



Numéro National de Thèse : 2017LYSEN081

Thèse de doctorat de l'Université de Lyon

opérée par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N°52

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le : 6 Décembre 2017

par Guilhem POY

Sur la pertinence du modèle thermomécanique dans la rotation Lehmann des gouttes cholestériques et nématiques

Devant le jury composé de :

Maurizio NOBILI	Professeur	Université Montpellier	Rapporteur
Lionel GIL	Chargé de recherche	INLN	Rapporteur
Brigitte PANSU	Professeure	Université Paris Sud	Examinatrice
Pawel PIERANSKI	Directeur de recherche émérite	Université Paris Sud	Examineur
Teresa LOPEZ-LEON	Chargée de recherche	ESPCI Paris	Examinatrice
Alain DEQUIDT	Maitre de Conférences	UCA	Examineur
Patrick OSWALD	Directeur de recherche	ENS de Lyon	Directeur de thèse

Remerciements

Ces trois années passées au Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon ont été une expérience particulièrement enrichissante, et c'est avec reconnaissance que je souhaite remercier les différentes personnes m'ayant accompagné durant ma thèse.

Tout d'abord, je remercie particulièrement Patrick, mon directeur de thèse, pour son encadrement exceptionnel. Expérimentateur de génie, il m'a transmis sa passion pour les expériences bien faites ainsi que sa rigueur scientifique pour l'exploitation des données. Patrick est aussi un excellent théoricien (quoi qu'il en dise!), et j'ai beaucoup apprécié tous les conseils qu'il a pu me donner à ce sujet. Enfin, je tiens à le remercier pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordées lors du développement de mon code numérique.

Merci à Brigitte Pansu, Pawel Pieranski, Teresa Lopez-Leon et Alain Dequidt qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse, ainsi qu'à Maurizio Nobili et Lionel Gil qui ont bien voulu en être les rapporteurs.

Toujours sur le plan scientifique, je tiens à remercier Jordi Ignés-Mullol, à qui nous devons le succès de l'expérience avec des cristaux liquides chromoniques, ainsi qu'Alain Dequidt pour ses précieux conseils lors de l'écriture de mon article numérique et de ma thèse. Je remercie également Eric Freyssingéas pour avoir accepté de partager son laser Coherent ainsi que son expertise sur tout ce qui touche à l'optique, et Félix Bunel, que j'ai encadré lors d'un stage de 4 mois, pour son aide apportée dans l'élaboration de mon code numérique.

Merci aux informaticiens Bertrand Louis-Lucas et Hervé Barroux pour leur support technique, et aux secrétaires Laurence Mauduit, Nadine Clervaux et Fatiha Bouchneb pour leur disponibilité. Je remercie également les techniciens de l'atelier de Mécanique, et en particulier Frank Vittoz pour son aide apportée dans la conception du montage de photoblanchiment.

Outre le travail de recherche scientifique, j'ai pris beaucoup de plaisir à effectuer mon service d'enseignement, rendu possible grâce à la confiance que m'a accordée le corps enseignant de l'ENS. C'est pourquoi je souhaite remercier en particulier Christophe Winisdoerffer (agrégation de Chimie, projets numériques), Ralf Everaers (projets numériques), Pierre Borgnat et Benjamin Audit (TP traitement du signal), Nicolas Taberlet (projet expérimental en laboratoire) et Pascal Degiovanni (Physique Information et Calcul).

Enfin, je tiens à remercier ma famille et tous ceux avec qui j'ai pu discuter d'autres choses que de science, participer à des tournois, boire des bières... En particulier, merci à Jérémy avec qui j'ai partagé un bureau pendant la presque totalité de ces trois ans, ainsi qu'à Alexandre et Benjamin pour avoir éclairé chaque déjeuner avec leur humour. Merci aussi à Grimaud, Bertrand, Clément, Félix et tous les autres membres de PhDisc pour les bons moments passés ensemble en tournoi ou en vacances.

Table des matières

Introduction	1
1 Effets thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich	7
1.1 Dérivation de l'équation d'équilibre des couples	7
1.1.1 À l'équilibre thermodynamique : énergie libre de Frank-Oseen	7
1.1.2 Hors d'équilibre : couplage thermomécanique de Leslie	10
1.1.3 Hors d'équilibre : couplages thermomécaniques d'Akopyan et Zel'dovich	16
1.2 Mesure expérimentale des coefficients thermomécaniques	19
1.2.1 Principe de la mesure	19
1.2.2 Matériaux et méthode expérimentale	23
1.2.3 Caractérisation de la rotation des TICs	25
1.3 Conclusion	30
1.A Annexe : dérivation des couplages d'Akopyan et Zel'dovich	31
1.B Annexe : formes linéaires et représentations irréductibles	34
1.C Annexe : Cunéitropisme et rotation des TICs	40
1.C.1 TIC mixte	40
1.C.2 TIC planaire	41
2 Effet Lehmann : texture des gouttes	45
2.1 Observations au microscope	45
2.1.1 Méthode expérimentale	45
2.1.2 Observations	46
2.2 Simulations numériques	50
2.2.1 Algorithme d'optimisation à régions de confiance	51
2.2.2 Méthode numérique	59
2.2.3 Résultats	60
2.3 Conclusion	70
2.A Annexe : Mesure de l'énergie d'ancrage dans le CCN-37	72
2.A.1 Procédure expérimentale	72
2.A.2 Procédure numérique	75
2.A.3 Résultats et discussion	77

3	Effet Lehmann : périodes de rotation des gouttes	81
3.1	Quelques rappels expérimentaux	81
3.2	Gouttes en bandes cholestériques	82
3.2.1	Rôle de l'épaisseur de l'échantillon	82
3.2.2	Rôle de la concentration en molécules chirales	83
3.2.3	Rôle de la concentration en impuretés	85
3.3	Gouttes bipolaires torsadées cholestériques	86
3.3.1	Rôle de l'épaisseur de l'échantillon	86
3.3.2	Rôle de la concentration en molécules chirales	87
3.4	Gouttes bipolaires torsadées nématiques	88
3.4.1	Relation entre la vitesse de rotation et le rayon	89
3.4.2	Rôle de la concentration en SSY	91
3.5	Conclusion	92
4	Effet Lehmann : effets hydrodynamiques	93
4.1	Méthode expérimentale	94
4.2	Résultats	96
4.2.1	Gouttes en bandes	96
4.2.2	Gouttes bipolaires torsadées	103
4.3	Conclusion	105
4.A	Annexe : Estimation du signal de la tâche de blanchiment	106
4.B	Annexe : Mesure de l'anisotropie de diffusion de la sonde	108
5	Sur l'importance des effets thermomécaniques dans l'effet Lehmann	111
5.1	Modèle théorique de Leslie, Akopyan et Zel'dovich	111
5.1.1	Modèle général	111
5.1.2	Simplification du modèle	113
5.2	Comparaison avec l'expérience	114
5.2.1	Gouttes bipolaires torsadées nématiques	114
5.2.2	Gouttes bipolaires torsadées cholestériques	115
5.2.3	Gouttes en bandes cholestériques	118
5.3	Conclusion	119
	Conclusion	121
	Notations	127
	Bibliographie	129

Introduction

Bien que les premières observations de cristaux liquides remontent au milieu du 19^e siècle, ce n'est que vers la fin du 19^e et le début du 20^e que ceux-ci furent étudiés en détail par le physicien allemand Otto Lehmann. Plus précisément, c'est à l'aide d'un microscope en lumière polarisée et d'une platine chauffante élaborée par ses soins, que Lehmann s'aperçut pour la première fois que certains composés à base de cholestérol possédaient, dans des plages de température bien définies, des propriétés communes aux solides et aux liquides, comme la biréfringence et la fluidité. Pour ces raisons il les nomma « fließende Kristalle », cristaux coulants, ou « flüssige Kristalle », cristaux liquides, suivant leur degré de fluidité. Cependant, Lehmann ne sut pas reconnaître qu'il s'agissait de nouveaux états de la matière. Cette étape décisive fut franchie par Georges Friedel en 1922, qui introduisit le concept d'*états mésomorphes de la matière* [1]. Dans une phase mésomorphe (du grec *μεσος*, milieu), l'*ordre* est intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Par exemple, dans une phase nématique (du grec *νημα*, fil), les molécules, de forme allongée, possèdent un ordre orientationnel mais pas d'ordre positionnel : cette phase coule donc comme un liquide, mais comme en moyenne, les molécules s'orientent localement autour d'une direction commune \vec{n} appelée « directeur »¹, elle est aussi biréfringente.

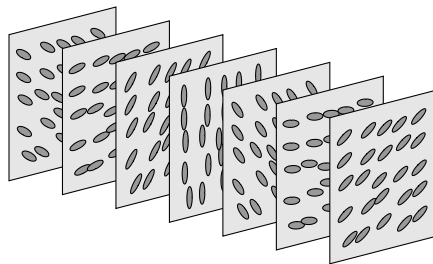


FIGURE 1 – Représentation schématique de la structure en hélice dans une phase cholestérique. Les molécules, de forme allongée, sont représentées par des ellipses.

En ajoutant des molécules chirales – non superposables à leur image dans un miroir – à une phase nématique, on obtient presque toujours une phase cholestérique². Cette phase

1. Soulignons que \vec{n} est, par convention, un vecteur unitaire et que dans une phase nématique (ou cholestérique) \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents, car ces phases ne sont jamais ferroélectriques.

2. À très forte concentration en molécules chirales, on observe parfois la formation de Phases Bleues qui sont des versions torsadées dans les trois directions de l'espace de la phase cholestérique. Pour des raisons topologiques, ces phases contiennent un réseau de défauts du type disinclinaison.

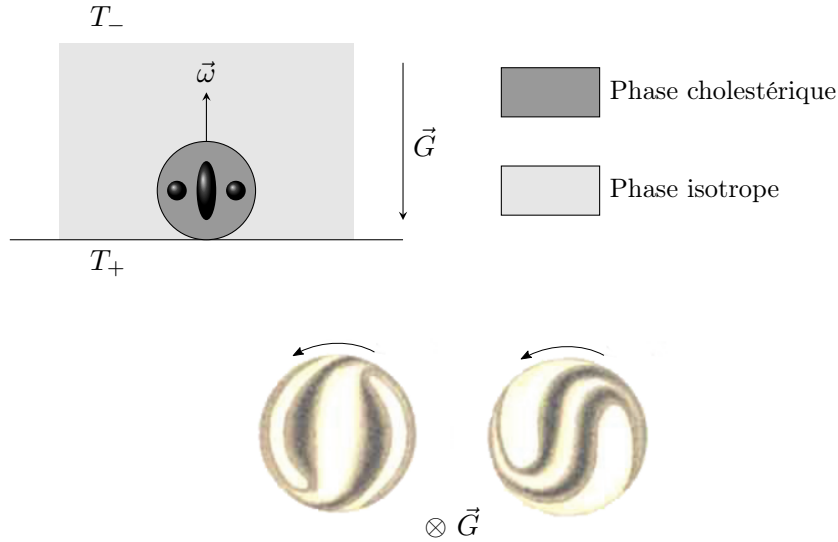


FIGURE 2 – Expérience originale de Lehmann. La texture d’une goutte cholestérique en coexistence thermodynamique avec la phase isotrope tourne lorsque la goutte est soumise à un gradient de température \vec{G} . Les deux dessins du bas de la figure sont tirés de la référence [2].

est localement semblable à la phase nématique (en particulier, elle ne possède pas d’ordre positionnel), mais elle se torsade spontanément à grande échelle. Cette torsion vient du fait que deux molécules chirales voisines préfèrent former un petit angle entre elles plutôt que d’adopter la même orientation – comme dans une phase nématique. Dans cette phase, la structure la plus stable pour le champ de directeur est donc une hélice invariante par translation dans le plan orthogonal à l’axe de l’hélice, aussi nommé axe hélicoïdal. Cette structure est représentée de manière schématisée sur la figure 1. Notons que cette phase est frustrée, puisque la torsion n’apparaît que dans une seule direction perpendiculaire au directeur³, à savoir l’axe hélicoïdal, et pas dans le plan orthogonal à cet axe.

La structure en hélice d’une phase cholestérique est caractérisée par le pas cholestérique P qui est la distance sur laquelle le directeur tourne de 2π ⁴, ou de manière équivalente par la torsion spontanée $q = 2\pi/P$ proportionnelle à la concentration de molécules chirales lorsque celle-ci est faible. Cette structure torsadée est autorisée à l’équilibre, car en ajoutant des molécules chirales, on brise certaines symétries de la phase nématique (les miroirs, en particulier, disparaissent). Cette brisure de symétrie autorise l’existence de nouveaux effets hors d’équilibre, parmi lesquels le plus surprenant est sans aucun doute la rotation de la texture interne des gouttes cholestériques lorsqu’elles sont soumises à un gradient de température. Ce phénomène, qui fait l’objet de cette thèse, fut découvert par

3. En toute rigueur, de la torsion devrait apparaître dans toutes les directions perpendiculaires au directeur, mais on peut démontrer que cette condition ne peut être satisfaite partout dans un espace euclidien à trois dimensions. Notons que dans les Phases Bleues mentionnées précédemment, cette condition n’est satisfaite que localement le long de certains axes formant généralement un réseau cubique.

4. Noter que comme \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents, la vraie période spatiale est $P/2$.

Lehmann lui-même dès 1900 [2].

