradient de température vertical, tout en permettant l'observation de l'échantillon.

8. *Julabo MH* et *Lauda MGW*.
9. *Pike F* 145*B*

Le gradient de température est donné par

$$G = \frac{\Delta T}{4e}\,\frac{\lambda_V}{\lambda_C} \tag{6.9}$$

où e est l'épaisseur de chaque lame de verre, qui sont au nombre de 4, cf. figure 6.8, tandis que λ_V et λ_C sont respectivement les conductivités thermiques du verre et du cristal liquide. En pratique, $e = 1,1$ mm et $\lambda_V \sim 1\ \mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$. Nous avons négligé ici l'influence des couches de glycérol et de cristal liquide car elle sont beaucoup plus fines que les plaques de verre — typiquement 25 μm dans les expériences.

Pour mesurer le rapport $\frac{\lambda_V}{\lambda_C}$, nous avons remplacé la couche supérieure de glycérol par une couche de $8OCB$ pur. Ce dernier présente une transition nématique-smectique A à la température $T_{AN} = 66,2°C$. Cette transition est repérable au microscope. Elle peut donc être utilisée comme référence de température. La méthode pour mesurer le rapport des conductivités a donc consisté à faire varier les températures des bains, T_b et T_h, tout en maintenant la couche de $8OCB$ exactement à T_{AN}. Dans ces conditions, les températures des bains doivent satisfaire l'équation suivante :

$$T_b = \frac{4x+1}{x}\,T_{AN} - \frac{3x+1}{x}\,T_h \tag{6.10}$$

où $x = \frac{e}{d}\frac{\lambda_C}{\lambda_V}$. Ainsi, en mesurant comment T_b varie avec T_h, on peut en principe déduire le rapport des conductivités. Évidemment, lorsque la couche de cristal liquide est trop fine, $x \gg 1$, et la mesure n'est pas précise car la variation de T_b avec T_h devient indépendante de x. Pour cette raison, nous avons utilisé dans cette expérience une épaisseur de cristal liquide de 500 μm au lieu de 25 μm.

Nos résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 6.9. Le meilleur ajustement par l'équation (6.10) donne $x = 0,29$, ce qui entraîne

$$\frac{\lambda_V}{\lambda_C} \sim 7 \tag{6.11}$$

Après ces préliminaires, voyons maintenant comment mesurer le coefficient Lehmann.

6.2.2 Mesures

La première étape de la mesure est de repérer la température de compensation T_0. Comme on connaît cette dernière $\pm 0,5°C$, on commence par

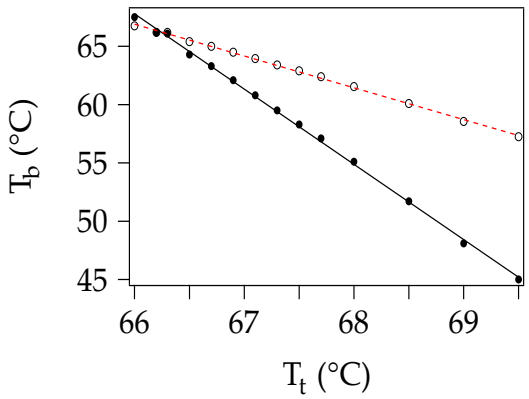


Figure 6.9 – Température du bain inférieur en fonction de la température du bain supérieur et le meilleur ajustement par l'équation (6.10). Les cercles vides donnent la température au centre de la cellule.

fixer les températures des fours à la température de compensation présumée. La cellule est traitée en ancrage glissant des deux côtés et l'une des lames de la cellule est recouverte de deux électrodes transparentes en ITO séparées par une bande large de 2 mm. Une différence de potentiel électrique est appliquée de part et d'autre de cette bande, créant un champ électrique parallèle aux lames de verre. Un fort champ électrique — correspondant typiquement à une tension de 500 V_{RMS} à 10 kHz — permet d'orienter le cristal liquide et de dérouler l'hélice cholestérique dans la région située entre les électrodes. Dans ces conditions, le cristal liquide apparaît noir entre polariseurs croisés lorsque le polariseur est parallèle au champ électrique. On coupe ensuite le champ électrique ; si la température est différente de T_0, l'hélice se reforme et l'extinction n'est plus totale. En revanche, l'extinction persiste si la température est égale à T_0, car le cristal liquide est spontanément déroulé à cette température. On détermine ainsi T_0 en cherchant la température pour laquelle l'extinction persiste après coupure du champ. Dans ces expériences, nous avons obtenu $T_0 = 57,8 \pm 0,1°C$.

Une fois T_0 déterminée, la différence de température est progressivement augmentée tout en maintenant l'échantillon à une température moyenne égale à T_0. Ce faisant, on observe que l'intensité lumineuse transmise entre les polariseurs croisés commence à osciller régulièrement dans le temps dès que le champ électrique est coupé. *Cette oscillation provient clairement de la rotation du directeur due à l'effet Lehmann*. Remarquons que l'intensité lumineuse oscille à une fréquence quatre fois plus grande que la fréquence de rotation du directeur, car elle passe par un minimum

chaque fois que le directeur est parallèle ou perpendiculaire à l'analyseur, soit quatre fois par tour. La figure 6.10 montre l'intensité en fonction du temps. Comme prévu, l'ajustement par une sinusoïde est très bon, ce qui indique que le directeur tourne de façon régulière sur les deux lames de verre.

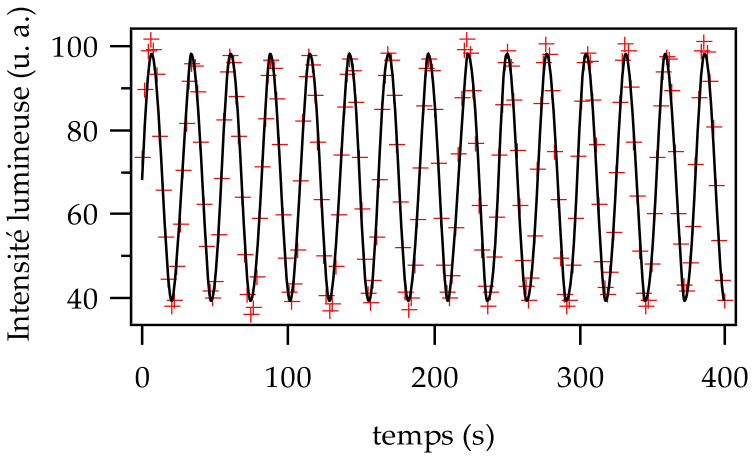


Figure 6.10 – Intensité mesurée entre polariseurs croisés en fonction du temps après avoir coupé le champ électrique. La ligne continue est le meilleur ajustement par une sinusoïde. $T = T_0$ et $\Delta T = 40°C$. $d = 25$ μm.

La figure 6.11 représente la vitesse angulaire ω du directeur en fonction de la différence de température ΔT. Ce graphe montre que la vitesse angulaire est proportionnel à ΔT, et donc à G. Enfin, nous avons mesuré ω en fonction de la température moyenne de l'échantillon, à ΔT constant. Les mesures sont reportées sur la figure 6.12

6.2.3 Valeur du coefficient Lehmann

La conclusion immédiate des observations précédentes est que la vitesse angulaire du directeur, et donc le coefficient Lehmann ne s'annulent pas à la température de compensation, contrairement à la torsion spontanée. Cela confirme par une mesure directe et éclatante le résultat des expériences statiques, à savoir que la présence de molécules chirales suffit à briser la symétrie miroir de la phase à l'échelle macroscopique. La légère augmentation de la vitesse de rotation avec la température peut avoir deux origines : une augmentation de l'efficacité du mécanisme à l'origine de l'effet Lehmann, ou la diminution de la viscosité rotationnelle, les deux mécanismes pouvant s'ajouter.

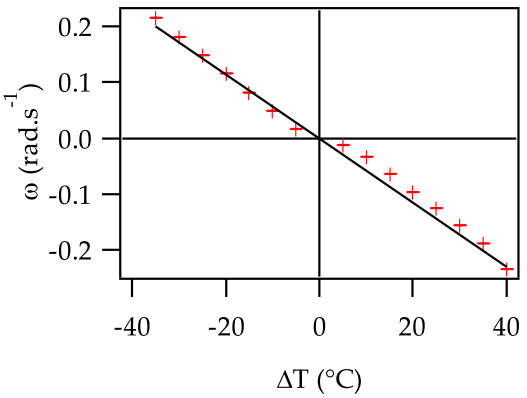


Figure 6.11 – Vitesse de rotation angulaire en fonction de la différence de température. $d = 25\ \mu$m et $T = T_0$.

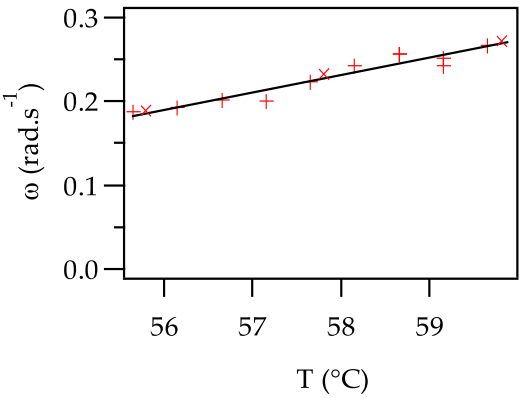


Figure 6.12 – Vitesse angulaire en fonction de la température moyenne de l'échantillon. $\Delta T = 40°C$ Les différents symboles correspondent à différents échantillons d'épaisseur $d = 25\ \mu$m.

Valeur absolue du coefficient Lehmann

Estimons à présent le coefficient Lehmann au point de compensation. L'équation d'évolution du directeur dans cette expérience est

$$\gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \nu\ G \tag{6.12}$$

Dans une « hélice » non déformée, $\varphi = q_0\, z + \varphi_0(t)$. Pour satisfaire l'équation précédente, on doit avoir $\varphi_0(t) = \omega\ t$ avec

$$\omega = -\frac{\nu\ G}{\gamma_1} \tag{6.13}$$

En réalité, on doit compléter l'équation (6.12) par des conditions aux limites qui tiennent compte de la viscosité de surface γ_S. De plus, on peut prendre en compte la variation de la torsion avec la température dans l'épaisseur de l'échantillon, donc avec z. Dans ce cas, l'équation des couples en volume donne

$$\gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - K_2 \frac{\partial q_0}{\partial z} - \nu\ G \tag{6.14}$$

Les conditions aux limites sur les lames du bas, en $z = 0$ et du haut, en $z = d$, sont respectivement

$$\gamma_S \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} - q_0(0) \right) \tag{6.15a}$$

$$\gamma_S \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -K_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} - q_0(d) \right) \tag{6.15b}$$

La variation de la torsion spontanée avec z est due au gradient de température : $\frac{\partial q_0}{\partial z} = G \frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ où l'on peut considérer en première approximation que $\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T}$ est une constante. Dans ce cas, la solution des équations (6.14) et (6.15) est de la forme $\varphi(z,t) = A\ z^2 + B\ z + \omega\ t$ où A et B sont des constantes et

$$\omega = \frac{-\nu\ G}{\gamma_1 + 2\frac{\gamma_S}{d}} \tag{6.16}$$

Cette expression montre que tenir compte de la viscosité de surface revient donc à remplacer γ_1 dans l'équation (6.13) par une viscosité effective $\gamma_1^\star = \gamma_1 + 2\frac{\gamma_S}{d}$. En revanche, la variation de la torsion spontanée avec la température n'intervient pas dans cette expression.

