

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 permettront 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 loin¹, 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 $\nu \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow T_0$.

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, $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$. L'un des fours est régulé par une circulation d'eau², tandis que le second est chauffé par une résistance³. 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 Polaroid 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 SR850 de *Stanford Research Systems*. L'intensité lumineuse est mesurée à la sortie de l'analyseur par une photodiode *Thorlabs DET110*.

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 :

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

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

où l'on a introduit le coefficient Lehmann effectif

$$v_{\text{eff}} = v + \frac{d(K_2 q_0)}{dT} \quad (5.2)$$

v étant le coefficient Lehmann recherché.

Vu la faible épaisseur des cellules — de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ — devant la distance entre les fours qui créent le gradient, nous pouvons simplifier

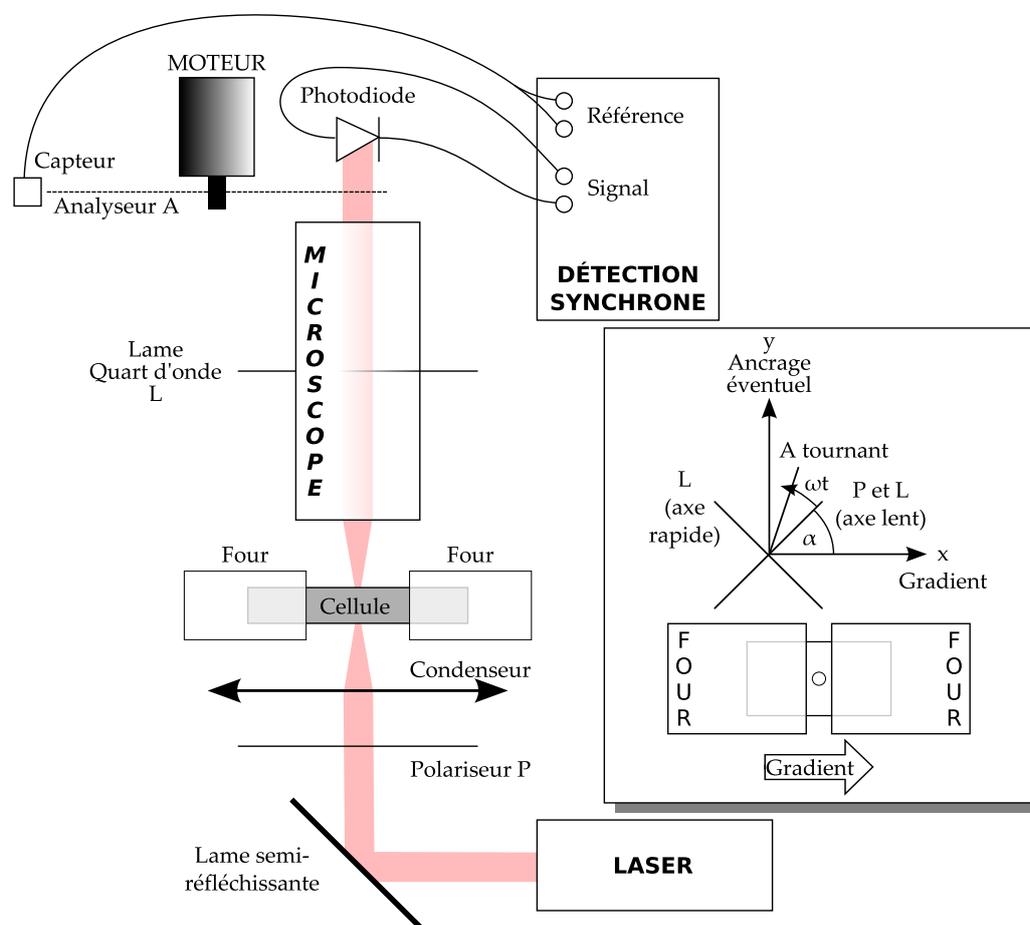


FIGURE 5.1 – Principe de la mesure du déphasage par la méthode de l’analyseur tournant.

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

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

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

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

La solution générale est :

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

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

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 :

$$n_x = \frac{G v_{\text{eff}} K_2}{3K_3^2} q_0 z \left(z - \frac{d}{2} \right) (z - d) \quad (5.5a)$$

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

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

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

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

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

$$\Phi = -\psi + k \theta_0 \cos \varphi_0 f_{AB} \quad (5.7)$$

avec

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

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

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

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 $(\frac{\pi}{2} - \theta)$ et à l'ordre 1 en θ_0 , ce qui donne

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

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 $\left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right) \sim (\frac{\pi}{2} - \theta)^2$. Or $\tan \theta \sim (\frac{\pi}{2} - \theta)^{-1}$, donc $\tan \theta(z) \left(1 - \frac{n_{\text{eff}}(z)}{n_o}\right)^2 \sim (\frac{\pi}{2} - \theta)^3$. On en déduit que \mathbb{f}_{AB} est négligeable à l'ordre considéré. Le déphasage vaut dans ce cas simplement

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

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

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

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 $\frac{d}{dT}(K_2 q_0)$ pour en déduire ν . Comme à la température d'inversion, $q_0 = 0$, on trouve finalement que $\nu = \nu_{\text{eff}} - K_2 \frac{dq_0}{dT}$ 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.