Dans son expérience originelle, Lehmann observe des gouttes de cristaux liquides (para-azoxyphénétol dopé avec de la colophane) en coexistence thermodynamique avec la phase isotrope, où l'orientation des molécules est aléatoire. Lorsque ces gouttes sont chauffées par en dessous, Lehmann observe une rotation de la texture des gouttes dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (cf. figure 2). En 1921 [3], Lehmann précise ses observations expérimentales en montrant le rôle essentiel de la *torsion*. Plus précisément, il constate qu'en changeant d'impureté chirale (en prenant du benzoate de cholesteryl au lieu de la colophane) il change à la fois le signe de la torsion de la texture interne des gouttes et leur sens de rotation. De plus, il montre que la rotation disparaît si l'on ajoute les deux impuretés en ajustant les concentrations de manière à annuler la torsion.

Dans son livre de 1921, Lehmann nous donne un autre résultat fondamental : comme il n'arrive pas à détecter d'écoulements à proximité de la goutte, Lehmann soutient que la rotation de la texture est due à une rotation sur place des molécules et pas à une rotation en bloc de la goutte elle-même. Comme la texture est préservée au cours de la rotation, cela signifie que les molécules tournent localement de manière à préserver la structure de la goutte.

Malgré un nombre impressionnant d'observations, Lehmann n'a jamais trouvé d'explication convaincante à cet effet, que nous nommerons effet Lehmann dans la suite. Ce n'est qu'en 1968 qu'une première explication théorique est avancée par Frank Leslie. Dans son article fondateur sur les lois constitutives régissant la dynamique des phases cholestériques [4], Leslie montre qu'un couple proportionnel au gradient local de température doit s'exercer sur les molécules. Ce couple a pour expression mathématique :

$$\vec{\Gamma}_{\text{TM}} = \nu \vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{G}),$$

où \vec{n} est le vecteur directeur fixant l'orientation locale des molécules et \vec{G} le gradient de température. Dans cette expression, ν est nécessairement un pseudoscalaire : en effet, deux systèmes image l'un de l'autre dans un miroir parallèle au gradient sont associés à des couples Γ_{TM} de signes opposés, car le sens de rotation des molécules change par réflexion dans le miroir tandis que $\vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{G})$, qui vaut aussi $(\vec{n} \cdot \vec{G})\vec{n} - \vec{G}$ car \vec{n} est unitaire, reste invariant. Ainsi, les coefficients ν sont de signes opposés dans deux cholestériques énantiomères l'un de l'autre, et ν est nécessairement nul dans une phase nématique, par définition non chirale.

Leslie soutint à cette époque que les molécules tournaient à l'intérieur des gouttes de Lehmann sous l'effet du couple $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$. Cette explication convaincante fut rapidement acceptée par l'ensemble de la communauté, devenant un véritable paradigme, et l'effet Lehmann retomba dans l'oubli.

Dans la suite nous appellerons « effet Leslie » l'effet thermomécanique prédit théoriquement par Leslie, associé au couple $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$. Notons dès maintenant que l'expression de $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ peut être généralisée en incluant des termes proportionnels à la fois au gradient thermique et au tenseur des déformations du champ de directeur $\overline{\overline{\vec{n}}}$. En utilisant la convention de sommation sur les indices répétés, la i -ième composante du couple associé à ces termes

est de la forme

$$\xi_{ijkl} n_{j,k} G_l.$$

Historiquement, une expression partielle du tenseur ξ_{ijkl} fut d'abord donnée par Pleiner et Brand [5] en 1982. Sa forme générale fut ensuite calculée par Akopyan et Zel'dovich [6] en 1984. Malheureusement, ce calcul fut rapidement sujet à controverse à cause d'une erreur notée pour la première fois par Pleiner et Brand. Cette erreur causa une grande confusion dans la littérature, Pleiner et Brand allant jusqu'à dire que ces termes n'existaient pas – bien qu'ils les aient eux-mêmes recalculés sans s'en apercevoir en utilisant une méthode différente [5, 7].

Soulignons que contrairement au terme de couplage thermomécanique de Leslie, les termes de couplage d'Akopyan et Zel'dovich sont autorisés dans la phase nématique : une texture nématique déformée doit donc subir un couple proportionnel au gradient de température. Cette remarque implique un résultat essentiel à savoir qu'il devrait être également possible d'observer l'effet Lehmann dans des gouttes nématiques à condition que leur texture interne soit torsadée, condition suffisante – et nécessaire sur le plan des symétries – pour qu'existe un couple d'Akopyan et Zel'dovich non nul qui fasse tourner la texture.

Concernant l'effet Leslie des cholestériques, il fut d'abord étudié expérimentalement dans les années 80 par Éber et Jánossy [8-10], puis numériquement par Sarman à la fin des années 90 [11-13] et plus récemment en 2013 [14] et 2016 [15]. Rappelons que le travail d'Éber et Jánossy fut à l'origine d'une violente polémique les opposant à Pleiner et Brand, les premiers trouvant qu'un couple de Leslie non nul s'exerçait sur le directeur au point de compensation d'un cholestérique⁵, tandis que les seconds affirmaient que ce couple devait être nul. Ce point fut résolu en 2009, à la fois sur le plan expérimental et théorique, par P. Oswald et A. Dequidt [16], qui donnèrent raison à Éber et Jánossy. Quant à Sarman, il montre par des simulations de dynamique moléculaire que l'effet Leslie existe bien dans les cholestériques. Notons que les valeurs du coefficient ν trouvés numériquement sont toujours très largement surévaluées par rapport aux valeurs expérimentales à cause du pas cholestérique anormalement petit dans les simulations.

Concernant l'effet Lehmann, ce n'est que vers la fin des années 2000 qu'il fut redécouvert par Oswald et Dequidt, tout d'abord dans un mélange cholestérique possédant un point de compensation (octyloxycyanobiphényle et chlorure de cholestéryle en proportions égales) en 2008 [17, 18], puis un an plus tard dans un mélange cholestérique dilué, (*i.e.* une phase nématique dopée avec une faible quantité de molécule chirales) [19]. Dans ces expériences, les gouttes cholestériques sont en coexistence avec le liquide isotrope – comme dans l'expérience de Lehmann – et possèdent une structure en bandes, ce qui indique que l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à l'axe d'observation et donc au gradient. Des mesures systématiques menées par Oswald et Dequidt [17-20] ont alors montré que la vitesse de rotation angulaire ω_g de la texture des gouttes pouvait raisonnablement être décrite par

5. Le point de compensation d'un mélange cholestérique est défini comme la température à laquelle la torsion spontanée q s'annule. Précisons que très peu de mélanges cholestériques possèdent un point de compensation.

une loi d'échelle du type :

$$-\frac{\gamma_1 \omega_g}{\nu_L G} = g(qR),$$

où γ_1 est la viscosité rotationnelle, q la torsion spontanée, R le rayon de la goutte, et g une fonction sans dimension tendant vers 1 quand qR tend vers 0. Cette relation permet de définir le coefficient Lehmann ν_L , possédant la même homogénéité que le coefficient de Leslie ν . Si le paradigme de Leslie est correct, il est possible de montrer théoriquement que $\nu_L = \nu$ [17]. Cependant, des mesures précises dans des mélanges compensés et dilués [20] ont montré que ν_L est bien plus grand que ν (d'un facteur allant de 10 à 1000) et possède même, parfois, un signe opposé [21]. De plus, il a été constaté que ν_L est proportionnel à la torsion spontanée q à la fois dans les mélanges cholestériques compensés et dilués [19, 20, 22], contrairement à ν qui a été trouvé indépendant de q dans les mélanges compensés [21] (en particulier, ν ne s'annule pas au point de compensation de la phase cholestérique [8, 16, 23], contrairement à ν_L qui s'annule aux erreurs expérimentales près en ce point [20, 24]).

Ces résultats montrent donc que le paradigme de Leslie doit être abandonné, et qu'une explication alternative de l'effet Lehmann doit être trouvée. À l'aune de cette observation, plusieurs pistes peuvent être explorées :

1. Le rôle des écoulements n'a toujours pas été clarifié, alors que ceux-ci peuvent potentiellement influencer sur la nature de la rotation de la texture des gouttes de Lehmann. En particulier, est-ce que la rotation de la texture est due à une rotation solide de la goutte, comme le prétendent Yoshioka *et al.* dans un article récent [25] ou à une rotation sur place des molécules, comme l'affirmait Lehmann dès 1921 et comme l'ont supposé Oswald et Dequidt dans leur analyse théorique de l'effet Lehmann ?
2. On a souligné que les termes de couplage d'Akopyan et Zel'dovich peuvent jouer un rôle potentiellement important dans l'effet Lehmann. Leur existence a donc besoin d'être clarifiée, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. En particulier, existent-ils des termes de couplage supplémentaires dans une phase cholestérique, sachant que la dérivation d'Akopyan et Zel'dovich (ou celle de Pleiner et Brand dont il n'est pas clair qu'elle soit équivalente) ne s'applique qu'à la phase nématique ?
3. En admettant que les termes de couplage d'Akopyan et Zel'dovich jouent un rôle essentiel, alors il devrait être possible d'observer l'effet Lehmann avec des gouttes nématiques, à condition que leur texture soit torsadée. Est-il possible d'observer expérimentalement de telles gouttes, et si oui, peut-on les faire tourner en présence d'un gradient thermique ?
4. Pour finir, peut-on généraliser le modèle thermomécanique de l'effet Lehmann en incluant les contributions d'Akopyan et Zel'dovich, et expliquer ainsi les observations expérimentales, sachant que le terme de Leslie est clairement insuffisant dans ce contexte ?

Dans cette thèse, nous proposons de répondre point par point à chacune de ces questions. Notre plan s'organise de la manière suivante.

Dans le chapitre 1, nous dérivons de manière rigoureuse les termes de couplage thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich pour une phase cholestérique. Ce chapitre

permettra d'unifier les différentes approches proposées dans la littérature et de résoudre les apparentes contradictions qui les opposent. Nous présenterons ensuite une expérience permettant de mesurer l'ordre de grandeur des termes d'Akopyan et Zel'dovich.

Dans le chapitre 2, nous caractérisons expérimentalement et numériquement la texture des gouttes intervenant dans l'effet Lehmann. Le champ de directeur obtenu sera essentiel pour généraliser le modèle thermomécanique de l'effet Lehmann présenté dans le dernier chapitre.

Dans le chapitre 3, nous mesurons expérimentalement la vitesse de rotation de la texture des gouttes de Lehmann, et étudions la dépendance de celle-ci avec plusieurs paramètres expérimentaux tels que le gradient thermique, la concentration en molécules chirales, l'épaisseur des échantillons, etc. Plus important, nous montrons pour la première fois qu'il est possible d'observer l'effet Lehmann dans une phase nématique.

Dans le chapitre 4, nous présentons une expérience de photoblanchiment de sondes fluorescentes permettant de mettre en évidence l'existence – ou non – d'écoulements hydrodynamiques dans l'expérience de Lehmann. Cette expérience permettra ainsi de déterminer si la rotation de la texture est due à une rotation solide de la goutte ou à une rotation sur place des molécules.

Dans le chapitre 5, nous généralisons le modèle thermomécanique « à la Leslie » de l'effet Lehmann afin d'inclure les termes de couplage d'Akopyan et Zel'dovich. Nous utilisons ce modèle pour interpréter nos données expérimentales du chapitre 3, et concluons sur la pertinence des effets thermomécaniques dans l'effet Lehmann.

Enfin, nous résumons nos résultats principaux dans la conclusion, et proposons en guise d'ouverture plusieurs questions non résolues à ce jour.

Chapitre 1

Effets thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les effets thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich dans un mélange cholestérique. Après avoir dérivé théoriquement ces effets dans un formalisme unifié, nous présenterons une expérience permettant une mesure quantitative des coefficients de couplage associés.

Le travail de ce chapitre a donné lieu à la publication de deux articles [26, 27].

1.1 Dérivation de l'équation d'équilibre des couples

1.1.1 À l'équilibre thermodynamique : énergie libre de Frank-Oseen

Les cristaux liquides auxquels nous allons nous intéresser sont constitués de molécules de forme allongée, dites calamitiques, comprenant un cœur rigide sur lequel sont greffées des chaînes plus ou moins flexibles. 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 vers la phase *nématique* – si les molécules ne sont pas chirales – ou *cholestérique* – si les molécules sont chirales et/ou mélangées avec un additif chiral.

Dans la phase nématique ou cholestérique, les molécules s'orientent localement autour d'une direction commune repérée par un vecteur unitaire $\vec{n}(\vec{r})$, appelée **directeur**. Comme ces phases ne sont pas ferroélectriques, \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents ce qui implique que toutes les lois physiques dérivées dans ces systèmes doivent être invariantes sous la transformation $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$.

En milieu non confiné, c'est-à-dire en l'absence de toute contrainte extérieure, les configurations d'équilibre des phases nématique et cholestérique sont différentes. Dans un nématique \vec{n} est uniforme, tandis que dans un cholestérique, \vec{n} tourne autour d'une direction spatiale unique, formant ce que l'on appelle l'hélice cholestérique d'équilibre. Le pas P de cette hélice est appelé pas cholestérique (cf. figure 1.1).

Ces deux phases peuvent être distinguées par leurs groupes de symétrie : $D_{\infty h}$ pour la phase nématique (avec, en particulier, pour éléments de symétrie toutes les rotations

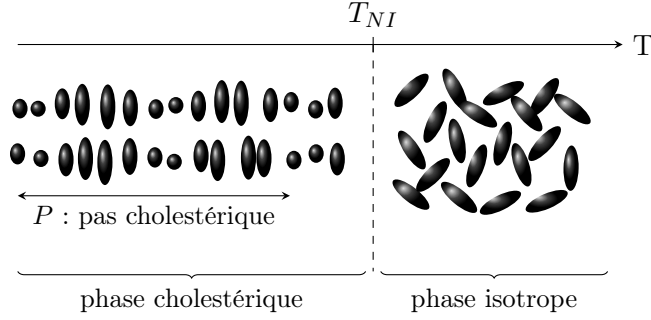


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'hélice cholestérique d'équilibre.

autour de \vec{n} et la réflexion dans le plan perpendiculaire à \vec{n}) et en toute rigueur D_2 pour la phase cholestérique (trois rotations de π autour de trois axes C_2 dont l'un est parallèle à l'axe hélicoïdal, un autre parallèle à \vec{n} , le troisième étant perpendiculaire aux deux précédents).