En utilisant les valeurs des viscosité mesurées précédemment, on en déduit, d'après les mesures de vitesses angulaires représentées sur la figure 6.12, que

$$\nu \approx 1 \times 10^{-7}\ \mathrm{kg\ K^{-1}\ s^{-2}} \tag{6.17}$$

Cette valeur est deux à trois fois plus faible que celle trouvée par la méthode statique d'Éber et Jánossy. Cette différence peut provenir d'une surestimation du gradient de température. Notons que le rapport des conductivités thermiques a été mesuré à température plus haute que T_0 et dans un échantillon épais, donc mal orienté, ce qui entraîne une erreur supplémentaire. Par ailleurs, ce n'est pas le même échantillon de durcisseur qui a été utilisé pour mesurer la viscosité de surface et le coefficient Lehmann. Pour ces raisons, nous pensons que la valeur donnée ci-dessus n'est pas très précise — moins précise en tout cas que celle obtenue par la méthode statique — bien qu'elle donne le bon ordre de grandeur.

Signe du coefficient Lehmann

La simple observation des oscillations d'intensité lumineuse ne permet pas de savoir dans quel sens tourne le directeur. En revanche, la présence de défauts $\pm\frac{1}{2}$ dans l'échantillon peut être mise à profit pour

déterminer le signe de ν. En effet, le sens de rotation des branches d'extinction des disinclinaisons entre polariseurs croisés permet de déduire simplement le sens de rotation du directeur.

Calculons comment sont reliées les vitesses de rotation des branches d'extinction et du directeur. En désignant par ϑ l'angle polaire autour de la disinclinaison, l'orientation du directeur est donnée par

$$\varphi = m\ \vartheta + \omega\ t \tag{6.18}$$

où m est un demi-entier représentant le rang de la disinclinaison [10]. Choisissons comme origine des angles la direction du polariseur. Les branches d'extinction correspondent à $\varphi = 0\ [\frac{\pi}{2}]$. Elles ont donc pour équation

$$\vartheta = \frac{1}{m}\ \left(-\omega\ t + n\frac{\pi}{2}\right) \tag{6.19}$$

où n est un entier. La vitesse de rotation angulaire des branches d'extinction est donc $-\frac{\omega}{m}$.

Expérimentalement, la vitesse de rotation des branches des disinclinaisons de rang $-\frac{1}{2}$ est négative quand $G > 0$, cf. figure 6.13. On en déduit que la vitesse de rotation du directeur est également négative et que par conséquent, le coefficient Lehmann ν est positif.

Dans la section suivante, nous proposons une autre expérience mettant en évidence l'effet Lehmann thermique par une rotation continue du directeur.

6.3 Dérive des doigts cholestériques

La deuxième solution pour ne pas bloquer la rotation du directeur à la surface est d'utiliser un ancrage homéotrope. L'expérience décrite dans cette section est une preuve supplémentaire de la non annulation du coefficient Lehmann à la température de compensation. Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui de la section précédente, mais cette fois, nous allons travailler avec des cellules traitées en ancrage homéotrope. L'expérience décrite ci-après a donné lieu à une publication [Oswo8c].

6.3.1 Rappels sur les doigts cholestériques

Lorsqu'un cholestérique est confiné entre deux plaques traitées en ancrage homéotrope, il ne peut pas prendre sa structure naturelle en hé-

10. Si on fait un tour autour de la disinclinaison, le directeur tourne de m tours.

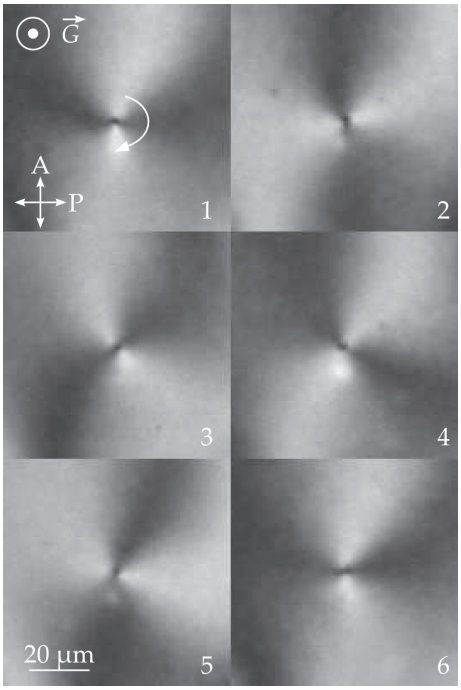


Figure 6.13 – Les deux branches d'extinction de cette disinclinaison de rang $-\frac{1}{2}$ tournent dans le sens des aiguilles d'une montre quand le gradient de température est positif. L'intervalle de temps entre deux images est de 11 s. $T = T_0$ et $\Delta T = 38,5°C$.

lice. Pour satisfaire les conditions aux limites tout en étant torsadé dans l'épaisseur, le système doit subir en plus des déformations en flexion et en éventail, qui lui coûtent de l'énergie. Si la torsion spontanée est faible, le pas est grand par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et la configuration stable du directeur est uniformément perpendiculaire aux lames de verres, comme dans un nématique. La torsion est alors nulle partout. En revanche, lorsque le produit $q_0\, d$ est grand [11], la configuration précédente est instable. Le système gagne davantage d'énergie en se torsadant qu'il ne lui en coûte pour se déformer en flexion et en éventail. La structure du champ de directeurs est alors complexe, et prend la forme d'objets allongés, appelés doigts cholestériques. Nous avons déjà mentionné qu'il existe plusieurs espèces de doigts qui diffèrent notamment par leurs symétries. Nous ne nous intéresserons qu'aux doigts de première espèce, appelés CF1, dont la structure est représentée sur la figure 6.14 [Oswoo].

Rappelons encore qu'il existe un rapport de confinement $q_0\, d = C^\star$ tel que la configuration déroulée et les doigts ont la même énergie. Dans ce cas, des doigts isolés peuvent coexister avec l'état déroulé. En pratique, dans notre mélange compensé, il existe donc pour chaque épaisseur d'échantillon deux valeurs de la température, de part et d'autre de T_0, qui satisfont ce critère. Notons que la moindre variation de tempé-

11. typiquement, supérieur à 2π.

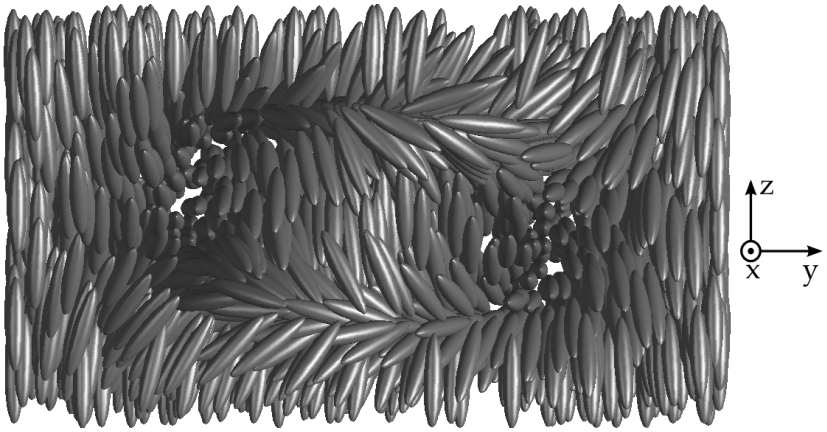


Figure 6.14 – Représentation de la structure d'un CF1. Cette structure ne comporte pas de disinclinaison. L'axe du doigt est perpendiculaire à l'image. Les CF1 sont invariants par rotation de π autour de leur axe. Remarquons qu'au milieu de l'échantillon et dans la direction perpendiculaire à l'axe du doigt, la structure se rapproche de celle d'une hélice presque parfaite.

rature favorise soit les doigts, soit l'état uniformément déroulé, ce qui se traduit par un allongement ou un raccourcissement des doigts. Il est donc expérimentalement important de se placer le plus près possible de la température d'équilibre. Notons enfin que les CF1 se terminent par deux bouts qui ne sont pas identiques, l'un étant arrondi et l'autre pointu. Ces doigts sont donc orientés.

6.3.2 Vitesse et sens de la dérive

Gil et Thiberge ont montré que l'effet Lehmann pouvait provoquer une dérive des CF1 perpendiculairement à leur axe, dans un champ électrique continu [Gil97]. Évidemment, l'effet Lehmann thermique peut, de la même manière, entraîner une dérive.

Rappelons le principe et le résultat de leur démonstration que nous avons simplifiée. La configuration du directeur est invariante par translation le long de l'axe du doigt cholestérique, x. On cherche une solution de l'équation des couples telle que la configuration du directeur soit à chaque instant identique à elle-même mais translatée selon y à la vitesse constante v.

Dans ce cas, l'énergie élastique par unité de longueur suivant l'axe du

doigt est constante, ce qui s'écrit

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\mathrm{d}F_e}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iint f_e \,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = \iint \frac{\partial f_e}{\partial t}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= \iint \frac{\delta f_e}{\delta \vec{n}}\cdot\frac{\partial \vec{n}}{\partial t}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = -\iint \vec{h}_{\mathrm{mol}}\cdot\frac{\partial \vec{n}}{\partial t}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \end{aligned} \tag{6.20}$$

Or l'équation des couples est, cf. chapitre 2

$$\gamma_1 \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \vec{h}_{\mathrm{mol}\,\perp} + \nu\,\vec{n}\times\vec{G} \tag{6.21}$$

Comme $\vec{n}$ est unitaire, $\iint \vec{h}_{\mathrm{mol}}\cdot\frac{\partial\vec{n}}{\partial t}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = \iint \vec{h}_{\mathrm{mol}\,\perp}\cdot\frac{\partial\vec{n}}{\partial t}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$. Multiplier scalairement l'équation (6.21) par $\frac{\partial\vec{n}}{\partial t}$ et intégrer sur l'espace conduit donc, d'après l'équation (6.20), à

$$\begin{aligned} \gamma_1 \iint \left(\frac{\partial\vec{n}}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}y\,\mathrm{d}z &= \nu \iint \frac{\partial\vec{n}}{\partial t}\cdot\left(\vec{n}\times\vec{G}\right)\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \\ &= \nu\,\vec{G}\cdot\iint \frac{\partial\vec{n}}{\partial t}\times\vec{n}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \end{aligned} \tag{6.22}$$

Si le doigt avance à vitesse v dans la direction y, on a

$$\frac{\partial\vec{n}}{\partial t} = -v\,\frac{\partial\vec{n}}{\partial y} \tag{6.23}$$

En reportant dans l'équation (6.22), il vient que la vitesse de dérive vaut

$$v = A\,\frac{\nu\,G}{\gamma_1}\,d \tag{6.24}$$

où A est un facteur géométrique sans dimension ne dépendant que de la topologie du doigt et valant

$$A = \frac{1}{d}\,\vec{e}_z\cdot\frac{\iint \vec{n}\times\frac{\partial\vec{n}}{\partial y}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}{\iint\left(\frac{\partial\vec{n}}{\partial y}\right)^2\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z} \tag{6.25}$$

Notons que dans un calcul limité à l'ordre 1 en G, il convient de faire les intégrales précédentes sur le champ de directeurs à l'équilibre. L'équation (6.24) montre que la vitesse de dérive est proportionnelle au produit $\nu\,G$, comme on pouvait l'attendre d'un couplage linéaire.