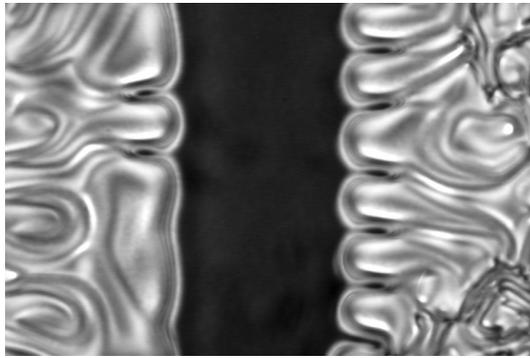
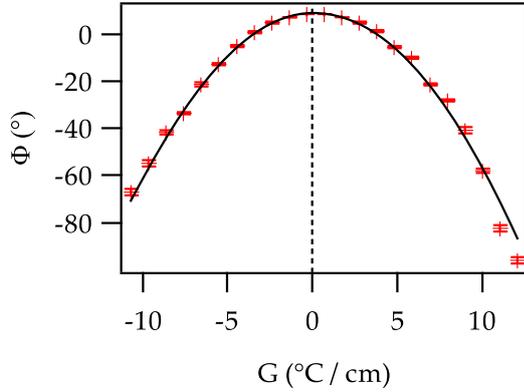
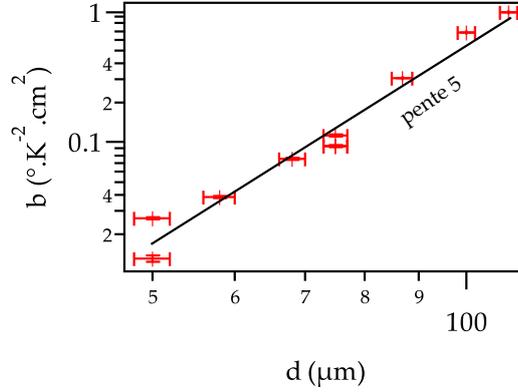


FIGURE 5.2 – Doigts de part et d'autre de la zone déroulée. Épaisseur $40 \mu\text{m}$, gradient 51°C cm^{-1} .

La courbe expérimentale de la figure 5.3 montre un exemple de mesures réalisées sur un échantillon de $100 \mu\text{m}$. 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 $100 \mu\text{m}$.

 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 $110 \mu\text{m}$. 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 $\left(\frac{v_{\text{eff}}}{K_3}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240 n_e^2} k n_o = (9,3 \pm 0,8) \times 10^{13} \text{ rad K}^{-2} \text{ m}^{-3}$ ce qui donne en tenant compte des incertitudes sur les indices

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

5.2 Expérience en géométrie plane

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 plane 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 :

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

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

On remarque que, comme dans la configuration homéotrope, c'est le coefficient Lehmann effectif $\nu_{\text{eff}} = \nu + K_2 \frac{dq_0}{dT}$ que l'on va mesurer. Avec les mêmes simplifications que précédemment, ces équations deviennent

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

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

Les solutions sont

$$n_x = 0 \text{ soit } \varphi = \frac{\pi}{2} \quad (5.15a)$$

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

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 :

$$\Phi = -\psi + k \theta_0 \cos \varphi_0 \mathbb{f}_{AB} \quad (5.16)$$

avec

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

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

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

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

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

De plus, le calcul est arrêté à l'ordre 2 en θ . Or $n_{\text{eff}}(z)$ en incidence normale est pair en θ . f_{AB} est donc impair en θ à cause du terme en $\tan \theta$. Dans le développement de 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 f_{AB} , ce qui donne finalement,

$$f_{AB} = \int_0^d \theta(z) \left(1 - \frac{n_e}{n_o}\right)^2 \cos(k (n_e - n_o) d) dz \quad (5.19)$$

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

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

$$\begin{aligned} \psi &= k \int_0^d (n_{\text{eff}}(z) - n_o) dz = k \int_0^d \left(n_e - n_o - \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2} n_e \frac{\theta^2}{2} \right) dz - \\ & k \theta_0 \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_o^2} \sin \varphi_0 \int_0^d \theta(z) dz \end{aligned} \quad (5.20b)$$