En pratique, la biaxialité des phases cholestériques peut être négligée, car le pas est toujours très grand devant la distance moyenne entre les molécules. Pour cette raison, nous supposons tout au long de cette thèse que le groupe de symétrie de la phase cholestérique est D_∞ (ce qui n'est rigoureusement exact que pour un cholestérique compensé où le pas diverge). Rappelons que les éléments de symétrie de ce groupe sont les mêmes que ceux du groupe $D_{\infty h}$ sans les réflexions, qui sont interdites du fait de la chiralité de la phase.

Dans un domaine de cristal liquide confiné ou en présence d'un champ électrique ou magnétique, la configuration d'équilibre est possiblement déformée. Dans ce cas, le champ vectoriel du directeur peut être calculé en minimisant l'énergie libre totale

$$F[\vec{n}] = F_f[\vec{n}] + F_e[\vec{n}] + F_s[\vec{n}], \quad (1.1)$$

où F_f est l'énergie élastique de Frank-Oseen, F_e est l'énergie électrique, et F_s est l'énergie de surface. Examinons tour à tour le rôle de chacune de ces contributions.

L'énergie élastique de Frank-Oseen F_f représente le coût énergétique des déformations du champ vectoriel du directeur par rapport à la configuration d'équilibre. Son expression générale, compatible avec les symétries de la phase, est donnée par [28]

$$F_f[\vec{n}] = \int_V \left\{ K_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_2 (q + \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - K_4 \vec{\nabla} \cdot [(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}] \right\} \frac{dV}{2}. \quad (1.2)$$

Dans cette expression, les quatre termes correspondent aux quatre modes possibles de déformation : K_1 est la constante élastique associée à une déformation en éventail, K_2 à une déformation de torsion, K_3 à une déformation de flexion, et K_4 à une déformation de Gauss ou à une déformation de double torsion. Une représentation schématique de ces modes est donnée dans la figure 1.2. Notons que dans une phase cholestérique, le mode de torsion est défini comme une déformation de torsion par rapport à l'hélice cholestérique

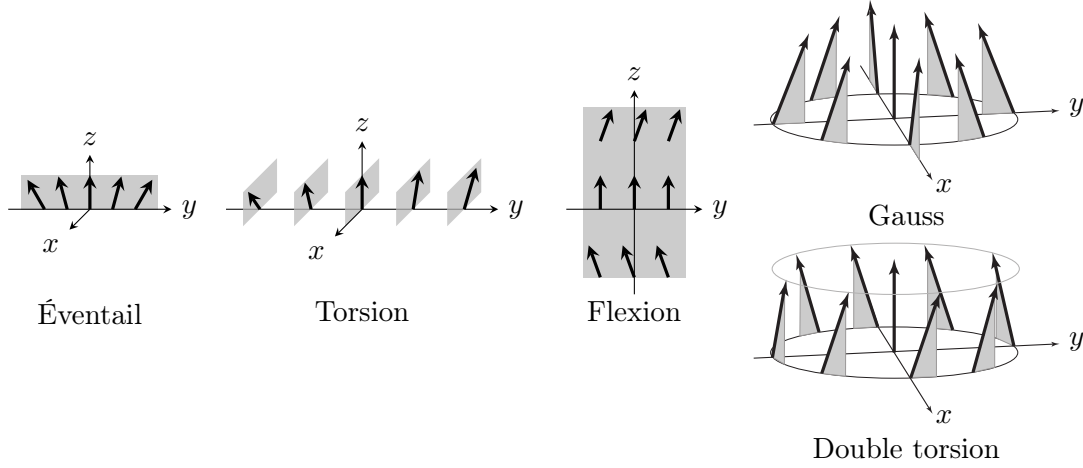


FIGURE 1.2 – Modes de déformation dans une phase nématique ou cholestérique (inspiré d'une figure de la référence [28]).

d'équilibre, de torsion spontanée $q = 2\pi/P$, tandis que dans une phase nématique, q est nécessairement nul (le terme $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}$ n'est pas invariant par réflexion dans le plan perpendiculaire à \vec{n}). Il est aisé de vérifier que l'hélice cholestérique d'équilibre (resp. un champ de directeur uniforme) minimise et annule F_f dans le cas d'une phase cholestérique (resp. nématique).

L'énergie électrique F_e représente l'énergie totale d'interaction entre le directeur et un champ électrique extérieur \vec{E} . Son expression est donnée par [28]

$$F_e[\vec{n}] = - \int_V \frac{\epsilon_0 \epsilon_a}{2} (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 dV, \quad (1.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_a est l'anisotropie de permittivité relative. Si ϵ_a est positif (resp. négatif), \vec{n} a tendance à s'orienter parallèlement (resp. perpendiculairement) à \vec{E} .

L'énergie de surface F_s est associée aux conditions d'ancrage sur la surface délimitant le domaine de cristal liquide. Son expression est donnée par

$$F_s[\vec{n}] = \int_S \gamma(\vec{n}) dS, \quad (1.4)$$

où la fonction γ est appelée potentiel d'ancrage. L'expression de γ est déterminée par les propriétés de l'interface. On distinguera ici deux cas :

1. Le premier est celui des ancrages glissant azimuthalement, où le directeur est libre de tourner sur la surface. Ce type d'ancrage est, par exemple, pertinent à l'interface entre la phase nématique et la phase isotrope. Dans ce cas, γ ne dépend que de l'angle θ entre le directeur et la normale $\vec{\nu}$ de la surface, et passe par un minimum pour un angle préféré θ_a avec $\gamma(\theta) \sim W_a (\theta - \theta_a)^2$ pour les petites déviations $\|\theta - \theta_a\| \ll 1$. L'angle θ_a est appelé angle d'ancrage (zénithal) et W_a est l'énergie d'ancrage (zénithale) ;

2. Le deuxième cas est celui des ancrages unidirectionnels, où la symétrie azimutale est brisée. Comme il existe une direction d'ancrage privilégiée \vec{u} pour le directeur sur la surface, le potentiel d'ancrage devient une fonction de l'angle ψ entre la projection du directeur sur la surface et le vecteur \vec{u} , avec $\gamma(\psi) \sim W_a \psi^2$ pour les petites déviations $\|\psi\| \ll 1$. Dans ce cas, W_a désigne l'énergie d'ancrage azimutale. Ce type d'ancrage est généralement observé sur les plaques limitant l'échantillon de cristal liquide, lorsque ces dernières sont traitées de façon adéquate.

D'autres contributions peuvent éventuellement être rajoutées à l'énergie libre (par exemple l'interaction avec un champ magnétique). Les trois contributions présentées ici seront cependant suffisantes dans le cadre de cette thèse.

Les équations d'équilibre sont obtenues en minimisant l'énergie libre totale par rapport à \vec{n} . En séparant explicitement les contributions volumique $\int_V f \, dV$ et surfaciques $\int_S \gamma \, dS$ dans l'énergie libre totale F , la variation d'énergie libre due à une rotation locale du directeur $\delta\vec{\alpha} = \vec{n} \times \delta\vec{n}$ peut s'écrire sous la forme

$$dF = - \int_V \vec{\Gamma}_v \cdot \delta\vec{\alpha} \, dV - \int_S \vec{\Gamma}_s \cdot \delta\vec{\alpha} \, dS.$$

où l'on a posé

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_v &= \vec{n} \times \vec{h}_v, \\ \vec{\Gamma}_s &= \vec{n} \times \vec{h}_s, \end{aligned} \tag{1.5}$$

avec

$$\begin{aligned} [\vec{h}_v]_i &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right) - \frac{\partial f}{\partial n_i}, \\ [\vec{h}_s]_i &= - \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \nu_j - \frac{\partial \gamma}{\partial n_i}. \end{aligned} \tag{1.6}$$

Dans ces expressions \vec{h}_v et \vec{h}_s définissent les champs moléculaires en volume et en surface, respectivement. Noter que $\vec{\Gamma}_v$ (resp. $\vec{\Gamma}_s$) peut être interprété comme le couple volumique (resp. surfacique) exercé sur le directeur et que dans le couple de volume apparaissent deux contributions : une contribution élastique et une contribution due au champ électrique puisque notre énergie libre f inclut l'énergie élastique et l'énergie électrique.

À l'équilibre thermodynamique (pas d'écoulement, pas de gradient thermique et champ vectoriel du directeur statique), la variation d'énergie libre dF doit être nulle. Il en résulte l'équation d'équilibre des couples :

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_v &= 0, \\ \vec{\Gamma}_s &= 0. \end{aligned} \tag{1.7}$$

1.1.2 Hors d'équilibre : couplage thermomécanique de Leslie

Lorsqu'un gradient de température $\vec{G} \neq 0$ est appliqué et/ou lorsque le directeur n'est plus statique, le système devient hors d'équilibre. Dans ce cas, $dF \neq 0$ et le couple

volumique $\vec{\Gamma}_v$ n'est plus nul : l'équation des couples (1.7) doit être généralisée. Nous effectuons ici cette généralisation en supposant l'absence d'écoulements hydrodynamiques et de dissipation surfacique ($\vec{\Gamma}_s$ reste nul, même hors d'équilibre). Dans ce cas, la production irréversible d'entropie s'écrit en supposant le matériau incompressible [7, 28] :

$$T\dot{s} \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \right) = -\vec{j} \cdot \vec{G} + \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\omega}, \quad (1.8)$$

où s est l'entropie volumique, \vec{j} le flux d'entropie, $\vec{\omega} \equiv \vec{n} \times \partial \vec{n} / \partial t$ le vecteur rotation du directeur et T la température. Noter que le flux de chaleur, mesurable expérimentalement, est donné par $\vec{j}_q = T\vec{j}$. À l'équilibre thermodynamique, on retrouve bien que la production irréversible d'entropie est nulle (\vec{j} , \vec{G} , $\vec{\Gamma}_v$ et $\vec{\omega}$ sont tous nuls). Lorsque le système est hors d'équilibre, \vec{j} , \vec{G} , $\vec{\Gamma}_v$ et $\vec{\omega}$ ne sont plus nuls et le second principe impose $T\dot{s} \geq 0$. Afin d'aller plus loin, il faut se donner des relations constitutives entre \vec{j} , \vec{G} , $\vec{\Gamma}_v$ et $\vec{\omega}$. Cela peut être fait en choisissant parmi ces quatre grandeurs un couple de *forces* et un couple de *flux*, puis en écrivant une relation linéaire entre les forces et les flux vérifiant certaines propriétés de symétrie.

Dans la suite, nous allons d'abord rappeler comment le formalisme général de de Groot et Mazur [29] permet de dériver cette relation linéaire. Puis, nous appliquerons ce formalisme au cas cholestérique en faisant deux choix différents de forces et de flux. Dans les deux cas, nous mettrons en évidence l'existence du couple thermomécanique de Leslie. Au final, nous montrerons que, comme attendu, ces deux choix redonnent le même résultat.

Formalisme général

De manière similaire à de Groot et Mazur, nous récrivons la production irréversible d'entropie en séparant explicitement les contributions {forces symétriques, flux antisymétriques} (exposant α) et {forces antisymétriques, flux symétriques} (exposant β) sous la transformation $t \rightarrow -t$:

$$T\dot{s} = \mathbf{J}^\alpha \cdot \mathbf{X}^\alpha + \mathbf{J}^\beta \cdot \mathbf{X}^\beta. \quad (1.9)$$

Dans cette équation, \mathbf{X}^α (resp. \mathbf{X}^β) est un vecteur de taille $3N_\alpha$ (resp. $3N_\beta$) contenant les N_α (resp. N_β) forces symétriques (resp. antisymétriques) sous $t \rightarrow -t$; \mathbf{J}^α (resp. \mathbf{J}^β) est un vecteur de taille $3N_\alpha$ contenant les N_α flux antisymétriques (resp. symétriques) sous $t \rightarrow -t$, conjuguées aux forces incluses dans \mathbf{X}^α (resp. \mathbf{X}^β). Bien entendu, le nombre total de forces $N_\alpha + N_\beta$ doit être le même que dans l'équation (1.8), c'est-à-dire 2.

Les équations phénoménologiques peuvent alors s'écrire comme une dépendance linéaire des flux avec les forces :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^\alpha &= \mathbf{L}^{\alpha\alpha} \mathbf{X}^\alpha + \mathbf{L}^{\alpha\beta} \mathbf{X}^\beta \\ \mathbf{J}^\beta &= \mathbf{L}^{\beta\alpha} \mathbf{X}^\alpha + \mathbf{L}^{\beta\beta} \mathbf{X}^\beta \end{aligned} \quad (1.10)$$

ou de manière équivalente comme une dépendance linéaire des forces avec les flux :

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\alpha &= \mathbf{M}^{\alpha\alpha} \mathbf{J}^\alpha + \mathbf{M}^{\alpha\beta} \mathbf{J}^\beta \\ \mathbf{X}^\beta &= \mathbf{M}^{\beta\alpha} \mathbf{J}^\alpha + \mathbf{M}^{\beta\beta} \mathbf{J}^\beta \end{aligned} \quad (1.11)$$

Dans ces deux dernières équations, \mathbf{L}^{pq} et \mathbf{M}^{pq} sont des matrices de coefficients phénoménologiques, de dimensions $3N_q \times 3N_p$ où $p, q = \alpha$ ou β .