Remarquons aussi que, du fait que les CF1 sont orientés, les doigts représentés sur la figure 6.15 ne dérivent pas dans le même sens dans le même gradient de température. On peut retrouver ce résultat d'après l'équation (6.25). En effet, tourner un doigt de π autour de z est équivalent à faire la transformation $x \to -x$, $y \to -y$, $n_x \to -n_x$, et $n_y \to -n_y$. Cette transformation change A en $-A$, donc la vitesse change de signe comme prévu.

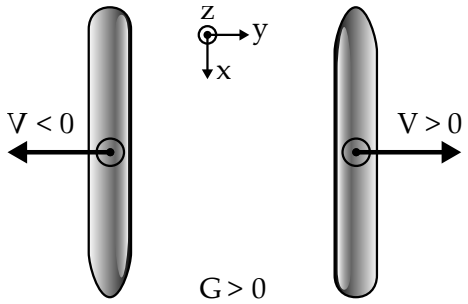


Figure 6.15 – Les deux doigts se transforment l'un en l'autre par une rotation de π autour de z. Ils dérivent dans deux directions opposées sous l'action du même gradient de température.

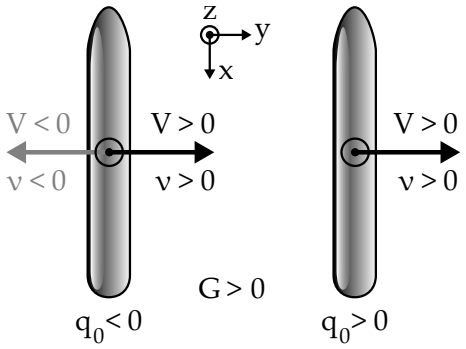


Figure 6.16 – CF1 gauche et droit orientés dans la même direction. Les doigts dérivent dans la même direction quel que soit q_0 si v ne change pas de signe, tandis qu'ils dérivent dans des directions opposées si v change de signe en même temps que q_0.

Voyons à présent ce qu'il arrive à un CF1 quand la torsion spontanée change de signe. Cette situation est représentée sur la figure 6.16. À gauche, il s'agit d'un doigt cholestérique gauche, $q_0 < 0$, et à droite, d'un doigt cholestérique droit, $q_0 > 0$. Puisque ces deux doigts sont symétriques par rapport au plan xz, on passe de l'un à l'autre par la transformation $y \to -y$ et $n_y \to -n_y$. Or A ne change pas de signe sous cette transformation. Par conséquent, le signe de v, donc le sens de la dérive, dépend seulement du signe de v et pas du signe de la torsion. Les doigts cholestériques doivent donc dériver dans le même sens de part et d'autre de la température de compensation si v ne change pas de signe, ou dans des sens opposés si v change de signe. Dans la suite, nous allons utiliser ce critère pour vérifier que le coefficient Lehmann ne change pas de signe à la température T_0.

6.3.3 Mesure de la vitesse de dérive

Venons en maintenant aux expériences.

Expérimentalement, les CF1 n'ont pas toujours la forme simple que l'on a décrite jusqu'à présent. Ils peuvent être ramifiés. Dans ce cas, les ramifications se terminent toujours par des bouts ronds. De plus, le bout pointu peut se connecter à un autre CF1, soit sur le côté, soit par un bout rond de ce dernier. C'est d'ailleurs pour cette raison que les CF1 peuvent se refermer sur eux-mêmes pour former des boucles orientées. Si le rayon d'une telle boucle diminue trop, elle peut conduire par une transformation irréversible à une « sphérulite » de laquelle peuvent éventuellement partir des ramifications si l'on essaye de la faire grandir de nouveau [Pir93].

En pratique, les CF1 isolés qui dérivent perpendiculairement à leur axe finissent inévitablement par former des spirales. Cela a déjà été montré lorsqu'ils dérivent sous champ électrique [Pir96]. La dérive transverse se traduit dans ce cas par une rotation de la spirale. Plusieurs types de spirales peuvent se former : des spirales simples avec le bout rond au centre et le bout pointu à l'extérieur, ou des spirales à plusieurs branches avec des bouts ronds à l'extérieur connectées à une sphérulite ou à une boucle, généralement accrochée à une particule de poussière.

La figure 6.17 montre une spirale triple connectée à une sphérulite. Dans cet exemple, le gradient de température est positif et la température de l'échantillon est supérieure à T_0, de sorte que la torsion spontanée du mélange est positive. Du sens de rotation de la spirale, on déduit que v est positif au-dessus de T_0. La figure 6.18 montre que deux spirales dans le même échantillon, à la même température mais pour des gradients de température opposés tournent dans deux directions opposées, en accord avec l'équation (6.24). La variation de la vitesse de dérive avec la différence de température des fours est représentée sur la figure 6.19. On observe que la vitesse de dérive des doigts est proportionnelle à ΔT, donc à G, conformément à la théorie.

Comparons maintenant le sens de dérive pour des températures choisies de part et d'autre de T_0. La figure 6.20 montre deux spirales simples observées dans le même échantillon, pour le même gradient de température à des températures supérieure et inférieure à T_0. On voit que les deux spirales tournent dans le même sens bien que la torsion spontanée ait changé de signe. La vitesse de dérive mesurée rapportée à l'épaisseur et à la différence de température entre les fours est représentée sur la figure 6.21. Rappelons que l'on ne peut observer des doigts isolés que pour un rapport de confinement $q_0\ d$ bien précis, égal à $C^\star$. De ce fait,

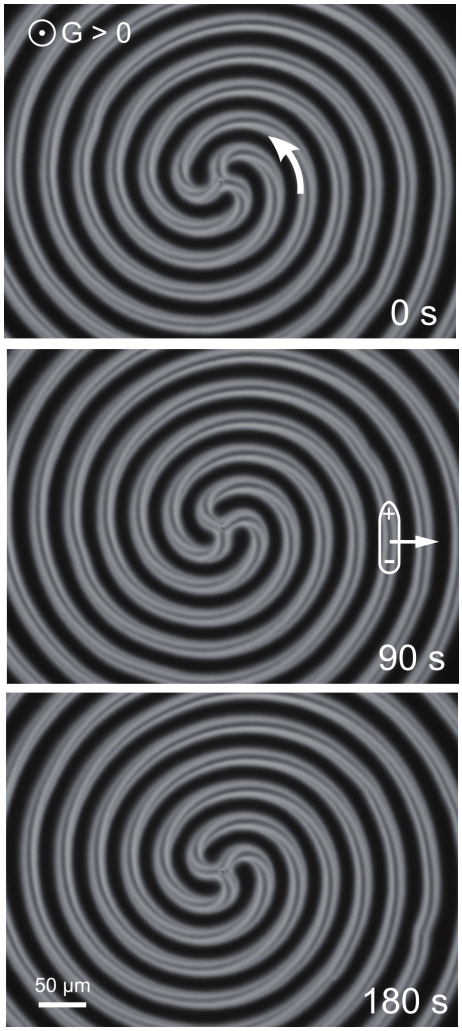


Figure 6.17 – Spirale triple tournant en sens inverse des aiguilles d'une montre à $T = 60,8°C > T_0$, $d = 10$ μm, $\Delta T = 36,6°C$.

pour mesurer la vitesse de dérive à différentes températures, il faut faire des échantillons d'épaisseurs différentes. Les épaisseurs que nous avons utilisées sont 10, 25 et 40 μm.

6.3.4 Estimation du coefficient Lehmann et conclusion

L'inconvénient de ces expériences est qu'elles ne permettent pas de mesurer le coefficient Lehmann exactement à T_0 car les doigts ne peuvent exister que si $q_0 \neq 0$. Cependant, elles montrent que le sens de dérive des doigts cholestériques est le même de part et d'autre de la température de

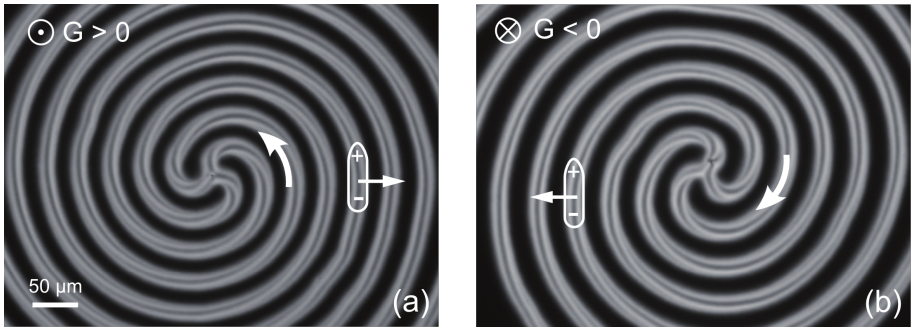


Figure 6.18 – Deux spirales triples tournant en sens opposés à $T = 60,8°C > T_0$, $d = 10$ μm. (a) $\Delta T = 36,6°C$, (b) $\Delta T = -43,6°C$.

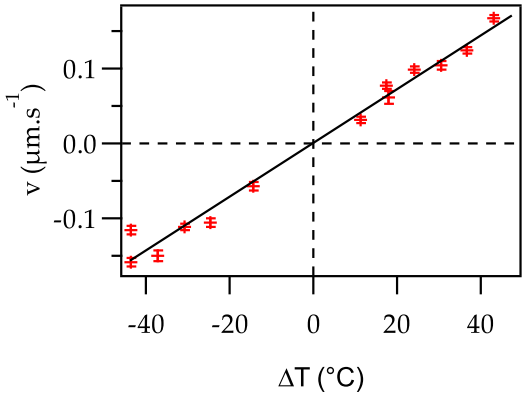


Figure 6.19 – Vitesse de dérive perpendiculaire à l'axe en fonction de la différence de température entre les deux fours. $d = 10$ μm, $T = 60,8°C > T_0$.

compensation. Cela prouve une nouvelle fois que le coefficient Lehmann ne change pas de signe à cette température et que par conséquent, la phase reste chirale à cette température.