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

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

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 v_{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 $58 \mu\text{m}$, $\psi_0 \approx 193^\circ$. De petites variations d'épaisseur doivent donc faire varier le déphasage de façon notable, d'environ 3° pour $1 \mu\text{m}$. 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

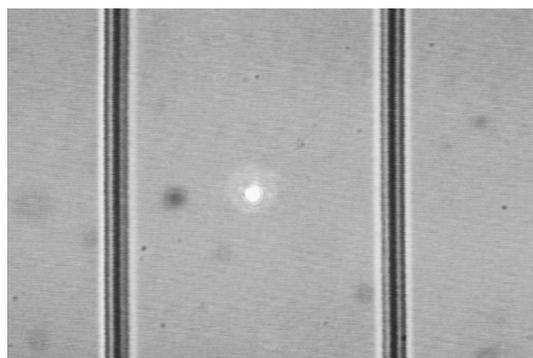
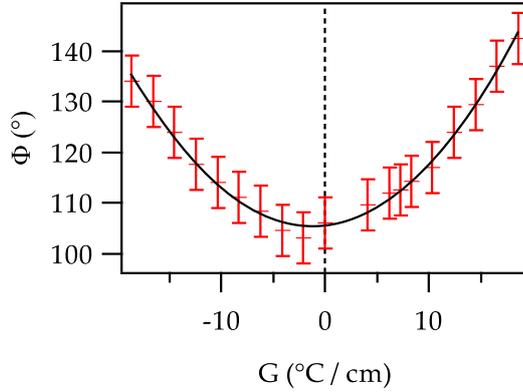
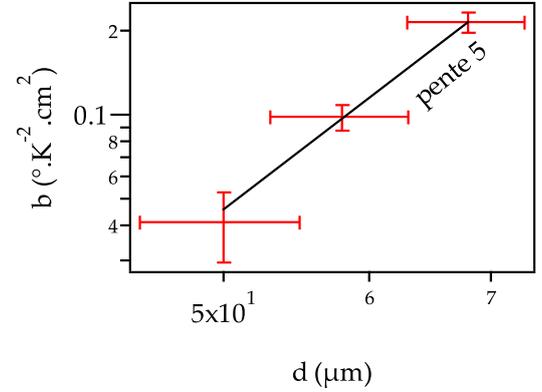


FIGURE 5.5 – Épaisseur $58 \mu\text{m}$, gradient $18,6 \text{ K cm}^{-1}$.

Dans cette géométrie, nous avons travaillé avec des cellules d'épaisseurs $50 \mu\text{m}$, $58 \mu\text{m}$ et $68 \mu\text{m}$. 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 liquide⁴ 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, $b = \left(\frac{G v_{\text{eff}}}{K_1}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240 n_o^2} k n_e d^5$ 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 $\left(\frac{v_{\text{eff}}}{K_1}\right)^2 \frac{n_e^2 - n_o^2}{240 n_o^2} k n_e = (25 \pm 6) \times 10^{13} \text{ rad K}^{-2} \text{ m}^{-3}$ ce qui donne

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

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 $\frac{K_2}{K_3} \frac{dq_0}{dT}$ 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 $q_0 = (T - T_0) \frac{dq_0}{dT}$ près du point d'inversion. On en déduit que $\frac{K_2}{K_3} \frac{dq_0}{dT} = \frac{\pi}{d} \frac{2}{T_2^* - T_1^*}$ 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 $\frac{dq_0}{dT}$, cf. chapitre 3. D'autre part, nous avons étendu la méthode d'Éber et Jánossy à la géométrie plane pour laquelle une autre combinaison des constantes élastiques intervient dans la correction.

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

ancrage planaire $\frac{v_{\text{eff}}}{K_1}$. 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 déduire⁵ une estimation et un intervalle de confiance pour $\frac{v_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}$. On trouve

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

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 $\frac{dq_0}{dT}$, on peut finalement déduire⁶

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

On peut s'étonner de constater que l'incertitude sur $\frac{v}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}$ soit inférieure à celle sur $\frac{v_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}$. Cela provient du fait que les erreurs sur les estimations de $\frac{v_{\text{eff}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}$ 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 $\frac{v}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = (7,0 \pm 1,3) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, tandis que la seule mesure en géométrie planaire, moins précise, aurait conduit à $\frac{v}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = (4,9 \pm 2,6) \times 10^3 \text{ V}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. 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