De plus, les matrices \mathbf{L}^{pq} et \mathbf{M}^{pq} sont contraintes par les relations d'Onsager [29] issues de la réversibilité des équations microscopiques :

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{\alpha\alpha} &= [\mathbf{L}^{\alpha\alpha}]^\top, & \mathbf{M}^{\alpha\alpha} &= [\mathbf{M}^{\alpha\alpha}]^\top, \\ \mathbf{L}^{\alpha\beta} &= -[\mathbf{L}^{\beta\alpha}]^\top, & \mathbf{M}^{\alpha\beta} &= -[\mathbf{M}^{\beta\alpha}]^\top, \\ \mathbf{L}^{\beta\beta} &= [\mathbf{L}^{\beta\beta}]^\top, & \mathbf{M}^{\beta\beta} &= [\mathbf{M}^{\beta\beta}]^\top, \end{aligned} \quad (1.12)$$

et doivent rester invariantes sous l'action du groupe de symétrie de la phase ($D_{\infty h}$ pour un nématique, D_∞ pour un cholestérique).

Pour finir, remarquons que les relations d'Onsager imposent que seuls les couplages de type $\alpha\alpha$ ou $\beta\beta$, appelés couplages *dissipatifs* en opposition aux couplages de type $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ dits *réactifs*, conduisent à une production irréversible d'entropie :

$$\begin{aligned} T\dot{s} &= \mathbf{L}^{\alpha\alpha} : (\mathbf{X}^\alpha \otimes \mathbf{X}^\alpha) + \mathbf{L}^{\beta\beta} : (\mathbf{X}^\beta \otimes \mathbf{X}^\beta) \\ &= \mathbf{M}^{\alpha\alpha} : (\mathbf{J}^\alpha \otimes \mathbf{J}^\alpha) + \mathbf{M}^{\beta\beta} : (\mathbf{J}^\beta \otimes \mathbf{J}^\beta) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Cela est attendu, car par définition la production irréversible d'entropie doit rester inchangée sous la transformation $t \rightarrow -t$. Notons aussi que le second principe ($T\dot{s} \geq 0$) imposent que les matrices $\mathbf{L}^{\alpha\alpha}$ et $\mathbf{L}^{\beta\beta}$ (ou de manière équivalente $\mathbf{M}^{\alpha\alpha}$ et $\mathbf{M}^{\beta\beta}$) doivent être positives définies.

Appliquons maintenant ce formalisme au cas cholestérique.

Convention de de Gennes et Prost

De Gennes et Prost [30] choisissent comme forces et flux :

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\alpha &= \vec{\Gamma}_v, & \mathbf{J}^\alpha &= \vec{\omega}, \\ \mathbf{X}^\beta &= -\vec{j}, & \mathbf{J}^\beta &= \vec{G}. \end{aligned}$$

Comme de Gennes, nous choisissons d'exprimer les forces en fonction des flux, *i.e.* de préciser les matrices \mathbf{M}^{pq} . Dans un cholestérique, il est aisé de montrer que l'expression la plus générale des matrices \mathbf{M}^{pq} , compatible avec les relations d'Onsager et le groupe de symétrie D_∞ ($\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$ et rotation autour de \vec{n}), est

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{\alpha\alpha} &= \gamma_1 \bar{\bar{I}}^\perp, & \mathbf{M}^{\alpha\beta} &= \nu \bar{\bar{I}}^\perp, \\ \mathbf{M}^{\beta\alpha} &= -\nu \bar{\bar{I}}^\perp, & \mathbf{M}^{\beta\beta} &= \frac{\kappa_\parallel}{T} \vec{n} \otimes \vec{n} + \frac{\kappa_\perp}{T} \bar{\bar{I}}^\perp, \end{aligned}$$

où $\bar{\bar{I}}^\perp = \bar{\bar{I}} - \vec{n} \otimes \vec{n}$. En effet, les seuls tenseurs d'ordre 2 invariants sous D_∞ et pouvant être formés à partir de \vec{n} sont $\bar{\bar{I}}^\perp$ et $\vec{n} \otimes \vec{n}$. Nous obtenons ainsi l'expression suivante des forces en fonction des flux :

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_v &= \gamma_1 \vec{\omega} + \nu \vec{G}^\perp, \\ -\vec{j} &= -\nu \vec{\omega} + \frac{\kappa_\parallel}{T} \vec{G}_\parallel + \frac{\kappa_\perp}{T} \vec{G}^\perp, \end{aligned} \quad (1.14)$$

où $\vec{G}^\perp = \vec{G} - (\vec{G} \cdot \vec{n}) \vec{n}$ et $\vec{G}_\parallel = (\vec{G} \cdot \vec{n}) \vec{n}$. La viscosité rotationnelle γ_1 peut être interprétée comme un terme de dissipation s'opposant à la mise en rotation du directeur. κ_\parallel (resp. κ_\perp) correspond à la conductivité thermique le long du directeur (resp. perpendiculairement au directeur). Enfin, ν correspond au couplage thermomécanique de Leslie [4] : si un gradient thermique est appliqué, un couple proportionnel à ce gradient est exercé sur le directeur ; à l'inverse, si le directeur est mis en rotation (*e.g.* avec un champ magnétique tournant), un flux de chaleur proportionnel à la vitesse de rotation apparaît. Notons que ν est nécessairement un pseudoscalaire car $\vec{\Gamma}_v$ est un pseudovecteur tandis que \vec{G}^\perp est un vrai vecteur. Ainsi, les coefficients ν sont de signes opposés dans deux cholestériques énantiomères l'un de l'autre.

Plusieurs remarques s'imposent. Premièrement, nous avons volontairement omis dans les matrices $\mathbf{M}^{\alpha\alpha}$, $\mathbf{M}^{\alpha\beta}$ et $\mathbf{M}^{\beta\alpha}$ tout terme proportionnel à $\vec{n} \otimes \vec{n}$ (ces termes sont inutiles car $\vec{\Gamma}_v$ et $\vec{\omega}$ sont orthogonaux à \vec{n}). Deuxièmement, le système d'équations phénoménologiques (1.14) reste inchangé dans une phase nématique, mis à part le terme de couplage thermomécanique de Leslie ν qui doit nécessairement être nul. En effet, ν est un pseudoscalaire et n'est donc pas invariant sous l'action du groupe de symétrie $D_{\infty h}$, qui inclut la réflexion dans le plan orthogonal à \vec{n} . Enfin, le système d'équations phénoménologiques (1.14) implique l'expression suivante pour la production irréversible d'entropie :

$$T\dot{s} = \gamma_1 |\vec{\omega}|^2 + \frac{\kappa_\parallel}{T} |\vec{G}_\parallel|^2 + \frac{\kappa_\perp}{T} |\vec{G}^\perp|^2. \quad (1.15)$$

On observe comme attendu que le couplage thermomécanique de Leslie, de type $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ dans cette convention, ne contribue pas à la production irréversible d'entropie. Par ailleurs, le second principe impose $T\dot{s} \geq 0$ et donc les inégalités suivantes sur les coefficients phénoménologiques :

$$\gamma_1 \geq 0, \quad \kappa_\parallel \geq 0, \quad \kappa_\perp \geq 0.$$

Convention de Pleiner et Brand

Pleiner et Brand [7] proposent un choix différent de forces et de flux en prenant :

$$\mathbf{X}^\alpha = \begin{bmatrix} \vec{\Gamma}_v \\ \vec{G} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}^\alpha = \begin{bmatrix} \vec{\omega} \\ -\vec{j} \end{bmatrix}.$$

Cette convention à l'avantage de n'avoir que des variables de type α , ce qui simplifie grandement les relations d'Onsager.

Contrairement à de Gennes et Prost, Pleiner et Brand préfèrent exprimer les flux en fonction des forces en précisant la matrice de couplage $\mathbf{L}^{\alpha\alpha}$. Dans un cholestérique, l'expression la plus générale de $\mathbf{L}^{\alpha\alpha}$ compatible avec les relations d'Onsager et le groupe de symétrie D_∞ de la phase est

$$\mathbf{L}^{\alpha\alpha} = \left(\begin{array}{c|c} \frac{1}{\gamma_1} \vec{I}^\perp & -\frac{\nu'}{\gamma_1} \vec{I}^\perp \\ \hline -\frac{\nu'}{\gamma_1} \vec{I}^\perp & \frac{\kappa'_\parallel}{T} \vec{n} \otimes \vec{n} + \frac{\kappa'_\perp}{T} \vec{I}^\perp \end{array} \right),$$

dont on déduit aisément l'expression des flux en fonction des forces :

$$\begin{aligned}\vec{\omega} &= \frac{1}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v - \frac{\nu'}{\gamma'_1} \vec{G}^\perp, \\ -\vec{j} &= -\frac{\nu'}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v + \frac{\kappa'_\parallel}{T} \vec{G}_\parallel + \frac{\kappa'_\perp}{T} \vec{G}^\perp.\end{aligned}\tag{1.16}$$

Les coefficients phénoménologiques γ'_1 , $\kappa'_{\parallel,\perp}$ et ν' ont la même signification physique que leurs équivalents dans la convention de de Gennes et Prost. En particulier, le coefficient de couplage thermomécanique ν' est toujours un pseudoscalaire et n'existe donc pas dans une phase nématique.

Le système d'équations phénoménologiques (1.16) implique l'expression suivante pour la production irréversible d'entropie :

$$\begin{aligned}T\dot{s} &= \frac{1}{\gamma'_1} |\vec{\Gamma}_v|^2 - \frac{2\nu'}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{G}^\perp + \frac{\kappa'_\parallel}{T} |\vec{G}_\parallel|^2 + \frac{\kappa'_\perp}{T} |\vec{G}^\perp|^2 \\ &= \frac{1}{\gamma'_1} |\vec{\Gamma}_v - \nu' \vec{G}^\perp|^2 + \frac{\kappa'_\parallel}{T} |\vec{G}_\parallel|^2 + \left(\frac{\kappa'_\perp}{T} - \frac{\nu'^2}{\gamma'_1} \right) |\vec{G}^\perp|^2\end{aligned}\tag{1.17}$$

Contrairement à précédemment, le couplage thermomécanique de Leslie ν' contribue ici à la production irréversible d'entropie. Cette apparente contradiction sera résolue dans le paragraphe suivant. Pour l'instant, notons simplement que le second principe impose les inégalités suivantes :

$$\gamma'_1 \geq 0, \quad \kappa'_\parallel \geq 0, \quad \kappa'_\perp \geq \frac{T\nu'^2}{\gamma'_1}.$$

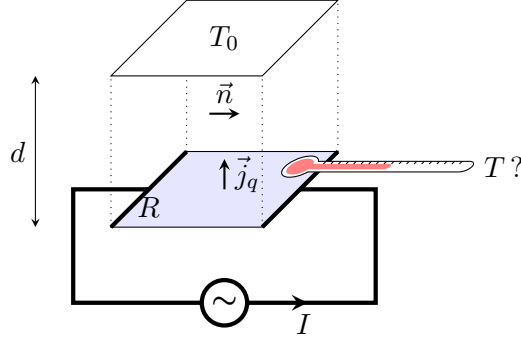
Équivalence des conventions

Nous montrons maintenant l'équivalence des formalismes de de Gennes et Pleiner. Les systèmes d'équations phénoménologiques (1.14) et (1.16) des deux conventions sont en effet parfaitement compatibles à condition d'imposer les relations suivantes entre les coefficients phénoménologiques :

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \gamma'_1, \\ \nu &= \nu', \\ \kappa_\parallel &= \kappa'_\parallel, \\ \kappa_\perp &= \kappa'_\perp - \frac{T\nu'^2}{\gamma'_1}.\end{aligned}$$

En particulier, nous observons que le coefficient de couplage thermomécanique ν' inclut une correction à la conductivité thermique perpendiculairement au directeur κ_\perp . Comme la conductivité thermique est un phénomène dissipatif, cette correction explique pourquoi le couplage thermomécanique de Leslie produit de l'entropie avec la convention de Pleiner et Brand alors qu'il n'en produit pas avec la convention de de Gennes et Prost.

Finissons cette partie en donnant une interprétation physique aux conductivités thermiques κ_\perp et κ'_\perp à l'aide d'une expérience de pensée. Cette expérience, représentée de


 FIGURE 1.3 – Expérience de pensée pour mesurer les conductivités thermiques κ_{\perp} et κ'_{\perp} .

manière schématique sur la figure 1.3, a pour but de mesurer la conductivité thermique dans un échantillon cholestérique compensé, *i.e.* un cholestérique dont la torsion spontanée est nulle. Cet échantillon est placé entre deux plaques séparées d'une distance d . La plaque du dessus est réglée à une température T_0 . La plaque du dessous est recouverte d'une fine couche conductrice de résistance R dans laquelle circule un courant I . La puissance dissipée par effet joule $P = RI^2$ produit alors un flux de chaleur $j_q = P/S$ entre les deux plaques, où S est la surface de la plaque du dessous. La température T de la plaque du dessous s'élève en conséquence et est mesurée avec un thermocouple. On peut alors déduire une conductivité thermique effective κ_{eff} à l'aide de la formule suivante :

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{j_q d}{T - T_0} \quad (1.18)$$

Deux situations peuvent alors être envisagées.