Essayons de déduire des mesures que nous avons faites une estimation de ν. D'après (6.24)

$$\frac{v}{d\ \Delta T} = A\ \frac{\nu}{\gamma_1}\ \frac{G}{\Delta T} \tag{6.26}$$

L'extrapolation des mesures de la courbe figure 6.21 à la température T_0 donne $\frac{v}{d\ \Delta T} = 2,2 \pm 0,5 \times 10^{-4}$ s^{-1} K^{-1}. L'augmentation de cette quantité avec la température peut s'expliquer par l'augmentation de ν ou la diminution de γ_1.

La constante A a été calculée numériquement par Gil et Thiberge. Ils ont trouvé $A = 0,14$.

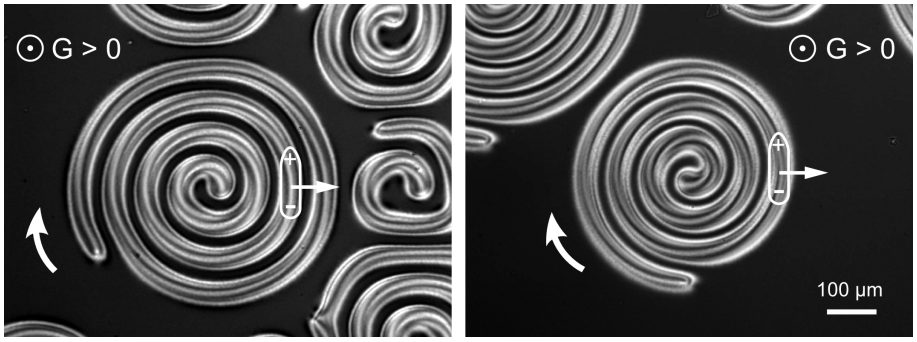


Figure 6.20 – Deux spirales simples tournant dans le même sens observées dans un échantillon de 25 μm soumis à un gradient de température positif : $\Delta T = 47,2°C$. À gauche, $T = 58,9°C > T_0$, à droite, $T = 56,4°C < T_0$.

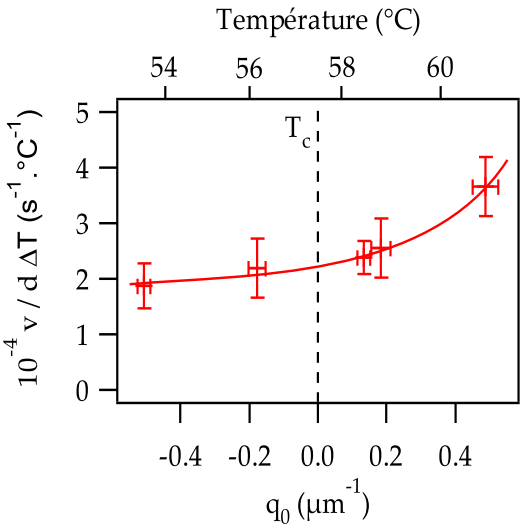


Figure 6.21 – Vitesse de dérive divisée par l'épaisseur et la différence de température en fonction de la torsion spontanée, échelle du bas, ou de la température, échelle du haut. Cette quantité est proportionnelle au coefficient Lehmann. Les mesures correspondent à des épaisseurs d de 10, 25 et 40 μm.

En ce qui concerne le rapport $\frac{G}{\Delta T}$, on peut l'estimer connaissant le rapport de conductivités du verre et du cristal liquide et les épaisseurs des lames. On obtient, en négligeant l'influence de la couche de cristal liquide, $\Delta T = d^\star\, G$ avec $d^\star = 1,1 \pm 0,2$ mm.

Avec ces valeurs et en supposant que la valeur de A soit exacte, on

calcule $\frac{\nu}{\gamma_1} = 1,7 \pm 0,7 \times 10^{-6}$ s^{-1} K^{-1} m et finalement, sachant que $\gamma_1 = 0,075 \pm 0,009$ Pa s,

$$\nu = 1,3 \pm 0,9 \times 10^{-7} \text{ kg K}^{-1} \text{ s}^{-2} \tag{6.27}$$

Cette valeur est, là aussi deux fois plus faible que celle obtenue par la méthode statique d'Éber et Jánossy. Néanmoins, il faut remarquer que nous ne connaissons pas la valeur exacte de la constante A pour notre mélange. En effet, les rapports des constantes élastiques utilisés par Gil et Thiberge dans leur calcul numérique sont différents de ceux trouvés dans notre cristal liquide, ce qui devrait changer la valeur de A, mais pas son ordre de grandeur. En outre, les vitesses de dérive sont peut-être légèrement sous-estimées car les doigts ne sont pas rectilignes dans les spirales, ce qui pourrait ralentir leur propagation. Pour ces raisons, il convient de considérer cette estimation du coefficient Lehmann comme donnant seulement un bon ordre de grandeur.

Dans la section suivante, nous montrons comment reproduire l'expérience initiale de Lehmann avec notre matériau. Cela nous conduira à une estimation du coefficient Lehmann au point de fusion, une quantité inaccessible par les méthodes présentées jusqu'à présent.

6.4 Rotation des gouttes cholestériques

6.4.1 Description de l'expérience

Pour finir, nous nous sommes attelés à reproduire l'expérience originelle de Lehmann, à savoir la rotation de la texture de gouttes de cristal liquide cholestérique, ce qui a donné lieu à la publication d'un article [Oswo8b]. Le dispositif expérimental utilisé pour créer le gradient de température et observer l'échantillon est le même que dans les deux expériences précédentes.

Dans le mélange $8OCB/CC$ que nous avons utilisé, la transition cholestérique-isotrope a lieu sur quelques dixièmes de degrés. Dans cette plage de température, les deux phases coexistent. Près du *liquidus*, la phase cholestérique forme des gouttes isolées dans la phase isotrope. Dans un gradient de température, les gouttes sont plaquées contre la lame la plus froide de la cellule. Si la lame est traitée en ancrage planaire glissant, l'effet Lehmann entraîne la rotation de la texture rayée des gouttes, cf. figure 6.22.

Notons que c'est la première fois que l'expérience de Lehmann est reproduite, bien que la texture des gouttes soit différente dans notre cas.

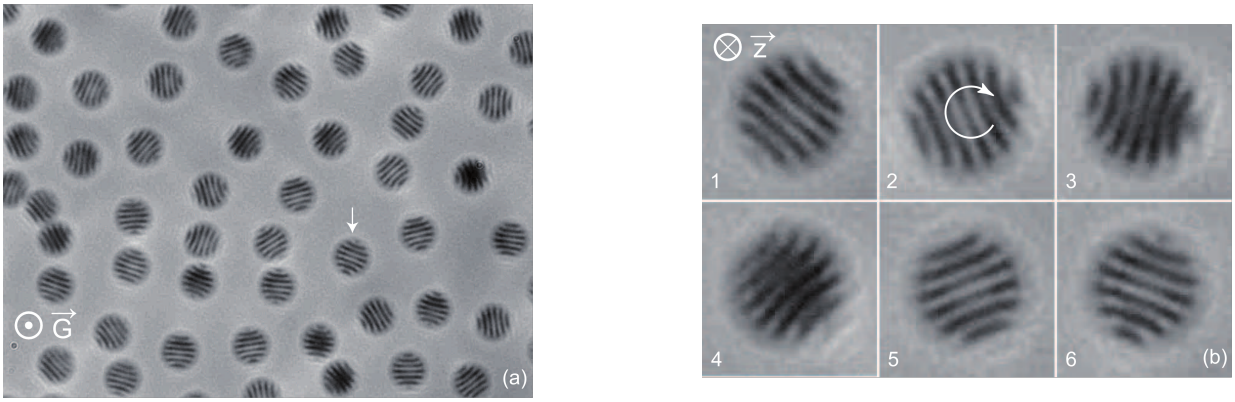


Figure 6.22 – Gouttes observées en lumière naturelle, sans polariseur ni analyseur. (b) Séquence d'images montrant la rotation de la goutte marquée par une flèche sur (a). Pour ce gradient de température, toutes les gouttes tournent dans le même sens. $\Delta T = -6,3°C$, diamètre $D \approx 12,5$ μm et vitesse angulaire $\omega = 0,024$ rad s^{-1}. Remarquons que les gouttes sont remarquablement monodisperses.

Cette expérience nous donnera aussi des informations quantitatives qui font défaut dans le travail de Lehmann.

6.4.2 Mesure de la vitesse de rotation

Nous avons vérifié expérimentalement que le sens de rotation de la texture des gouttes s'inverse quand on renverse le gradient de température, en accord avec un effet linéaire.

Pour mesurer la vitesse de rotation, nous avons légèrement défocalisé le microscope pour ne pas être gênés par la présence des bandes et nous avons placé un polariseur avant l'entrée de la cellule. Dans ces conditions les gouttes apparaissent comme des tâches sombres ou claires, selon l'orientation des bandes par rapport au polariseur [12]. Nous enregistrons ensuite une séquence d'images de plusieurs gouttes pendant plusieurs périodes de rotation, cf. figure 6.23.

À Partir de cette séquence d'images, nous calculons la fonction d'autocorrélation

$$C(t) = \sum_{i=1}^{N} I_i(0)\ I_i(t) \tag{6.28}$$

où la somme porte sur les N pixels de l'image et où $I_i(t)$ est l'intensité

12. Les gouttes apparaissent claires quand les bandes sont parallèles au polariseur.

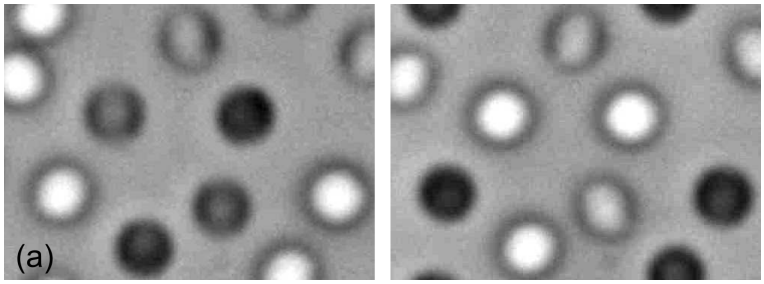


Figure 6.23 – Gouttes observées en lumière polarisée après défocalisation. Elles apparaissent comme des ronds blancs ou noirs suivant l'orientation des bandes par rapport au polariseur.

du $i^{\text{ème}}$ pixel. Notons que l'intensité de chaque image a été préalablement normalisée pour que $\sum_{i=1}^{N} I_i(t) = 0$. Cette fonction d'autocorrélation est représentée sur la figure 6.24. Elle oscille avec une fréquence double de la fréquence de rotation de la texture puisque l'alignement des bandes avec le polariseur se produit deux fois par tour. On peut ainsi déduire la vitesse angulaire de la texture des gouttes. Notons que la perte de corrélation peut être due au déplacement, à la coalescence ou à la nucléation de nouvelles gouttes. La dispersion des vitesses de rotation entraîne aussi une décorrélation.