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

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

6. Rappelons que $v = v_{\text{eff}} - K_2 \frac{dq_0}{dT}$.

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

$$A'(z) = -f(z) B(z) \quad (5.26a)$$

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

avec les définitions suivantes

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

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

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

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'inversion⁷. 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 a⁸

$$A_0 = E_o(0) = E_P \cos[\alpha - \beta(0)] \quad (5.28a)$$

$$B_0 = E_e(0) = E_P \sin[\alpha - \beta(0)] \quad (5.28b)$$

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

$$A_1(z) = -B_0 \int_0^z f(z') dz' \quad (5.29a)$$

$$B_1(z) = A_0 \int_0^z \overline{f(z')} dz' \quad (5.29b)$$

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,

$$E_L = E_o(d) \cos[\alpha - \beta(d)] + E_e(d) \sin[\alpha - \beta(d)] \quad (5.30a)$$

$$E_R = E_e(d) \cos[\alpha - \beta(d)] - E_o(d) \sin[\alpha - \beta(d)] \quad (5.30b)$$

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

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

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

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

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

$$\mathbb{f} = \int_0^d f(z) dz \quad (5.32b)$$

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

$$E_L = E_P (\cos[\alpha + \beta] (\cos[\alpha - \beta] - \sin[\alpha - \beta] \mathbb{f}) + \sin[\alpha + \beta] (\sin[\alpha - \beta] + \cos[\alpha - \beta] \bar{\mathbb{f}}) e^{i\psi}) \quad (5.33a)$$

$$E_R = E_P (\cos[\alpha + \beta] (\sin[\alpha - \beta] + \cos[\alpha - \beta] \bar{\mathbb{f}}) e^{i\psi} - \sin[\alpha + \beta] (\cos[\alpha - \beta] - \sin[\alpha - \beta] \mathbb{f})) \quad (5.33b)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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'invertir 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

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

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 azimuth repéré par rapport à l'axe x . On cherche encore les solutions sous la forme

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

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

Cette fois, A et B vérifient

$$A'(z) = -f_A(z) B(z) \quad (5.40a)$$

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

avec les nouvelles notations

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

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

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

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

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 :

$$A_1(z) = -B_0 \int_0^z f_A(z') dz' \quad (5.43a)$$

$$B_1(z) = A_0 \int_0^z \overline{f_B(z')} dz' \quad (5.43b)$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{1}{2}E_P \left(1 - \int_0^d f_A(z) dz + \left(1 + \int_0^d \overline{f_B(z)} dz \right) e^{i\psi} \right) \quad (5.45a) \\ &= \frac{1}{2}E_P e^{i\frac{\psi}{2}} \left(2 \cos \frac{\psi}{2} - \int_0^d f_A(z) dz e^{-i\frac{\psi}{2}} + \int_0^d \overline{f_B(z)} dz e^{i\frac{\psi}{2}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_R &= \frac{1}{2}E_P \left(-1 + \int_0^d f_A(z) dz + \left(1 + \int_0^d \overline{f_B(z)} dz \right) e^{i\psi} \right) \quad (5.45b) \\ &= \frac{1}{2}E_P e^{i\frac{\psi}{2}} \left(2i \sin \frac{\psi}{2} + \int_0^d f_A(z) dz e^{-i\frac{\psi}{2}} + \int_0^d \overline{f_B(z)} dz e^{i\frac{\psi}{2}} \right) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $\int_0^d v dz = 0$. Cela impose que p_0 soit indépendant de x . La vitesse de

l'écoulement s'exprime donc finalement comme

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

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

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

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 nématique⁹ en ancrage homéotrope et dans la limite d'un faible gradient de température, l'équation vérifiée par θ est la suivante :

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

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

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

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 :

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

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, $\eta_c \sim \gamma_1 \sim \gamma_2 \sim 0,1 \text{ Pa s}$, $\alpha_0 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [Zyw03] et $\rho \sim 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. On en déduit que le déphasage dû à la convection dans un échantillon de $100 \mu\text{m}$ 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'expériences¹⁰ nous permet de mesurer K_1 , à $\varepsilon_0\varepsilon_a$ près¹¹, 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 méthode¹² 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 $X = x \pm dx$, on écrit la fonction

$$p(\hat{X}) \propto \exp\left(-\frac{(\hat{X} - x)^2}{2dx^2}\right) = \exp(\text{Err}(\hat{X})) \quad (5.57)$$

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

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 :

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

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 $K_3/K_1 = k_{31} \pm dk_{31}$, on écrit la fonction de vraisemblance comme une fonction de ces constantes, à savoir K_1 et K_3 dans l'exemple choisi :

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

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 $\hat{K}_1, \hat{K}_2, \hat{K}_3, \hat{\nu}_{\text{eff}}$ 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

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

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.