Dans la première situation, on suppose que le directeur est planaire et libre de tourner sur les surfaces des plaques. Dans ce cas, le système d'équations phénoménologiques (1.16) peut facilement être résolu en régime permanent (j_q et ω constants dans l'échantillon) :

$$\begin{aligned} \Gamma_v &= 0, \\ \omega &= \frac{\nu' j_q}{\gamma'_1 \kappa'_{\perp}}, \\ T &= T_0 + \frac{j_q d}{\kappa'_{\perp}}, \end{aligned}$$

et la texture est uniforme et tourne à vitesse ω . On en déduit à l'aide de l'équation (1.18) que la conductivité effective dans cette situation est $\kappa_{\text{eff}} = \kappa'_{\perp}$.

Dans la deuxième situation, on suppose que le directeur est bloqué dans tout l'échantillon à l'aide d'un fort champ électrique parallèle aux plaques. Dans ce cas, la texture ne peut pas tourner. En résolvant le système d'équations phénoménologiques (1.14), on

trouve alors :

$$\begin{aligned}\Gamma_v &= -\frac{\nu j_q}{\kappa_\perp} \\ \omega &= 0 \\ T &= T_0 + \frac{j_q d}{\kappa_\perp},\end{aligned}$$

On en déduit à l'aide de l'équation (1.18) que la conductivité effective dans cette situation est $\kappa_{\text{eff}} = \kappa_\perp$. Noter qu'ici Γ_v s'identifie au couple électrique car c'est le champ électrique qui permet d'équilibrer le couple thermomécanique de Leslie.

On peut donc interpréter κ_\perp comme la conductivité thermique perpendiculairement au directeur lorsque celui-ci est **bloqué**, et κ'_\perp comme la conductivité thermique perpendiculairement au directeur lorsque celui-ci est **libre de tourner**. Notons qu'en pratique, la différence entre κ_\perp et κ'_\perp est complètement négligeable au vu de la faible valeur du coefficient de Leslie dans des cholestériques usuels.

1.1.3 Hors d'équilibre : couplages thermomécaniques d'Akopyan et Zel'dovich

Les équations phénoménologiques de la partie précédente ne sont pas les plus générales possibles : en effet, il est techniquement possible d'introduire dans les matrices de couplage \mathbf{L}^{pq} ou \mathbf{M}^{pq} une dépendance avec les déformations du champ vectoriel du directeur $\overline{\nabla}\vec{n}$. L'idée originale revient à Pleiner et Brand [5], qui montrent en 1982 l'existence de deux termes de couplage entre $\vec{\Gamma}_v$ et \vec{G} incluant une dépendance linéaire en $\overline{\nabla}\vec{n}$. En 1984, Akopyan et Zel'dovich [6] généralisent ce résultat et trouvent quatre termes de ce type, mais à l'aide d'une méthode erronée ne respectant pas les relations d'Onsager. Ces quatre termes de couplage sont finalement recalculés de manière indépendante – et correcte – par Pleiner et Brand en 1996 [7].

Dans cette partie, nous nous contentons de donner sans démonstration les expressions de ces nouveaux termes de couplage thermomécanique. Ces expressions seront d'abord données dans les conventions d'Akopyan et Zel'dovich (qui sont les mêmes que celles de de Gennes et Prost), puis dans celles de Pleiner et Brand. Nous montrerons ensuite qu'on peut récrire ces termes sous une forme plus élégante permettant de les relier aux quatre modes de déformation fondamentale des nématiques. La démonstration complète de l'existence de ces termes est disponible dans l'annexe 1.A. Soulignons que dans cette annexe, nous montrons aussi que l'expression de ces termes est valide aussi bien dans une phase nématique que dans une phase cholestérique, et donc qu'il n'existe pas de termes de couplage supplémentaire dans cette dernière – un point qui n'était pas clair ni dans la dérivation d'Akopyan et Zel'dovich, ni dans celle de Pleiner et Brand.

Dans leur article [6], Akopyan et Zel'dovich donnent la généralisation suivante du système d'équations phénoménologiques (1.14), en utilisant les mêmes conventions que de

Gennes et Prost pour les forces et les flux :

$$\begin{aligned}
 \vec{\Gamma}_v &= \gamma_1 \vec{\omega} + \nu \vec{G}^\perp + \left(\xi_1 - \frac{\xi_3}{2} \right) (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} \times \vec{G}^\perp + \xi_2 [\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}] \vec{G}^\perp \\
 &\quad + \left(\frac{\xi_4 - \xi_3}{2} \right) (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) \times \vec{G}_\parallel + \frac{\xi_3}{2} \vec{n} \times \left\{ \left([\vec{\nabla} \vec{n}] + [\vec{\nabla} \vec{n}]^\top \right) \vec{G} \right\}, \\
 -\vec{j} &= -\nu \vec{\omega} + \frac{\bar{\kappa} \vec{G}}{T} - \left(\xi_1 - \frac{\xi_3}{2} \right) (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{\omega} \times \vec{n} - \xi_2 [\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}] \vec{\omega} \\
 &\quad - \left(\frac{\xi_4 - \xi_3}{2} \right) (\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) \vec{n} - \frac{\xi_3}{2} \left([\vec{\nabla} \vec{n}] + [\vec{\nabla} \vec{n}]^\top \right) (\vec{\omega} \times \vec{n}),
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

où $\bar{\kappa}$ est le tenseur de conductivité thermique. Un lecteur avisé remarquera que nous avons corrigé l'erreur originelle d'Akopyan et Zel'dovich : nous avons en effet changé les signes devant les ξ_i dans le flux d'entropie de manière à respecter les relations d'Onsager. En faisant cela, les termes en ξ_i disparaissent dans la production irréversible d'entropie. On voit donc qu'ici, et comme dans le cas du couplage thermomécanique de Leslie, les termes de couplage thermomécanique d'Akopyan et Zel'dovich ne contribuent pas à la production d'entropie pour ce choix de forces et flux

De façon indépendante, Pleiner et Brand [7] proposent, en utilisant leur propres conventions pour les forces et le flux, la généralisation suivante du système d'équations phénoménologiques (1.16) :

$$\begin{aligned}
 \vec{\omega} &= \frac{1}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v - \frac{\nu'}{\gamma'_1} \vec{G}^\perp - \pi_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} \times \vec{G}^\perp - \pi_2 \vec{n} \times \left([\vec{\nabla} \vec{n}] \vec{G} \right) \\
 &\quad - \pi_3 \vec{n} \times \left([\vec{\nabla} \vec{n}]^\top \vec{G} \right) - (\pi_4 - \pi_3) (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) \times \vec{G}_\parallel, \\
 -\vec{j} &= -\frac{\nu'}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v + \frac{\bar{\kappa}' \vec{G}}{T} - \pi_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{\Gamma}_v \times \vec{n} - \pi_2 (\vec{\nabla} \vec{n})^\top (\vec{\Gamma}_v \times \vec{n}) \\
 &\quad - \pi_3 (\vec{\nabla} \vec{n}) (\vec{\Gamma}_v \times \vec{n}) - (\pi_4 - \pi_3) (\vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) \vec{n}.
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

Il est possible de vérifier que les systèmes d'équations phénoménologiques (1.19) et (1.20) sont équivalents à condition d'imposer les relations suivantes entre les coefficients de couplage thermomécanique ξ_i et π_i :

$$\left. \begin{aligned}
 \xi_1 &= \frac{\gamma_1}{2} (2\pi_1 + \pi_2 + \pi_3), \\
 \xi_2 &= \frac{\gamma_1}{2} (\pi_2 - \pi_3), \\
 \xi_3 &= \gamma_1 (\pi_2 + \pi_3), \\
 \xi_4 &= 2\gamma_1 \pi_4,
 \end{aligned} \right| \begin{aligned}
 \pi_1 &= \frac{1}{2\gamma_1} (2\xi_1 - \xi_3), \\
 \pi_2 &= \frac{1}{2\gamma_1} (2\xi_2 + \xi_3), \\
 \pi_3 &= \frac{1}{2\gamma_1} (\xi_3 - 2\xi_2), \\
 \pi_4 &= \frac{1}{2\gamma_1} \xi_4,
 \end{aligned}$$

ainsi que les relations suivantes pour les autres coefficients phénoménologiques :

$$\begin{aligned}
 \gamma_1 &= \gamma'_1, \\
 \nu &= \nu', \\
 \bar{\kappa} &= \bar{\kappa}' - T \gamma_1 \bar{\Pi}^\top \bar{\Pi}.
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Dans cette dernière équation, $\bar{\bar{\Pi}}$ est le tenseur de couplage associé à tous les effets thermomécaniques :

$$\begin{aligned}\vec{\omega} &= \frac{1}{\gamma'_1} \vec{\Gamma}_v - \bar{\bar{\Pi}} \vec{G}, \\ \Pi_{ij} &= \frac{\nu'}{\gamma'_1} (\delta_{ij} - n_i n_j) + \pi_1 \epsilon_{ikj} n_k n_{l,l} + \pi_2 \epsilon_{ikl} n_k n_{j,l} \\ &\quad + \pi_3 \epsilon_{ikl} n_k n_{l,j} + (\pi_3 - \pi_4) \epsilon_{ikl} n_p n_{k,p} n_l n_j,\end{aligned}$$

avec δ_{ij} le symbole de Kronecker et ϵ_{ijk} le symbole de Levi-Civita. Notons que l'équivalence entre les tenseurs de conductivité $\bar{\bar{\kappa}}$ et $\bar{\bar{\kappa}}'$ dans l'équation (1.21) ne peut être respectée qu'en incluant dans ces tenseurs des termes correctifs dépendant de $\bar{\nabla} \vec{n}$ (le tenseur $\bar{\bar{\Pi}} \bar{\bar{\Pi}}$ dépend lui-même de $\bar{\nabla} \vec{n}$). Nous négligerons dans la suite ces termes correctifs et supposerons $\bar{\bar{\kappa}}' \approx \bar{\bar{\kappa}} = \kappa_{\perp} \bar{\bar{I}}^{\perp} + \kappa_{\parallel} \vec{n} \otimes \vec{n}$. Cette hypothèse peut être justifiée par un argument d'échelle : $\bar{\nabla} \vec{n}$ est associé à une échelle macroscopique typique de l'ordre de 1–100 μm dans la plupart des systèmes cristal liquide, tandis que la conductivité thermique est associée à l'échelle du nanomètre, où \vec{n} peut être considéré uniforme.

Pour finir, remarquons que les termes de couplage thermomécanique d'Akopyan et Zel'dovich dans l'équation (1.19) peuvent être réécrits sous la forme [26] :

$$\begin{aligned}\gamma_1 \vec{\omega} &= \vec{\Gamma}_v + \vec{\Gamma}_{\text{TM}}, \\ \vec{\Gamma}_{\text{TM}} &= -\nu \vec{G}^{\perp} + \bar{\xi}_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} \times \vec{G}^{\perp} + \bar{\xi}_2 (-\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) \vec{G}^{\perp} \\ &\quad + \bar{\xi}_3 \vec{G}_{\parallel} \times \left([\vec{\nabla} \times \vec{n}] \times \vec{n} \right) + \bar{\xi}_4 \vec{n} \times \vec{\nabla} \cdot \left([\vec{G} \cdot \vec{n}] \bar{\bar{I}} - \vec{G} \otimes \vec{n} \right),\end{aligned}\tag{1.22}$$

où les nouveaux coefficients $\bar{\xi}_i$ sont reliés aux coefficients ξ_i par les relations :

$$\begin{array}{l|l}\bar{\xi}_1 &= -\xi_1 - \frac{1}{2}\xi_3, & \xi_1 &= \frac{1}{2}\bar{\xi}_4 - \bar{\xi}_1, \\ \bar{\xi}_2 &= \xi_2 - \frac{1}{2}\xi_3, & \xi_2 &= \bar{\xi}_2 - \frac{1}{2}\bar{\xi}_4, \\ \bar{\xi}_3 &= -\frac{1}{2}\xi_4, & \xi_3 &= -\bar{\xi}_4, \\ \bar{\xi}_4 &= -\xi_3, & \xi_4 &= -2\bar{\xi}_3.\end{array}$$

L'expression de $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ a été obtenue par analogie avec la contribution $\vec{\Gamma}_{\nabla K}$ au couple élastique $\vec{\Gamma}_v$ venant des variations spatiales des constantes élastiques K_i définies dans l'équation (1.2) :

$$\begin{aligned}\vec{\Gamma}_{\nabla K} &= \vec{n} \times \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} [K_2 q] \right) + (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{n} \times \vec{\nabla} K_1 + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) \vec{n} \times \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} K_2 \right) \\ &\quad + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} K_3) \vec{n} \times \left([\vec{\nabla} \times \vec{n}] \times \vec{n} \right) + \vec{n} \times \vec{\nabla} \cdot \left([\vec{\nabla} K_4 \cdot \vec{n}] \bar{\bar{I}} - \vec{\nabla} K_4 \otimes \vec{n} \right).\end{aligned}$$

Ces variations spatiales des constantes élastiques peuvent provenir des variations spatiales de la température. Cette équation montre que le couple élastique $\vec{\Gamma}_{\nabla K}$ a la même expression mathématique que le couple thermomécanique $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ à condition de remplacer les $\vec{\nabla} K_i$

par $\bar{\xi}_i \vec{G}$ et $\vec{\nabla} [K_2 q]$ par $\nu \vec{G}$. On peut donc interpréter $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ comme un couplage entre le vecteur rotation $\vec{\omega}$, le gradient de température \vec{G} et les quatre modes de déformation de la figure 1.2 : $\bar{\xi}_1$ est lié à une déformation en éventail, $\bar{\xi}_2$ à une déformation de torsion, $\bar{\xi}_3$ à une déformation de flexion, et $\bar{\xi}_4$ à une déformation de double torsion ou de Gauss.