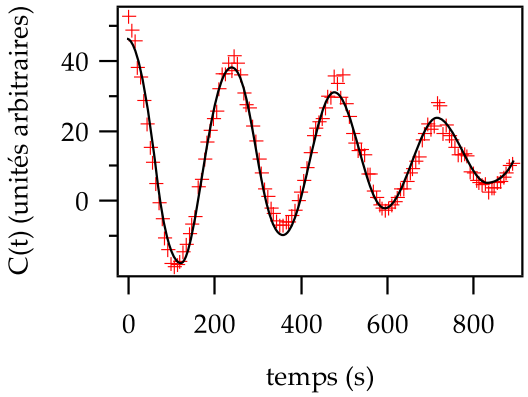


Figure 6.24 – Fonction d'autocorrélation $C(t)$. Sa fréquence est le double de la fréquence de rotation de la texture. La ligne continue est un ajustement par une fonction cosinus dont l'amplitude décroît linéairement avec le temps. $\Delta T = -2,7°C$.

Pour étudier l'influence de la taille des gouttes sur la vitesse de rotation, on peut changer la température moyenne de l'échantillon de quelques

centièmes de degrés tout en maintenant constant le gradient de température. De cette façon, il est possible de changer le diamètre des gouttes typiquement entre 3 et 10 μm. Dans cette plage de diamètres, les gouttes sont bien séparées et bien visibles au microscope. En revanche, nous n'avons pas pu faire de mesures sur des gouttes plus grosse car elles coalescent et nucléent en permanence. Sur la figure 6.25, la période de rotation est tracée en fonction du diamètre des gouttes D pour un gradient de température intermédiaire correspondant à $\Delta T = -14,65°C$. Cette courbe montre que la période de rotation augmente systématiquement avec la taille des gouttes et peut être ajustée par une loi du type $a + b\ D^2$. Cette dépendance sera justifiée au paragraphe suivant. L'ajustement donne

$$a = 1,8 \pm 0,8 \text{ s} \tag{6.29a}$$

$$b = 0,64 \pm 0,02 \text{ s } \mu\text{m}^2 \tag{6.29b}$$

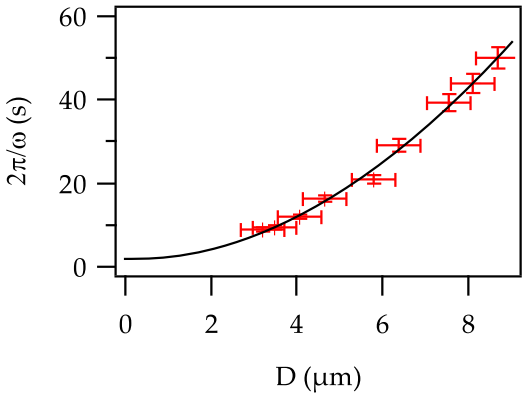


Figure 6.25 – Période de rotation de la texture des gouttes en fonction de leur diamètre. $\Delta T = -14,65°C$.

Pour étudier l'influence du gradient de température sur la vitesse de rotation, il est difficile de travailler à taille de goutte constante. Expérimentalement, plus le gradient est important, plus les gouttes sont petites. Nous avons donc fait les mesures sans nous soucier de la taille des gouttes, pourvu qu'elles soient bien séparées et assez monodisperses. Nous avons ensuite normalisé la fréquence de rotation d'après la mesure précédente en fonction du diamètre. Sur la figure 6.26 nous avons tracé $\frac{\omega}{2\pi}\left(a + b\ D^2\right)$. Cette courbe expérimentale est bien ajusté par une loi linéaire.

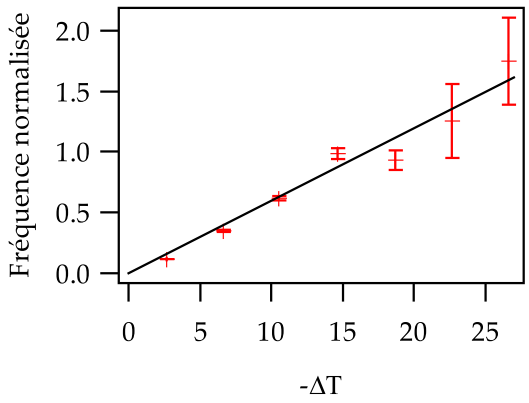


Figure 6.26 – Fréquence de rotation des gouttes normalisée à $\Delta T = -14,65°C$ en fonction de la différence de température.

6.4.3 Expression théorique de la vitesse de rotation

La méthode utilisée pour trouver l'expression de la vitesse de dérive des CF1 peut se transposer directement ici. On a déjà montré au paragraphe 6.3.2 que

$$\gamma_1 \iint \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z = v\ \vec{G} \cdot \iint \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} \times \vec{n}\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z \tag{6.30}$$

pour une structure qui se translate sans se déformer. Dans le cas de la rotation d'une structure tridimensionnelle, cette équation devient simplement

$$\gamma_1 \iiint \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial t}\right)^2 \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z = v\ \vec{G} \cdot \iiint \frac{\partial \vec{n}}{\partial t} \times \vec{n}\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z \tag{6.31}$$

Dans le cas d'une rotation à vitesse angulaire ω autour de z, on a de plus

$$\frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \omega\ \vec{e}_z \times \vec{n} - \omega\ \frac{\partial \vec{n}}{\partial \vartheta} \tag{6.32}$$

où ϑ est l'angle polaire repérant une orientation autour de l'axe z. On en déduit

$$\omega = -B\ \frac{v\ G}{\gamma_1} \tag{6.33}$$

avec B une constante sans dimension qui ne dépend que de la configura-

tion du directeur dans la structure en rotation, telle que

$$\frac{1}{B} = 1 + \frac{\iiint \left[\vec{e}_z \cdot \frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} \times \vec{n} + \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} \right)^2 \right] \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \mathrm{d}z}{\iiint \left[\vec{e}_z \cdot \frac{\partial \vec{n}}{\partial \theta} \times \vec{n} + 1 - (\vec{e}_z \cdot \vec{n})^2 \right] \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \mathrm{d}z} \tag{6.34}$$

Dans la limite des faibles gradients de température, on peut calculer B en considérant que la configuration du champ de directeurs n'est pas modifiée par la présence du gradient de température. L'équation (6.33) montre que la vitesse angulaire doit être proportionnelle au gradient de température, en accord avec les expériences.

Pour estimer le coefficient B, nous proposons un modèle basique de la configuration du directeur dans les gouttes. Comme les gouttes sont soumises à un gradient de température, on supposera qu'elles sont aplaties [13] et au contact de la lame de verre la plus froide. Nous la modélisons donc par un cylindre de diamètre D et de hauteur h. Sur la face du cylindre au contact de la lame froide, située en $z = 0$ lorsque $G > 0$, l'ancrage est planaire glissant. Sur l'autre face du cylindre, au contact avec le liquide isotrope, en $z = h$, la texture en bandes indique que l'ancrage est plutôt homéotrope [14], ce que nous allons supposer à partir de maintenant. Dans ces conditions, le directeur prend la configuration suivante [Bau96] :

$$\begin{aligned} n_x &= \cos\beta\ \sin\gamma\ \sin ky - \cos\alpha\ \sin\beta\ \sin\gamma\ \cos ky + \\ &\quad \sin\alpha\ \sin\beta\ \cos\gamma \\ n_y &= -\sin\beta\ \sin\gamma\ \sin ky - \cos\alpha\ \cos\beta\ \sin\gamma\ \cos ky + \\ &\quad \sin\alpha\ \cos\beta\ \cos\gamma \\ n_z &= \sin\alpha\ \sin\gamma\ \cos ky + \cos\alpha\ \cos\gamma \end{aligned} \tag{6.35}$$

où $\beta = -\frac{q_0\, h}{K_3/K_2}(\frac{z}{h} - \frac{1}{2})$, $\alpha = \frac{\pi}{2}(1 - \frac{z}{h})$ et $\gamma = \epsilon \sin(\pi \frac{z}{h})$, avec $\epsilon \ll 1$. Cette configuration correspond à une modulation du TIC d'amplitude ϵ et de vecteur d'onde k suivant l'axe y.

Le calcul de la vitesse de rotation à l'ordre 2 en ϵ donne

$$-\frac{\nu\ G}{\gamma_1\ \omega} = 1 + \frac{1}{16}\ k^2\ \epsilon^2\ D^2 \tag{6.36}$$

13. De la même façon, les gouttes macroscopiques dans le champ de pesanteur sont aplaties.

14. Si l'ancrage était planaire, le cholestérique pourrait prendre sa configuration spontanée en hélice, invariante par translation parallèlement aux lames de verre et on ne verrait aucune texture particulière.

Ce résultat est compatible avec la dépendance observée de la période de rotation avec la taille des gouttes car, en pratique, le contraste et la période des bandes ne changent pas avec le diamètre des gouttes, ce qui suggère que k et ϵ sont constants. On peut facilement interpréter la diminution de la vitesse de rotation quand le diamètre augmente, d'après l'équation (6.32). Dans une structure en bandes, la vitesse de rotation du directeur peut être plus grande que la vitesse de rotation de la texture à cause du terme $-\omega\, \partial\vec{n}/\partial\vartheta \sim r\, \omega\, k$, où r est la distance au centre de la goutte. Plus on s'éloigne du centre, plus ce terme devient prépondérant par rapport au terme $\omega\, \vec{e}_z \times \vec{n}$. La dissipation visqueuse est donc plus importante dans une goutte plus large ou qui possède une structure plus resserrée — grande valeur de k. En conséquence, la rotation est plus lente.

Le résultat (6.36) prévoit en revanche que ni l'épaisseur des gouttes ni le rapport K_3/K_2 ne détermine directement la vitesse de rotation [15].

Notons enfin que ce modèle néglige le rôle de la viscosité de surface qui devrait ralentir la rotation. Nous avons aussi supposé qu'il n'y avait pas d'écoulement. La rotation du directeur peut en effet générer un écoulement appelé *backflow* qui peut diminuer la dissipation et par conséquent augmenter la vitesse de rotation.

6.4.4 Estimation du coefficient Lehmann

On peut estimer le coefficient Lehmann à partir de l'extrapolation à diamètre nul de la période de rotation. Dans cette limite, le directeur tourne à la vitesse de la texture car $\partial\vec{n}/\partial t \to \omega\, \vec{e}_z \times \vec{n}$. Donc on retrouve simplement

$$\omega = -\frac{\nu\, G}{\gamma_1} \tag{6.37}$$

Notons que le *backflow* disparaît également dans cette limite.