Dans le reste de ce chapitre, nous utiliserons exclusivement l'équation des couples (1.22) et nos coefficients thermomécaniques $\bar{\xi}_i$.

1.2 Mesure expérimentale des coefficients thermomécaniques ν et $\bar{\xi}_i$

1.2.1 Principe de la mesure

À l'aide de l'équation des couples (1.22), nous montrons ici qu'en appliquant un gradient thermique à deux configurations invariantes par translation (TIC, *translationally invariant configuration*), celles-ci tournent à des vitesses angulaires différentes dont la valeur dépend des coefficients thermomécaniques ν et $\bar{\xi}_i$. Les configurations de type TIC sont obtenues en confinant une phase cholestérique entre deux plaques de verre avec des conditions d'ancrage bien définies. Nous considérerons ici seulement deux types d'ancrage : l'ancrage planaire glissant (le directeur est libre de tourner dans le plan de la plaque de verre) et l'ancrage homéotrope (le directeur est normal à la plaque de verre). Dans un premier temps, nous présenterons un modèle théorique général qui permet de rendre compte de la rotation d'un TIC quelconque soumis à un gradient de température. Dans un second temps, nous appliquerons ce modèle à deux cas particuliers : le cas d'un TIC planaire (ancrage planaire glissant sur les deux plaques de verre) et le cas d'un TIC mixte (ancrage planaire glissant sur une plaque, homéotrope sur l'autre).

Prédiction théorique sur la vitesse de rotation d'un TIC

Comme un TIC est par définition invariant par translation dans le plan des lames de verre, le champ vectoriel du directeur associé peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos \Phi(z, t) \sin \Theta(z, t) \\ \sin \Phi(z, t) \sin \Theta(z, t) \\ \cos \Theta(z, t) \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

où l'axe z est perpendiculaire aux plaques (cf. figure 1.4). Si l'on applique un gradient thermique orthogonalement aux plaques, le système devient hors d'équilibre et il faut résoudre l'équation des couples (1.22). On recherche une solution en régime permanent de cette équation, i.e. associée à une texture qui tourne à vitesse constante autour de z . Dans ce cas, la texture est préservée à une rotation près autour de z , et l'énergie libre totale est donc invariante au cours du temps¹ :

$$\frac{dF}{dt} = - \int_V \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\omega} dV = 0$$

1. Dans cette équation, $\vec{\Gamma}_s$ n'intervient pas, car l'équilibre des couples en surface impose $\vec{\Gamma}_s = 0$ si l'ancrage est parfaitement glissant (pas de dissipation surfacique).

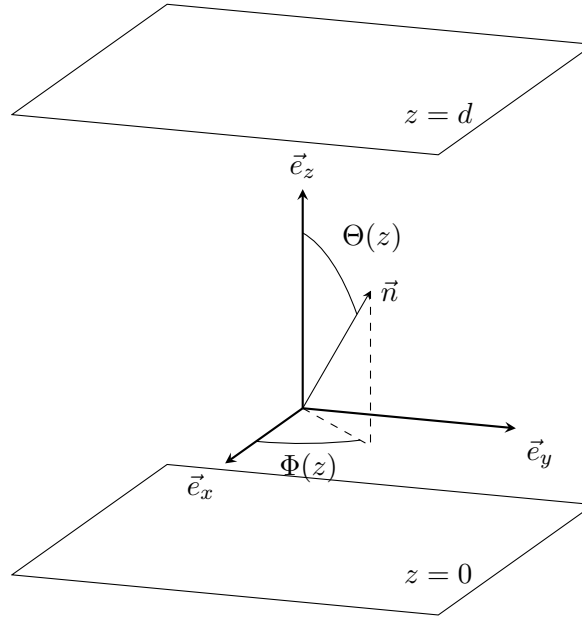


FIGURE 1.4 – Conventions d’axes et d’angles pour le champ vectoriel du directeur d’un TIC.

Comme le système est invariant par translation dans le plan des plaques, on peut remplacer dans l’équation précédente l’intégrale volumique par une intégrale selon z :

$$\int_0^d \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\omega} \, dz = 0$$

En effectuant l’opération $\int_0^d (1.22) \cdot \vec{\omega} \, dz$ et en utilisant l’équation précédente, on obtient la relation suivante :

$$\int_0^d \gamma_1 |\vec{\omega}|^2 \, dz = \int_0^d \vec{\Gamma}_{\text{TM}} \cdot \vec{\omega} \, dz$$

En écrivant que la texture tourne à vitesse uniforme ω_0 , les profils Φ et Θ ont la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Theta(z, t) &= \Theta(z) \\ \Phi(z, t) &= \Phi(z) + \omega_0 t \end{aligned}$$

On en déduit $\vec{\omega} = -\omega_0 \sin \Theta \vec{e}_\Theta$ et :

$$\omega_0 = \frac{\int_0^d \sin \Theta \vec{\Gamma}_{\text{TM}} \cdot \vec{e}_\Theta \, dz}{\int_0^d \gamma_1 \sin^2 \Theta \, dz},$$

où l’on a défini

$$\vec{e}_\Theta = \begin{pmatrix} \cos \Phi \cos \Theta \\ \sin \Phi \cos \Theta \\ -\sin \Theta \end{pmatrix}.$$

En simplifiant l'expression de $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ à l'aide de la forme (1.23) du champ vectoriel du directeur, ω_0 se réécrit sous la forme suivante :

$$\omega_0 = \frac{I_\nu + I_2 + I_3}{I_\gamma}, \quad (1.24)$$

avec

$$\begin{aligned} I_\nu &= - \int_0^d G \nu \sin^2 \Theta \, dz, \\ I_2 &= \int_0^d G \bar{\xi}_2 \Phi' \sin^4 \Theta \, dz, \\ I_3 &= \int_0^d G \bar{\xi}_3 \Phi' \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta \, dz, \\ I_\gamma &= \int_0^d \gamma_1 \sin^2 \Theta \, dz, \end{aligned}$$

où ' dénote la dérivée $\partial/\partial z$.

Notons qu'en pratique, le gradient thermique est imposé en fixant une différence de température ΔT entre les faces extérieures des plaques de verre. En supposant que l'épaisseur totale des plaques h est largement supérieure à l'épaisseur d de l'échantillon, le gradient thermique G dans l'échantillon peut être calculé à partir de l'égalité des flux thermiques dans l'échantillon et dans les plaques de verre :

$$(\kappa_\perp \sin^2 \Theta + \kappa_\parallel \cos^2 \Theta) G = \kappa_g \frac{\Delta T}{h},$$

soit

$$G = \frac{a \Delta T}{1 + \epsilon \cos^2 \Theta}, \quad (1.25)$$

où $a = \kappa_g / (h \kappa_\perp)$, κ_g est la conductivité thermique des lames de verre, et $\epsilon = (\kappa_\parallel - \kappa_\perp) / \kappa_\perp$ est l'anisotropie de conductivité thermique du cristal liquide.

En supposant ΔT suffisamment petit (régime linéaire), on peut développer l'équation (1.24) à l'ordre 1 en ΔT . Dans ce cas, les intégrales $I_{\nu,2,3,\gamma}$ peuvent être évaluées avec la configuration d'équilibre thermodynamique $\{\Theta_0(z), \Phi_0(z)\}$ et avec les valeurs d'équilibre des constantes phénoménologiques. On arrive ainsi à l'équation finale pour la vitesse de rotation ω_0 du TIC :

$$\omega_0 = \left(\frac{\bar{\xi}_2 q \bar{I}_2 + \bar{\xi}_3 q \bar{I}_3 - \nu \bar{I}_\nu}{\bar{I}_\gamma} \right) \frac{a \Delta T}{\gamma_1}, \quad (1.26)$$

avec

$$\begin{aligned} \bar{I}_2 &= \frac{1}{qd} \int_0^d \frac{\Phi_0' \sin^4 \Theta_0}{1 + \epsilon \cos^2 \Theta_0} \, dz, \\ \bar{I}_3 &= \frac{1}{qd} \int_0^d \frac{\Phi_0' \sin^2 \Theta_0 \cos^2 \Theta_0}{1 + \epsilon \cos^2 \Theta_0} \, dz, \\ \bar{I}_\nu &= \frac{1}{d} \int_0^d \frac{\sin^2 \Theta_0}{1 + \epsilon \cos^2 \Theta_0} \, dz, \\ \bar{I}_\gamma &= \frac{1}{d} \int_0^d \sin^2 \Theta_0 \, dz. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Les profils d'équilibre $\{\Theta_0(z), \Phi_0(z)\}$ peuvent être calculées en résolvant l'équation des couples (1.7), ou alternativement (et plus simplement dans ce cas particulier) en minimisant directement l'énergie libre totale F par rapport à Φ_0 et Θ_0 . On supposera ici que l'ancrage sur chacune des lames est infiniment fort zénithalement, et donc que l'on peut remplacer le terme d'énergie d'ancrage $F_s[\vec{n}]$ dans l'énergie libre par des conditions aux limites de type Dirichlet :

$$\Theta_0(z = 0, d) = \begin{cases} 0 & \text{si l'ancrage est homéotrope,} \\ \pi/2 & \text{si l'ancrage est planaire glissant,} \end{cases} \quad (1.28)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, seule l'énergie élastique de Frank F_f (1.2) contribue à l'énergie libre totale $F[\vec{n}] = \int_V f \, dV$. En ré-injectant l'équation (1.23) dans l'expression de F , on obtient :

$$f = \frac{K_3}{2} \left[\left(\cos^2 \Theta_0 + \frac{K_1}{K_3} \sin^2 \Theta_0 \right) \Theta_0'^2 + \frac{K_2}{K_3} (q - \Phi_0' \sin^2 \Theta_0)^2 + \sin^2 \Theta_0 \cos^2 \Theta_0 \Phi_0'^2 \right]$$

En minimisant F par rapport à Φ_0 et Θ_0 , on obtient après quelques simplifications le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned} \Theta_0'' &= -\frac{\sin \Theta_0 \cos \Theta_0}{\sin^2 \Theta_0 + \kappa_{31} \cos^2 \Theta_0} \left[(1 - \kappa_{31}) \Theta_0'^2 + \frac{\kappa_{31} q^2}{\sin^2 \Theta_0 + \kappa_{32} \cos^2 \Theta_0} \right] \\ \Phi_0' &= \frac{q}{\sin^2 \Theta_0 + \kappa_{32} \cos^2 \Theta_0} \end{aligned} \quad (1.29)$$

où l'on a posé $\kappa_{31} = K_3/K_1$ et $\kappa_{32} = K_3/K_2$.

Application à la rotation des TIC planaire et mixte

Le TIC planaire est obtenu en traitant les deux plaques de verre de l'échantillon en ancrage planaire glissant. Dans ce cas, les conditions aux limites pour le profil Θ_0 s'écrivent

$$\Theta_0(z = 0, d) = \pi/2.$$

Le système d'équations (1.29) admet une solution très simple vérifiant ces conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \Theta(z) &= \pi/2, \\ \Phi(z) &= qz. \end{aligned}$$

Cette texture correspond à l'hélice cholestérique d'équilibre orientée perpendiculairement aux plaques. Dans ce cas, le modèle (1.26) se simplifie grandement, car on peut montrer facilement que $\bar{I}_\nu = \bar{I}_2 = \bar{I}_\gamma = 1$ et $\bar{I}_3 = 0$. La vitesse de rotation ω_p du TIC planaire s'exprime alors comme

$$\omega_p = -\frac{\bar{\nu} a \Delta T}{\gamma_1}, \quad (1.30)$$

où $\bar{\nu} = \nu - \bar{\xi}_2 q$ est un coefficient thermomécanique effectif dans cette géométrie. Historiquement, c'est ce coefficient effectif qui a été mesuré dans la plupart des expériences

précédentes [17, 21]. Pour cette raison, nous préférons utiliser dans la suite le coefficient $\bar{\nu}$ plutôt que le « vrai » coefficient de Leslie ν .

Le TIC mixte peut être obtenu en traitant la plaque de verre supérieure en ancrage planaire glissant et la plaque inférieure en ancrage homéotrope. Il faut aussi imposer un facteur de confinement $qd/2\pi$ typiquement inférieur à 0.5². Dans ce cas, les conditions aux limites pour le profil Θ_0 s'écrivent

$$\begin{aligned}\Theta_0(0) &= 0, \\ \Theta_0(d) &= \pi/2.\end{aligned}$$

Avec ces conditions aux limites, le système d'équation (1.29) n'admet pas de solution analytique simple et doit être résolu numériquement, par exemple avec une méthode de type *shooting*. La vitesse de rotation ω_m du TIC mixte est donc donnée par le modèle général (1.26) :

$$\omega_m = \left[\frac{\bar{\xi}_2 q (\bar{I}_2 - \bar{I}_\nu) + \bar{\xi}_3 q \bar{I}_3 - \bar{\nu} \bar{I}_\nu}{\bar{I}_\gamma} \right] \frac{a \Delta T}{\gamma_1} \quad (1.31)$$

Nous venons donc de montrer que les TIC tournent à des vitesses angulaires proportionnelles à deux combinaisons linéaires différentes de $\bar{\nu}$, $\bar{\xi}_2$ et $\bar{\xi}_3$. Le lecteur attentif remarquera que la seule mesure de ω_p et ω_m ne peut suffire à estimer ces trois coefficients thermomécaniques (trois inconnues pour deux données). Nous supposons dans la suite que toutes les constantes $\bar{\xi}_i$ sont égales à une constante typique $\bar{\xi}$. Ce choix peut paraître arbitraire, mais permet d'estimer la valeur typique des $\bar{\xi}_i$. Avec cette hypothèse, la vitesse de rotation dans la géométrie mixte devient

$$\omega_m = - \left[\frac{\bar{\nu} \bar{I}_\nu + \bar{\xi} q \bar{I}_\xi}{\bar{I}_\gamma} \right] \frac{a \Delta T}{\gamma_1}, \quad (1.32)$$

avec

$$\bar{I}_\xi \equiv \bar{I}_\nu - \bar{I}_2 - \bar{I}_3 = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{(q - \Phi'_0) \sin^2 \Theta_0}{1 + \epsilon \cos^2 \Theta_0} dz.$$

Mesurer ω_m et ω_p permet donc d'estimer $\bar{\nu}$ et $\bar{\xi}$ en inversant les équations (1.30) et (1.32) :

$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= - \frac{\gamma_1}{a \Delta T} \omega_p \\ \bar{\xi} &= \frac{\gamma_1}{q a \Delta T} \left(\frac{\bar{I}_\nu}{\bar{I}_\xi} \omega_p - \frac{\bar{I}_\gamma}{\bar{I}_\xi} \omega_m \right)\end{aligned} \quad (1.33)$$

1.2.2 Matériaux et méthode expérimentale

Afin d'appliquer la formule (1.33), nous avons mesuré les vitesses de rotation des TICs dans deux mélanges cholestériques de CCN-37 (4 α ,4' α -propylheptyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile, Nematel, Allemagne) dopé avec une faible quantité de molécules chirales de CC (cholesteryl chloride, Sigma-Aldrich, Allemagne) ou de R811 (R-(+)-octan-2-yl 4-((4-(hexyloxy) benzoyl)oxy)benzoate, Merck, Allemagne). Ces deux mélanges possèdent

2. Lorsque l'épaisseur est plus grande que le pas cholestérique $P = 2\pi/q$, des bandes apparaissent et la texture n'est plus invariante par translation [31].

K_1 (pN)	K_2 (pN)	K_3 (pN)	$\frac{\kappa_q}{\kappa_{ }}$	$\frac{\kappa_q}{\kappa_{\perp}}$	γ_1 (Pa.s)	HTP _{CC} (μm^{-1})	HTP _{R811} (μm^{-1})
0.96	0.84	1.37	5.1	7.4	0.0069	0.56	9.3

TABLE 1.1 – Valeurs des constantes physiques principales du CCN-37 à la température de transition T_{ChI} [27].

une phase cholestérique entre 22.5 °C et 54.1 °C, et ont été complètement caractérisés proche de la transition cholestérique/isotrope par Oswald [27]. Les valeurs des constantes physiques principales des deux mélanges, juste en dessous de la température de transition T_{ChI} , sont rappelées dans le tableau 1.1. On rappelle que le pouvoir de torsion hélicoïdale (HTP, *helical twist power*) est défini comme $\text{HTP} = q/(2\pi C)$, où q est la torsion spontanée et C la fraction massique de molécules chirales dans le mélange cholestérique. Comme nos mélanges sont suffisamment dilués, la torsion spontanée peut être supposée proportionnelle à C et le HTP est donc indépendant de C . Par contre, la valeur précise du HTP dépend fortement du choix de la molécule chirale (cf. tableau 1.1).

Tous nos échantillons sont préparés entre deux lames de verre séparées par des fils de nickel de diamètre calibré. L'épaisseur d entre les plaques de verre est systématiquement mesurée avec un spectromètre. Un soin tout particulier est apporté au parallélisme des échantillons. En effet, un angle trop important entre les plaques de verre peut bloquer la rotation du TIC. Cet effet de *cunéitropisme* (selon le terme inventé par P. Pieranski [32]), est étudié en détail dans l'annexe 1.C. Le principal résultat de cette étude est que l'effet de blocage peut être négligé tant que l'angle entre les plaques est inférieur à 0.2 mrad pour un ΔT de 40 K. Pour cette raison, tout échantillon avec plus de trois franges d'interférence est systématiquement rejeté (la surface des échantillons est de l'ordre du cm^2).

L'ancrage planaire glissant est obtenu en étalant à la tournette à 800 tr/min une fine couche de polymercaptan (durcisseur de la colle époxy Structuralit7 d'Eleco) préalablement dissout dans de la 2-butanone avec une fraction massique de 5%. La couche de polymercaptan est ensuite chauffée à 60 °C pendant 10 min sous vide (0.1 Pa) afin d'évaporer le solvant. Après cette opération, l'épaisseur de la couche de polymercaptan est typiquement de 200 nm [33]. Notons que le polymercaptan est très peu soluble dans le CCN-37, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'ancrage reste parfaitement glissant pendant plusieurs jours, même lorsque le directeur ne tourne pas sur la surface. Cette absence de mémorisation d'une direction d'ancrage dans les échantillons de CCN-37 (contrairement à ce qui est observé dans des nématiques usuels comme le 5CB ou le MBBA [33]) est remarquable et a grandement facilité nos mesures des coefficients thermomécaniques. L'ancrage homéotrope est obtenu en étalant à la tournette à 3000 tr/min une couche de polyimide Nissan 0626 dissout dans le solvant 26 de Nissan avec une fraction massique de 3%. Cette couche est ensuite séchée pendant 1 min à 80 °C, puis recuite à 180 °C pendant 30 min. Tous les échantillons sont remplis par capillarité et scellés avec la colle UV NOA 81 (Norland Optical adhesive).

Le montage expérimental utilisé pour imposer le gradient de température est décrit sur la figure 1.5. L'échantillon est placé entre deux fours transparents régulés séparément en température à 0.01 K près grâce à deux bains thermostatés à circulation d'eau. Deux

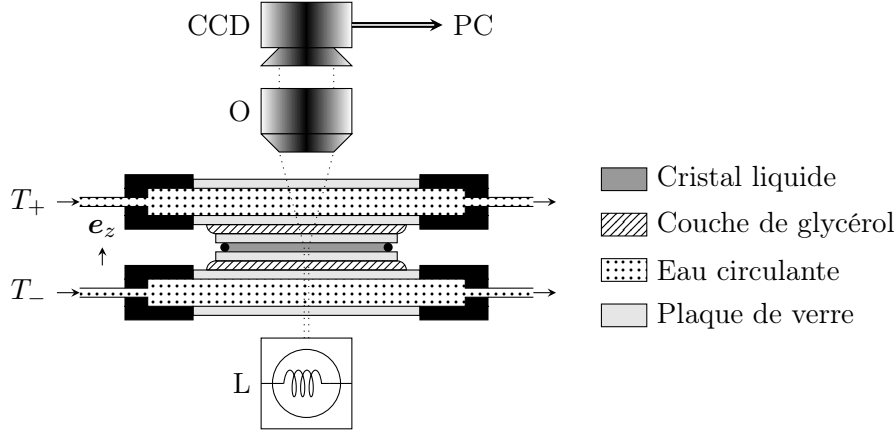


FIGURE 1.5 – Schéma du montage expérimental utilisé pour appliquer le gradient thermique.

finies couches de glycérol mélangé avec un peu d'eau permettent d'assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et les deux fours. L'échantillon peut être observé à travers l'objectif O d'un microscope Leica à l'aide d'une caméra CCD (C4742, Hamamatsu) interfacée avec Labview. En cohérence avec la partie précédente, nous notons $\Delta T = T_+ - T_-$ la différence de température imposée par les bains, où T_+ et T_- correspondent aux températures des bains définies sur la figure 1.5. En comptant les deux plaques de verre de l'échantillon et les deux plaques de verre du bain, on en déduit que la formule (1.25) s'applique avec $h = 4\text{ mm}$ (toutes les lames de verre utilisées font 1 mm d'épaisseur) et $a = 1850\text{ m}^{-1}$ (en utilisant la valeur de κ_g/κ_\perp du tableau 1.1).

1.2.3 Mesure de $\bar{\nu}$ et $\bar{\xi}$ à partir de la rotation des TICs

Toutes nos mesures ont été effectuées dans les mélanges CCN-37 + 3% CC et CCN-37 + 0.166% R811. Toutes les concentrations données dans cette thèse correspondent à des fractions massiques exprimées en %. Les concentrations de CC et R811 ont été choisies de manière à ce que la torsion d'équilibre q soit la même dans les deux mélanges à la température de transition T_{ChI} : $q = 0.1\text{ rad}/\mu\text{m}$, qui correspond à un pas cholestérique $P = 2\pi/q \approx 63\ \mu\text{m}$. La vitesse de rotation du directeur est obtenue en mesurant l'intensité transmise entre polariseurs croisés dans une région de l'échantillon où le directeur tourne de manière régulière.

Dans les échantillons traités en ancrage planaire glissant sur les deux plaques (appelés simplement échantillons plans glissants dans la suite), on observe de manière générale des lignes de disclinaison $\pm 1/2$. La figure 1.6 montre un défaut $-1/2$ dans un échantillon d'épaisseur $10.6\ \mu\text{m}$, ainsi qu'un exemple de signal d'intensité lorsqu'une différence de température $\Delta T = 40\text{ K}$ est appliquée. La vidéo correspondante SM1 est disponible à l'adresse suivante : <https://www.syncpoint.fr/#Work>. Appelons τ_p la période du signal optique. L'intensité transmise passe par un minimum chaque fois que le directeur tourne de $\pi/2$, donc la vitesse de rotation angulaire du directeur est donnée en valeur absolue

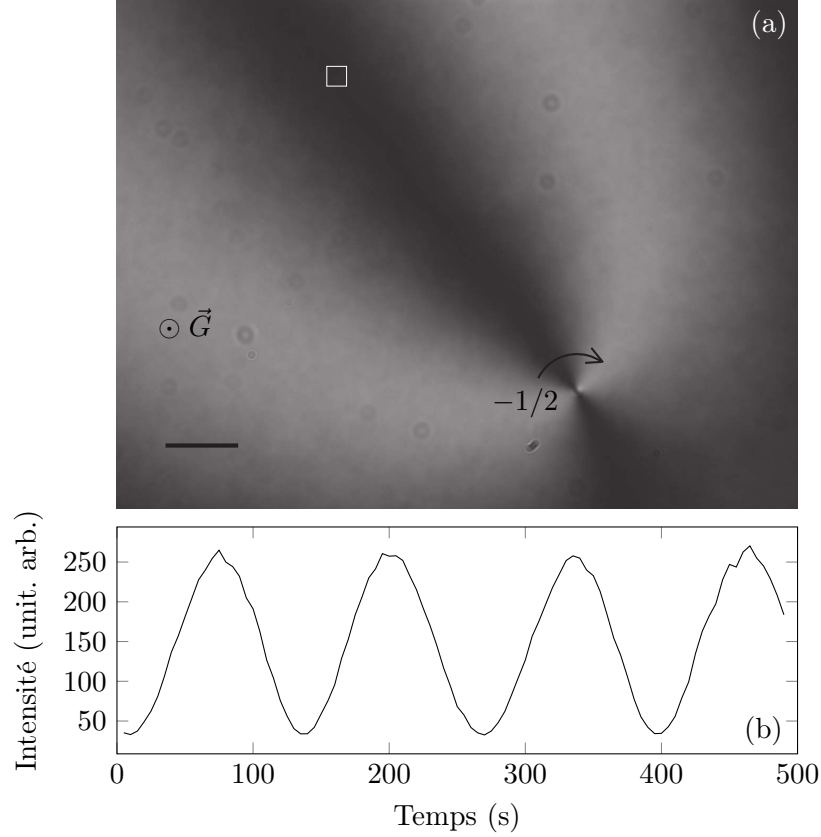


FIGURE 1.6 – (a) Ligne de disinclinaison $-1/2$ observée entre polariseurs croisés juste en dessous de la température de transition ($T - T_{\text{ChI}} = -0.05$ K, où T est la température du cristal liquide à l’interface avec la plaque chaude) dans un échantillon planaire glissant de CCN-37 + 3% CC. L’épaisseur de l’échantillon est $d = 10.6$ μm et la différence de température est $\Delta T = 40$ K. La barre noire représente 50 μm . (b) Intensité moyenne à l’intérieur du carré blanc représenté sur la photo en fonction du temps.

par $|\omega_p| = \pi/(2\tau_p)$. Le signe de ω_p peut être déduit du sens de rotation des branches d’extinction des défauts [23]. Pour le montrer, supposons que l’angle azimutal Θ du directeur autour d’un défaut de charge topologique s s’écrive en coordonnées polaires $\{r, \theta\}$ sous la forme $\Theta = s\theta + \omega_p t$. Au niveau des branches d’extinction $s\theta + \omega_p t = \text{cste}$, ce qui donne $\theta = (\text{cste} - \omega_p t)/s$. Ceci démontre que les branches d’un défaut de rang négatif (resp., positif) tournent dans le même sens (resp., en sens opposé) du directeur. En guise d’exemple, les branches du défaut $-1/2$ de la figure 1.6 tournent dans le sens des aiguilles d’une montre, ce qui signifie que $\omega_p < 0$ quand $G > 0$ en prenant l’axe z pointant vers le lecteur.