L'ajustement des mesures à $\Delta T = -14,65°C$ par une parabole, cf. figure 6.25, a donné $\omega \to 3,5 \pm 1,6$ rad s^{-1}. Cette différence de température correspond à un gradient estimé à $G = 26°C$ mm^{-1} compte tenu de l'épaisseur des lames de verre et du rapport des conductivités thermiques.

On déduit de ces valeurs que

$$\frac{\nu}{\gamma_1} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1} \tag{6.38}$$

15. Indirectement, h et K_3/K_2 peuvent modifier le vecteur d'onde et l'amplitude de la structure en bandes.

Ici encore, les incertitudes sur la valeur extrapolée de ω et la valeur du gradient de température ne permettent pas d'estimer ce rapport avec précision.

Cependant, le même rapport calculé en prenant les valeurs de ν et γ_1 mesurées à T_0 donne $\frac{\nu}{\gamma_1} = 3,7 \times 10^{-6}$ m s^{-1} K^{-1}, soit une valeur environ 40 fois plus petite que celle que nous venons de trouver à la transition cholestérique isotrope ! Dans les expériences précédentes, nous avions déjà noté une tendance à l'augmentation de l'effet Lehmann avec la température sur quelques degrés autour du point de compensation. À la température de transition avec l'isotrope cette augmentation semble beaucoup plus importante. Il est connu que la viscosité rotationnelle γ_1 chute à cette température, mais un facteur de l'ordre de 40 paraît singulièrement grand [Kne82]. Il est donc probable que le mécanisme microscopique à l'origine du couple Lehmann soit plus efficace à plus haute température. On peut imaginer par exemple que le gradient de paramètre d'ordre S joue un rôle important dans ce mécanisme. Or le paramètre d'ordre décroît de plus en plus vite quand on approche de la transition avec l'isotrope, ce qui pourrait expliquer une augmentation du couple Lehmann.

Conclusion

Non fa scienza sanza lo ritenere,
avere inteso.

Dante, La Divina Commedia

Nous nous étions fixé comme objectifs d'estimer par l'expérience l'ordre de grandeur du coefficient Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques et de résoudre le paradoxe des expériences apparemment contradictoires d'Éber et Jánossy d'une part, et de Padmini et Madhusudana d'autre part.

Nous avons montré que le signal mesuré dans l'expérience de Padmini et Madhusudana ne peut être dû à l'effet Lehmann électrique et que la flexo-électricité permet au contraire d'interpréter toutes les observations. Cette expérience permet donc seulement de mesurer la différence e_a des coefficients flexo-électriques et ne permet en aucune manière de mettre en évidence l'annulation du coefficient Lehmann à la température de compensation d'un cholestérique compensé. De façon plus générale, aucune expérience faite à ce jour ne prouve indubitablement l'existence de l'effet Lehmann électrique prévu par de Gennes.

Le principal argument de Pleiner et Brand, qui s'appuie sur les travaux sous champ électrique de Madhusudana et ses collaborateurs pour s'opposer à la conclusion d'Éber et Jánossy n'est donc pas recevable. Pour cette raison, nous avons aussi reproduit et développé l'expérience de ces derniers dans notre mélange pour finalement aboutir à la même conclusion qu'eux : le coefficient Lehmann thermique n'est pas nul à la température de compensation. Nos mesures à la température de compensation conduisent à

$$\nu = (2,8 \pm 0,6) \times 10^{-7}\ \mathrm{kg\ K^{-1}\ s^{-2}}$$

La conclusion qui s'impose est donc qu'un cholestérique compensé est différent de son image dans un miroir. Il est donc chiral à l'échelle

macroscopique bien qu'il ne possède pas de torsion spontanée. On pourrait tenter de reproduire l'expérience d'Éber et Jánossy dans un mélange énantiomère du nôtre. On devrait alors mesurer une torsion spontanée et un coefficient Lehmann opposés. Malheureusement, on ne dispose pas de la molécule miroir du chlorure de cholestéryle pour vérifier cette prédiction.

La présence de molécules chirales dans les cholestériques compensés est donc suffisante pour briser la symétrie miroir de la phase [16], ce qui engendre des effets mesurables à l'échelle macroscopique même si son champ de directeurs à l'équilibre n'est pas chiral puisqu'il n'a pas de structure en hélice [17].

À la réflexion, cette conclusion n'est pas très surprenante, puisqu'il existe même des exemples de milieux à la fois isotropes et chiraux. Ainsi, une solution aqueuse de saccharose naturel, molécule chirale, dévie le plan de polarisation de la lumière dans un sens, proportionnellement à l'épaisseur de solution traversée. Cela montre qu'un milieu qui n'est pas organisé en une structure chirale puisqu'il ne possède pas de champ de directeurs peut tout de même être chiral à cause de sa composition chimique.

Remarquons toutefois que nous n'excluons pas la possibilité d'existence de couplages thermomécaniques dus à la déformation du champ de directeurs — suivant la théorie d'Akopyan et collaborateurs — qui pourraient se manifester y compris dans les nématiques torsadés. À ce sujet, il pourrait être intéressant d'étudier l'équivalent de l'effet Lehmann dans certaines gouttes de vrais nématiques spontanément torsadées pour des raisons énergétiques liées à l'anisotropie élastique [Lav90].

Nous avons également réalisé des expériences mettant en jeu une vraie rotation continue du directeur. Ces expériences confirment clairement nos conclusions précédentes. La mise au point d'un ancrage planaire glissant a notamment permis de mettre en évidence directement l'effet Lehmann à la température de compensation. L'estimation du gradient de tempé-

16. Le groupe ponctuel de symétrie d'un nématique est $D_{\infty h}$, ce qui correspond à l'invariance par les transformations suivantes :

1. toute rotation autour de l'axe parallèle au directeur,
2. rotation de π autour de tout axe perpendiculaire au directeur,
3. réflexion par rapport au plan perpendiculaire au directeur.

Dans le cas d'un cholestérique compensé, le groupe ponctuel de symétrie est seulement D_∞ car le milieu n'est invariant par aucune réflexion — il est chiral.

17. Notons au passage que la structure en hélice d'un cholestérique est une conséquence macroscopique des interactions à l'échelle microscopique entre les molécules chirales.

rature et de la viscosité de surface dans ces expériences constitue une importante source d'incertitudes et nous a seulement permis d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient Lehmann dans notre mélange. La géométrie idéale pour l'étude de l'effet Lehmann serait la configuration TIC. Pour cela, il serait intéressant de disposer d'un mélange compensé d'anisotropie diélectrique négative. Nous ne possédons pas un tel mélange, mais il doit probablement en exister.

Enfin, nous avons reproduit — après plus d'un siècle — l'expérience originelle de Lehmann. Bien que nos gouttes cholestériques soit différentes des siennes, nous avons mis en évidence et mesuré la vitesse de rotation continue de leur texture en bandes sous l'action d'un gradient de température. Dans les conditions de cette expérience, la rotation Lehmann est environ 40 fois plus rapide qu'au point de compensation. La chute de la viscosité rotationnelle à la transition avec l'isotrope peut difficilement expliquer une telle augmentation. Il est donc probable que le mécanisme microscopique à l'origine de l'effet Lehmann soit plus efficace près de cette transition. Ces expériences vont être poursuivies au laboratoire, pour étudier en particulier l'influence de la concentration en molécules chirales.

Cela nous amène à conclure sur le manque de modèle microscopique du phénomène. La théorie de Leslie introduit seulement le coefficient Lehmann de manière phénoménologique. Quant aux simulations numériques de Sarman, elles ne donnent que des mesures globales. Il manque donc toujours une compréhension des mécanismes microscopiques.

Souhaitons que les résultats de cette thèse puissent inciter les théoriciens à mener des recherches dans cette direction.

Annexe A

Table des grandeurs mesurées

Températures

Transition cholestérique-isotrope	$T_{CI} \sim 67°C$
Point de compensation	$T_0 = 59,0 \pm 0,3°C$

Torsion spontanée

Variation avec la température	$\frac{\mathrm{d}q_0}{\mathrm{d}T} = 0,1365 \pm 0,001\ \mu\mathrm{m}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1}$

Constantes élastiques

valeur rapportée à $\varepsilon_0\varepsilon_a$

Déformation en éventail	$\frac{K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = 0,081 \pm 0,007\ \mathrm{V}^2$
Torsion	$\frac{K_2}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = 0,066 \pm 0,003\ \mathrm{V}^2$
Courbure	$\frac{K_3}{\varepsilon_0\varepsilon_a} = 0,138 \pm 0,01\ \mathrm{V}^2$

valeur absolue

Déformation en éventail	$K_1 = (3,4 \pm 0,4) \times 10^{-12}\ \mathrm{N}$
Torsion	$K_2 = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-12}\ \mathrm{N}$
Courbure	$K_3 = (5,9 \pm 0,6) \times 10^{-12}\ \mathrm{N}$

Constantes diélectriques	
Longitudinale	$\varepsilon_{/\!/} = 9,4 \pm 0,5$
Transverse	$\varepsilon_{\perp} = 4,5 \pm 0,2$
Anisotropie	$\varepsilon_a = 4,8 \pm 0,3$
Indices de réfraction	
Ordinaire	$n_o = 1,55 \pm 0,01$
Extraordinaire	$n_e = 1,64 \pm 0,01$
Biréfringence	$\Delta n = 0,090 \pm 0,002$
Conductivité électrique	
Anisotropie relative	$\frac{\sigma_a}{\sigma_\perp} = 0,8 \pm 0,1$
Conductivité thermique	
Moyenne	$\lambda \sim 0,15$ W m^{-1} K^{-1}
Viscosité	
Viscosité rotationnelle	$\gamma_1 = 0,075 \pm 0,009$ Pa s
Coefficient Lehmann thermique	
Valeur rapportée à $\varepsilon_0\varepsilon_a$	$\frac{\nu}{e_0\varepsilon_a} = (6,6 \pm 1,2) \times 10^3$ V^2 K^{-1} m^{-1}
Valeur absolue	$\nu = (2,8 \pm 0,6) \times 10^{-7}$ kg K^{-1} s^{-2}
Coefficients flexo-électriques	
	$e_3 - e_1 \sim 9 \times 10^{-12}$ C m^{-1}

Annexe B

Transition de Fréedérickz dans les cholestériques en ancrage planaire parallèle

Un cristal liquide d'anisotropie diélectrique ε_a positive tend à s'aligner dans la direction du champ électrique. Lorsqu'on applique une faible tension à un échantillon traité en ancrage planaire parallèle suivant l'axe x (cf. figure 2.1), l'ancrage s'oppose à l'inclinaison du directeur, mais au-delà d'une tension seuil, le directeur s'incline progressivement au milieu de la cellule. Cette transition est appelée transition de Fréedérickz et est mise à profit dans les afficheurs.

Dans le cas où l'échantillon est invariant par translation dans le plan des lames de verre, l'équation d'équilibre des couples s'écrit en l'absence d'écoulement et en négligeant les couplages linéaires

$$\begin{aligned}
\gamma_1\ \theta_{,t} &= (K_1 \cos^2\theta + K_3 \sin^2\theta)\ \theta_{,zz} + \\
&\quad \frac{\sin 2\theta}{2}\left(\varepsilon_0\varepsilon_a E^2 + (K_3 - K_1)\ \theta_{,z}^2 + K_2\ \varphi_{,z}\ (\varphi_{,z} - 2q_0)\right) + \\
&\quad \frac{\sin 4\theta}{4}(K_2 - K_3)\ \varphi_{,z}^2 \qquad \text{(B.1)} \\
\gamma_1\ \varphi_{,t} &= (K_2 \cos^2\theta + K_3 \sin^2\theta)\ \varphi_{,zz} + \\
&\quad 2\left(K_2(q_0 - \varphi_{,z}) + (K_3 - K_2)\varphi_{,z}\cos 2\theta\right)\ \theta_{,z}\ \tan\theta \qquad \text{(B.2)}
\end{aligned}$$

La solution $\theta = \varphi = 0$ existe toujours, mais nous allons voir qu'une autre solution est plus stable au-delà d'un seuil. À haute fréquence ($\omega \gg \frac{\pi^2 K_i}{\gamma_1 d^2}$), θ et φ sont constants. On peut remplacer E^2 par sa moyenne temporelle $(V_{eff}/d)^2$. On cherche les solutions pour θ petit, au voisinage du

seuil. La linéarisation des équations ne permettant pas de trouver l'amplitude de θ, il faut développer les équations jusqu'à l'ordre 3 en θ. Cela donne :

$$\begin{aligned} 0 &= (K_1 + (K_3 - K_1)\,\theta^2)\,\theta_{,zz} + \\ &\quad (\theta - \frac{2}{3}\theta^3)\left(\varepsilon_0\varepsilon_a\left(\frac{V_{eff}}{d}\right)^2 + (K_3 - K_1)\,\theta_{,z}^2 + K_2\,\varphi_{,z}\,(\varphi_{,z} - 2q_0)\right) + \\ &\quad \frac{\sin 4\theta}{4}(K_2 - K_3)\,\varphi_{,z}^2 \qquad \text{(B.3)} \\ 0 &= (K_2 + (K_3 - K_2)\theta^2)\,\varphi_{,zz} + \\ &\quad 2\,(K_2\,(q_0 - \varphi_{,z}) + (K_3 - K_2)\,\varphi_{,z})\;\theta_{,z}\,\theta \qquad \text{(B.4)} \end{aligned}$$

L'équation (B.4) montre que φ est d'ordre θ^2. On peut donc encore simplifier :

$$\begin{aligned} 0 &= K_1\,\theta_{,zz} + (K_3 - K_1)\,\theta^2\,\theta_{,zz} + (\theta - \frac{2}{3}\theta^3)\,\varepsilon_0\varepsilon_a\,\left(\frac{V_{eff}}{d}\right)^2 + \\ &\quad \left((K_3 - K_1)\,\theta_{,z}^2 - 2K_2\,q_0\,\varphi_{,z}\right)\,\theta \qquad \text{(B.5)} \\ 0 &= \varphi_{,zz} + 2q_0\,\theta\,\theta_{,z} \qquad \text{(B.6)} \end{aligned}$$

Les conditions aux limites sont $\theta = 0$, $\varphi = 0$ en $z = 0$ et $z = d$.

La solution non triviale à l'ordre 1 en θ est $\varphi = 0$, $\theta = A \sin\frac{\pi z}{d}$ à condition que $V_{eff}^2 = \frac{\pi K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}$, qui définit le seuil de la transition de Fréedérickz. À cet ordre d'approximation, l'amplitude A est indéterminée. Posons $V_{eff}^2 = \frac{\pi K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}(1 + 2\mu)$ où μ est l'écart relatif au seuil, et reportons la solution dans les équations. En se limitant à l'ordre 3 en A, on obtient :

$$\begin{aligned} 0 &= -K_1\,A\,\frac{\pi^2}{d^2}\sin\frac{\pi z}{d} - (K_3 - K_1)\,A^3\frac{\pi^2}{d^2}\,\sin^3\frac{\pi z}{d} + \\ &\quad (A\,\sin\frac{\pi z}{d} - \frac{2}{3}A^3\,\sin^3\frac{\pi z}{d})\,\frac{\pi K_1}{d^2}\,(1 + 2\mu) + \\ &\quad \left((K_3 - K_1)\,A^2\,\frac{\pi^2}{d^2}\cos^2\frac{\pi z}{d} - 2K_2\,q_0\,\varphi_{,z}\right)\,A\,\sin\frac{\pi z}{d} \qquad \text{(B.7)} \\ 0 &= \varphi_{,zz} + q_0\,A^2\,\frac{\pi}{d}\sin\frac{2\pi z}{d} \qquad \text{(B.8)} \end{aligned}$$

L'équation (B.8) se résout immédiatement, ce qui donne :

$$\varphi = A^2\,\frac{q_0 d}{4\pi}\,\sin\frac{2\pi z}{d} \qquad \text{(B.9)}$$

En reportant dans l'équation sur θ et en en ne gardant que le premier harmonique spatial (en sin $\frac{\pi z}{d}$), on obtient $A = 0$ ou $A = 2\sqrt{\frac{\mu\ K_1}{K_3 - K_2\left(\frac{q_0 d}{\pi}\right)^2}}$ près du seuil. La transition est donc du second ordre sauf pour de grandes valeurs de q_0. Or le mélange est étudié dans la zone où q_0 est petit, près de la température d'inversion. En se limitant seulement aux effets linéaires avec q_0, on peut donc encore simplifier A :

$$A = 2\sqrt{\frac{K_1}{K_3}}\sqrt{\mu} \tag{B.10}$$

L'amplitude de θ varie donc comme la racine carrée de l'écart au seuil. Il est très important de remarquer que φ n'est pas nul au dessus du seuil même en l'absence d'effet Lehmann. D'après les équations (B.9) et (B.10), φ est proportionnel à l'écart au seuil μ et à la torsion spontanée q_0. Cette dernière dépendance peut se comprendre facilement : quand le directeur est redressé la torsion en sens inverse coûte moins d'énergie. De la torsion positive, c'est à dire du signe de la torsion spontanée, apparaît donc près des parois, où le directeur est quasiment planaire, et, pour satisfaire les conditions aux limites, de la torsion en sens inverse apparaît au milieu de l'échantillon, où le directeur est redressé (cf. figure B.1).

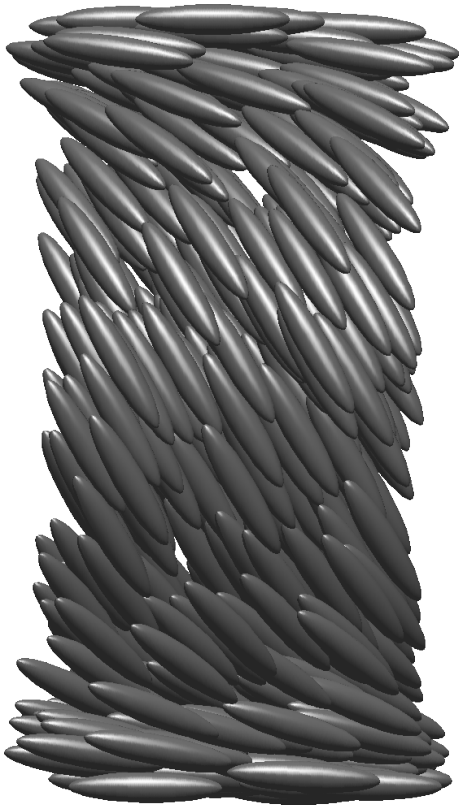


Figure B.1 – Représentation de la structure d'un cholestérique à grand pas dans une cellule planaire au dessus du seuil de Fréedérickz.

Bibliographie

[Ako01] R. S. Akopyan, R. B. Alaverdian, E. A. Santrosian, et Y. S. Chilingarian. Thermomechanical effects in the nematic liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, pp. 3371–3376, 2001. 8

[Ako04] R. S. Akopyan, B. Y. Zeldovich, et H. Seferyan. Thermomechanical coupling in a cylindrical hybrid-aligned nematic liquid crystal. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 99, pp. 1039–1043, 2004. 8

[Ako84] R. S. Akopyan et B. Y. Zeldovich. Thermomechanical effects in deformed nematics. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, Vol. 87, pp. 1660–1669, 1984. 8

[Bau96] J. Baudry, M. Brazovskaia, L. Lejcek, P. Oswald, et S. Pirkl. Arch-texture in cholesteric liquid crystals. *Liquid Crystals*, Vol. 21, pp. 893–901, 1996. 120

[Bau99] J. Baudry, S. Pirkl, et P. Oswald. Effect of the electric conductivity on the drift velocity of the cholesteric fingers of the second type in confined geometry. *Physical Review E*, Vol. 60, pp. 2990–2993, 1999. 14, 38

[Bra92] H. R. Brand et H. Pleiner. Macroscopic dynamics of an isotropic liquid phase containing chiral objects. *Physical Review A*, Vol. 46, pp. R3004–R3007, 1992. 3

[Bra97] H. R. Brand et H. Pleiner. Flexoelectric effects in cholesteric liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A - Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 292, pp. 141–146, 1997. 49

[Bro03] C. V. Brown et N. J. Mottram. Influence of flexoelectricity above the nematic Freedericksz transition. *Physical Review E*, Vol. 68, p. 031702, 2003. 31

[Deq07a] A. Dequidt et P. Oswald. Does the electric Lehmann effect exist in cholesteric liquid crystals ? *European Physical Journal E*, Vol. 24, pp. 157–166, 2007. 41

[Deq07b] A. Dequidt et P. Oswald. Lehmann effect in compensated cholesteric liquid crystals. *Europhysics Letters*, Vol. 80, p. 26001, 2007. 65

[Deq08] A. Dequidt, A. Żywociński, et P. Oswald. Lehmann effect in a compensated cholesteric liquid crystal: Experimental evidence with fixed and gliding boundary conditions. *European Physical Journal E*, Vol. 25, pp. 277–289, 2008. 65

[Doz00] I. Dozov, D. N. Stoenescu, S. Lamarque-Forget, P. Martinot-Lagarde, et E. Polossat. Planar degenerated anchoring of liquid crystals obtained by surface memory passivation. *Applied Physics Letters*, Vol. 77, pp. 4124–4126, 2000. 93

[Ebe82] N. Éber et I. Jánossy. An experiment on the thermomechanical coupling in cholesterics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 72, pp. 233–238, 1982. 4, 9, 66, 77, 79

[Ebe84] N. Éber et I. Jánossy. Thermomechanical coupling in compensated cholesterics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 102, pp. 311–316, 1984. 9

[Ebe88] N. Éber et I. Jánossy. Note on "Macroscopic description of compensated cholesterics and chiral smectic liquid crystals". *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, Vol. 5, pp. 81–86, 1988. 9, 10, 78

[Fri93] T. Frisch, L. Gil, et J. M. Gilli. Two-dimensional Landau-de Gennes dynamical model for the unwinding transition of a cholesteric liquid crystal. *Physical Review E*, Vol. 48, p. R4199, 1993. 13

[Gen95] P.-G. de Gennes, J. Prost, et R. Pelcovits. The physics of liquid crystals. *Physics Today*, Vol. 48, p. 70, 1995. 98

[Gil94] J. M. Gilli et L. Gil. Static and dynamic textures obtained under an electric-field in the neighborhood of the winding transition of a strongly confined cholesteric. *Liquid Crystals*, Vol. 17, pp. 1–15, 1994. 13

[Gil97] L. Gil et S. Thiberge. Is the electromechanical coupling the driving force for the perpendicular drift of first class cholesteric finger ? *Journal De Physique II*, Vol. 7, pp. 1499–1508, 1997. 13, 16, 108

[Har99] A. B. Harris, R. D. Kamien, et T. C. Lubensky. Molecular chirality and chiral parameters. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, pp. 1745–1757, 1999. 3

[Hin84] H. P. Hinov et E. Kukleva. A novel polar electro-optic effect in thin large-pitch cholesteric films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 109, pp. 203–224, 1984. 13

[Jan81] I. Jánossy. Diffuso-mechanical coupling in cholesteric liquid crystals. *Journal De Physique Lettres*, Vol. 42, pp. L41–L43, 1981. 15

[Kne82] H. Kneppe, F. Schneider, et N. K. Sharma. Rotational viscosity gamma_1 of nematic liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 77, pp. 3203–3208, 1982. 122

[Lav90] O. D. Lavrentovich et V. Sergan. Parity-breaking phase transition in tangentially anchored nematic drops. *Il Nuovo Cimento D*, Vol. 12, pp. 1219–1222, 1990. 124

[Leh00] O. Lehmann. Struktur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen. *Annalen der Physik*, Vol. 307, pp. 649–705, 1900. 3, 5, 6

[Leh21] O. Lehmann. *Flüssige Krystalle und ihr scheinbares Leben*. Verlag von Leopold Voss, Leipzig, 1921. 6

[Les68] F. M. Leslie. Some thermal effects in cholesteric liquid crystals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 307, pp. 359–372, 1968. 3, 7

[Lim78] K. C. Lim et J. T. Ho. Apparatus for high - resolution birefringence measurement in liquid-crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 47, pp. 173–177, 1978. 66

[Mad87] N. V. Madhusudana et R. Pratibha. Electromechanical coupling in cholesteric liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, Vol. 5, pp. 43–51, 1987. 10, 11

[Mad89] N. V. Madhusudana et R. Pratibha. An experimental investigation of electromechanical coupling in cholesteric liquid-crystals. *Liquid Crystals*, Vol. 5, pp. 1827–1840, 1989. 11, 49

[Mad91] N. V. Madhusudana, R. Pratibha, et H. P. Padmini. Electromechanical effect in cholesteric liquid-crystals with fixed boundary-conditions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 202, pp. 35–49, 1991. 12, 16

[Mey69] R. B. Meyer. Piezoelectric effects in liquid crystals. *Physical Review Letters*, Vol. 22, pp. 918–921, 1969. 23

[Mor86] S. W. Morris, P. Palffymuhoray, et D. A. Balzarini. Measurements of the bend and splay elastic-constants of octylcyanobiphenyl. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 139, pp. 263–280, 1986. 30

[Mur93] P. R. M. Murthy, V. A. Raghunathan, et N. V. Madhusudana. Experimental-determination of the flexoelectric coefficients of some nematic liquid-crystals. *Liquid Crystals*, Vol. 14, pp. 483–496, 1993. 53

[Neh76] J. Nehring, A. R. Kmetz, et T. J. Scheffer. Analysis of weak-boundary-coupling effects in liquid-crystal displays. *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, pp. 850–857, 1976. 94

[Nes07] M. Nespoulous, C. Blanc, et M. Nobili. Ultraweak azimuthal anchoring of a nematic liquid crystal on a planar orienting photopolymer. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, pp. 073519–7, 2007. 93

[Ose33] C. W. Oseen. The theory of liquid crystals. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 29, pp. 883–899, 1933. 7

[Osw00] P. Oswald et P. Pieranski. *Les cristaux liquides*. Vol. 2, Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 2, 13, 32, 69, 78, 107

[Osw08a] P. Oswald et A. Dequidt. Direct measurement of the thermomechanical Lehmann coefficient in a compensated cholesteric liquid crystal. *Europhysics Letters*, Vol. 83, p. 16005, 2008. 100

[Osw08b] P. Oswald et A. Dequidt. Measurement of the continuous Lehmann rotation of cholesteric droplets subjected to a temperature gradient. *Physical Review Letters*, Vol. 100, pp. 217802–4, 2008. 115

[Osw08c] P. Oswald et A. Dequidt. Thermomechanically driven spirals in a cholesteric liquid crystal. *Physical Review E*, Vol. 77, pp. 051706–5, 2008. 106

[Osw08d] P. Oswald, A. Dequidt, et A. Żywociński. Sliding planar anchoring and viscous surface torque in a cholesteric liquid crystal. *Physical Review E*, Vol. 77, pp. 061703–9, 2008. 92

[Pad93] H. P. Padmini et N. V. Madhusudana. Electromechanical effect in cholesteric mixtures with a compensation temperature. *Liquid Crystals*, Vol. 14, pp. 497–511, 1993. 4, 12, 41

[Pir93] S. Pirkl, P. Ribière, et P. Oswald. Forming process and stability of bubble domains in dielectrically positive cholesteric liquid crystals. *Liquid Crystals*, Vol. 13, pp. 413–425, 1993. 111

[Pir96] S. Pirkl et P. Oswald. From bubble domains to spirals in cholesteric liquid crystals. *Journal De Physique II*, Vol. 6, pp. 355–374, 1996. 111

[Ple87] H. Pleiner et H. R. Brand. Macroscopic description of compensated cholesterics and chiral smectic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, Vol. 5, pp. 61–65, 1987. 9

[Ple88] H. Pleiner et H. R. Brand. Thermomechanical coupling in compensated cholesteric and chiral smectic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, Vol. 5, pp. 183–186, 1988. 9, 10, 12, 78

[Pom71] Y. Pomeau. Phénomène de transport pour des molécules optiquement actives. *Physics Letters A*, Vol. 34, pp. 143–144, 1971. 3

[Ray86] E. P. Raynes. The theory of supertwist transitions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 4, pp. 1–8, 1986. 31

[Rib94] P. Ribière, P. Oswald, et S. Pirkl. Crawling and spiraling of cholesteric fingers in electric-field. *Journal De Physique II*, Vol. 4, pp. 127–143, 1994. 14

[Sar00] S. Sarman. Molecular dynamics simulation of thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals. *Molecular Physics*, Vol. 98, pp. 27–35, 2000. 10

[Sar01] S. Sarman. Transport properties of cholesteric liquid crystals studied by molecular dynamics simulation. *Molecular Physics*, Vol. 99, pp. 1235–1247, 2001. 10

[Sar99] S. Sarman. Molecular theory of thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, pp. 12218–12225, 1999. 10

[Slu04] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, et H. Stegemeyer. *Crystals that Flow*. Taylor and Francis, 2004. 1

[Sve06] D. Svenšek, H. Pleiner, et H. R. Brand. Phase winding in chiral liquid crystalline monolayers due to Lehmann effects. *Physical Review Letters*, Vol. 96, p. 140601, 2006. 15

[Tab03] Y. Tabe et H. Yokoyama. Coherent collective precession of molecular rotors with chiral propellers. *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 806–809, 2003. 15, 16

[Tar03a] O. S. Tarasov. *Structural transitions and dynamics of liquid crystals under flows and electric fields*. Thèse de doctorat, Université de Bayreuth, Allemagne, 2003. 14

[Taro3b] O. S. Tarasov, A. P. Krekhov, et L. Kramer. Dynamics of cholesteric structures in an electric field. *Physical Review E*, Vol. 68, p. 031708, 2003. 14, 17

[Taro3c] O. S. Tarasov, A. P. Krekhov, et L. Kramer. Rotation of cholesteric drops under dc electric field. *preprint*, 2003. http ://www.anrb.ru/imcp/lftt/Tarasov/cd.pdf. 14, 49

[Tau88] D. Taupin. *Probabilities, data reduction and error analysis in the physical sciences*. Les éditions de physique, 1988. 88

[Zyw03] A. Żywociński. Spinodal temperatures at the nematic to isotropic phase transition from precise volumetric measurements. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 9491–9497, 2003. 87

Résumé

Les cristaux liquides cholestériques ont généralement une structure en hélice due à la présence de molécules chirales. Dans ces systèmes bien particuliers, on peut observer un couplage thermomécanique linéaire, l'effet Lehmann : un gradient de température exerce un couple sur l'orientation locale des molécules. L'explication de cet effet par Leslie fait intervenir un coefficient phénoménologique ν qui ne peut être non nul que si la phase est chirale.

Par ailleurs, il existe des cholestériques dits compensés dont la structure en hélice se déroule spontanément à une température particulière, conduisant à une structure non chirale.

Dans cette thèse, nous montrons expérimentalement que ν n'est pas nul à la température de déroulage de l'hélice. Cela implique que la phase est encore chirale à cette température, point qui était jusqu'alors controversé. De plus les expériences présentées, statiques ou dynamiques, permettent d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient ν.

Mots clés : Cristaux liquides cholestériques, couplage thermomécanique, effet Lehmann, chiralité, cholestériques compensés.

Summary

Cholesteric liquid cristals usually form a macroscopic helicoidal structure due to the presence of chiral molecules. In these particular systems, a linear thermomechanical coupling can be observed, called the Lehmann effect: a temperature gradient is able to generate a torque on the local orientation of the molecules. To explain this effect, Leslie introduced a phenomenological coupling coefficent ν, which can be non-zero only if the phase is chiral.

Moreover, there exist cholesterics called compensated, the helicoidal structure of which spontaneously unwinds at a particular temperature, leading to a non chiral structure.

In this thesis, we show experimentally, that ν does not vanish at the unwinding temperature. This implies that the phase is still chiral at that temperature, a point that was up to now contentious. Furthermore, the static and dynamical experiments presented here enable to estimate the order of magnitude of the coefficient ν.

Keywords: Cholesteric liquid crystals, thermomechanical coupling, Lehmann effect, chirality, compensated cholesterics.

Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure de Lyon
46 allée d'Italie, 69364 LYON Cedex 07