Dans les échantillons dont la plaque du dessous est traitée en ancrage homéotrope et la plaque du dessus en ancrage planaire glissant (appelés simplement échantillons mixtes dans la suite), le facteur de confinement $C = qd/(2\pi)$ doit rester typiquement inférieur à

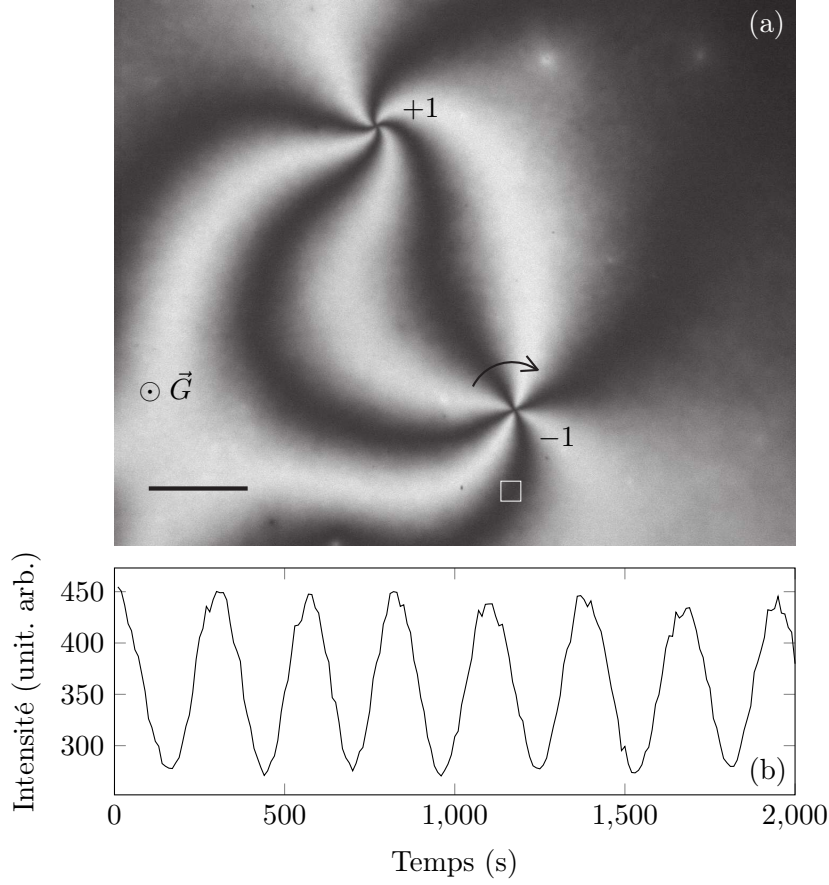


FIGURE 1.7 – (a) Paire de lignes de disinclinaison ± 1 observée entre polariseurs croisés juste en dessous de la température de transition ($T - T_{\text{ChI}} = -0.05$ K) dans un échantillon mixte de CCN-37 + 3 % CC. L'épaisseur de l'échantillon est $d = 10.8 \mu\text{m}$ et la différence de température appliquée est $\Delta T = 40$ K. La barre noire représente $100 \mu\text{m}$. (b) Intensité moyenne à l'intérieur du carré blanc représenté sur la photo en fonction du temps.

0.5 afin d'éviter la formation de doigts cholestériques périodiques [31]. Cette condition est vérifiée en choisissant une épaisseur d'échantillon typique de $10 \mu\text{m}$ (comme $q = 0.1$ rad/m, le facteur de confinement est dans ce cas de l'ordre de 0.16). À cause des conditions mixtes d'ancrage, les seuls défauts possibles sont les défauts de charge topologique entière. On observe ainsi généralement des défauts ± 1 , comme ceux visibles sur la figure 1.7a. Le signal optique doit être mesuré loin des défauts +1 car leurs branches tournent de manière irrégulière, comme le montre la vidéo SM2 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>). Cet effet est lié à l'anisotropie élastique de la phase cholestérique – la configuration circulaire d'un défaut +1 coûtant plus d'énergie que sa configuration radiale puisque $K_3 > K_1$ (cf. table 1.1). Le signal optique mesuré pour $\Delta T = 40$ K proche du défaut -1, où la rotation est régulière, est montré sur la figure 1.7b. De manière similaire aux échantillons planaires, la vitesse de rotation du directeur est ici donnée en valeur absolue par $|\omega_m| = \pi/(2\tau_m)$, où

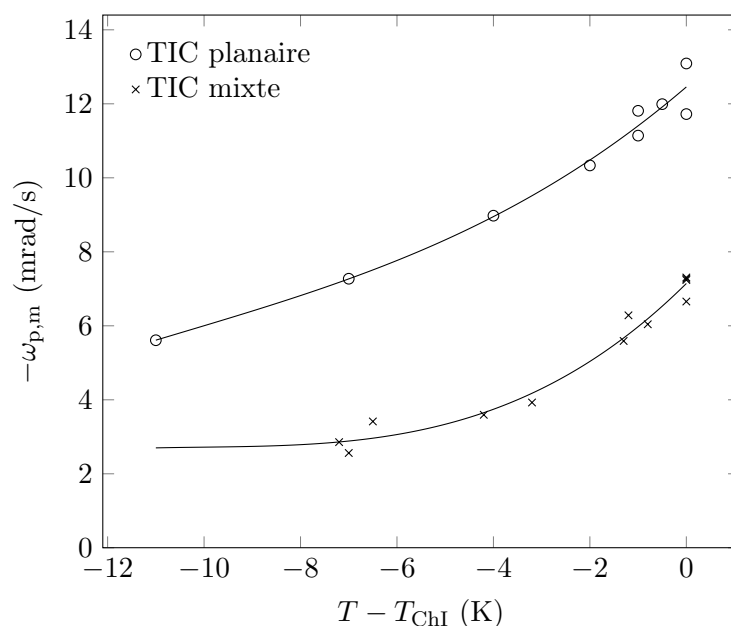


FIGURE 1.8 – Vitesse de rotation angulaire du directeur en fonction de $T - T_{ChI}$ pour un mélange de CCN-37 + 3% CC, $\Delta T = 40$ K et $d \approx 10$ μm . Pour un gradient de température positif, la vitesse de rotation est négative quel que soit le type d'échantillon (planaire ou mixte).

τ_m est la période du signal optique. Le signe de ω_m est quant à lui donné par le sens de rotation des branches des défauts négatifs.

Pour finir, les vitesses de rotation ω_p et ω_m mesurées dans des échantillons plans glissants et mixtes de CCN-37 + 3% CC avec $\Delta T = 40$ K sont représentées en fonction de la température moyenne de l'échantillon sur la figure 1.8. Ce graphe montre que pour le même ΔT appliqué, la texture tourne plus lentement dans les échantillons mixtes que dans les échantillons plans glissants, quelle que soit la température moyenne de l'échantillon. Par exemple, nous mesurons à la température de transition $\omega_p^{CC} = -12 \pm 1$ mrad/s dans les échantillons plans glissants et $\omega_m^{CC} = -7 \pm 1$ mrad/s dans les échantillons mixtes. La vitesse de rotation décroît aussi dans tous les échantillons lorsque la température diminue. Cet effet est essentiellement lié à l'augmentation de la viscosité rotationnelle lorsque la température diminue [27].

À partir de ces données et après avoir calculé numériquement les intégrales intervenant dans l'équation (1.33) à l'aide des valeurs données dans la table 1.1 : $\bar{I}_\gamma = 0.50$, $\bar{I}_\nu = 0.45$, et $\bar{I}_\xi = 0.050$, nous en avons déduit les valeurs de $\bar{\nu}$ et $\bar{\xi}$ à la température de transition ³ : $\bar{\nu}(CC) = 1.1 \pm 0.1$ nN/m/K et $\bar{\xi}(CC) = -35 \pm 17$ fN/K, ou de manière équivalente ($q =$

3. Précisons que dans la référence [27], nous avons calculé de manière erronée la valeur de \bar{I}_ξ et avons trouvé une valeur de $\bar{\xi}$ dix fois plus petite que la bonne valeur donnée ici. Nous montrerons dans le chapitre 5 que fort heureusement, cette erreur ne change en rien la conclusion de l'article précédemment mentionné.

0.1 rad/ μm) :

$$\begin{aligned}\frac{\bar{\nu}}{q}(\text{CC}) &= 11 \pm 1 \text{ fN/K}, \\ \bar{\xi}(\text{CC}) &= -35 \pm 17 \text{ fN/K},\end{aligned}$$

où les barres d'erreurs ont été calculées en ne tenant compte que des erreurs sur $\omega_{p,m}$. La valeur de $\bar{\nu}/q$ est comparable à celle obtenue avec d'autres mélanges cholestériques [21].

Afin de compléter ces résultats, nous avons effectué des mesures similaires dans un mélange de CCN-37 + 0.166 % R811 à la température de transition. Avec ce mélange, nous mesurons $\omega_p^{\text{R811}} = 3 \pm 1 \text{ mrad/s}$ dans les échantillons planaires glissants. Dans les échantillons mixtes d'épaisseur $d \approx 10 \mu\text{m}$, la vitesse de rotation n'a pas pu être mesurée malgré plusieurs tentatives, ce qui suggère que $\omega_m^{\text{R811}} \approx 0 \text{ rad/s}$. Comme q est le même que dans le mélange cholestérique précédent, les intégrales $\bar{I}_{\gamma,\nu,\xi}$ restent inchangées. À l'aide de l'équation (1.33), on en déduit $\bar{\nu}(\text{R811}) = 0.3 \pm 0.1 \text{ nN/m/K}$ et $\bar{\xi}(\text{R811}) = 25 \pm 8 \text{ fN/K}$, ou de manière équivalente :

$$\begin{aligned}\frac{\bar{\nu}}{q}(\text{R811}) &= 3 \pm 1 \text{ fN/K}, \\ \bar{\xi}(\text{R811}) &= -25 \pm 17 \text{ fN/K}.\end{aligned}$$

Ces mesures montrent que la valeur du coefficient de Leslie effectif $\bar{\nu}$ (ou du rapport $\bar{\nu}/q$) dépend de la molécule chirale choisi, tandis que la valeur de $\bar{\xi}$ est la même, aux erreurs expérimentales près, pour les deux mélanges. Cela est attendu, car $\bar{\xi}$ existe dans la phase nématique, et doit donc essentiellement dépendre du cristal liquide utilisé (ici le CCN-37), au moins lorsque la concentration de molécules chirales est faible. À l'inverse, $\bar{\nu}$ dépend du choix de la molécule chirale, car il contient le coefficient de Leslie ν qui est non nul seulement dans une phase cholestérique. Cette dépendance est ici très forte, car $\bar{\nu}$ est seulement 4 fois plus faible dans le mélange avec le R811 que dans le mélange avec le CC, alors que la concentration de molécules chirales est 18 fois plus faible dans le premier mélange que dans le second. On en déduit que le pouvoir rotatoire de Leslie (LRP, *Leslie rotatory power*), défini comme $\text{LRP} = \bar{\nu}/(2\pi C)$ où C est la fraction massique de molécules chirales, est 4.5 fois plus fort avec le R811 qu'avec le CC, alors que le HTP du R811 est 18 fois plus grand que celui du CC. Cela montre que le HTP et le LRP n'ont pas la même origine physique : le HTP correspond à une propriété d'équilibre thermodynamique, tandis que le LRP correspond à une propriété hors d'équilibre, dynamique par nature.

Un autre point important à mentionner est que nos mesures de vitesse de rotation sont compatibles avec le modèle thermomécanique général dans lequel les constantes $\bar{\xi}_i$ sont différentes. En effet, en reprenant les équations (1.30) et (1.31), il est facile de montrer que

$$\delta\omega \equiv \omega_m - \frac{\bar{I}_\nu}{\bar{I}_\gamma} \omega_p = \left[\frac{\bar{\xi}_2 q (\bar{I}_2 - \bar{I}_\nu) + \bar{\xi}_3 q \bar{I}_3}{\bar{I}_\gamma} \right] \frac{a \Delta T}{\gamma_1} \quad (1.34)$$

Comme q est le même dans nos deux mélanges cholestériques et que les $\bar{\xi}_i$ sont indépendant du choix de la molécule chirale, cette formule montre que la relation suivante doit être respectée :

$$\delta\omega^{\text{CC}} = \delta\omega^{\text{R811}} \quad (1.35)$$

En utilisant les valeurs de $\omega_{p,m}^{CC}$ et $\omega_{p,m}^{R811}$ données ci-dessus, on calcule $\delta\omega^{CC} = 4 \pm 2$ mrad/s et $\delta\omega^{R811} = 3 \pm 2$ mrad/s. Comme attendu, ces deux valeurs sont égales aux erreurs expérimentales près, ce qui confirme que les termes d'Akopyan et Zel'dovich sont bien responsables de la différence de vitesse observée entre les échantillons planaires glissants et mixtes d'un même mélange.

1.3 Conclusion

En résumé, nous espérons avoir clarifié la situation, plutôt confuse dans la littérature, sur l'existence des termes thermomécaniques des phases cholestériques et nématiques. Sur le plan théorique, nous avons réconcilié les points de vue d'Akopyan et Zel'dovich et de Brand et Pleiner en montrant que leurs deux approches conduisaient au même résultat. Nous avons également réinterprété les termes thermomécaniques en les associant aux déformations élémentaires de la phase nématique. Enfin, et plus important, nous avons été capables de mesurer pour la première fois l'ordre de grandeur $\bar{\xi}$ des constantes de couplage thermomécaniques. Dans la suite, nous utiliserons notre valeur de $\bar{\xi}$ pour savoir si les termes de couplage thermomécanique d'Akopyan et Zel'dovich peuvent ou non expliquer l'effet Lehmann des cholestériques et des nématiques.

1.A Annexe : dérivation des couplages d'Akopyan et Zel'dovich

Dans cette annexe, nous proposons une dérivation complète des termes de couplage d'Akopyan et Zel'dovich, et nous montrons que l'expression de ces termes dans l'équation (1.19) est la plus générale possible, même dans une phase cholestérique.

Commençons par présenter une astuce de calcul inspirée de la méthode originelle d'Akopyan et Zel'dovich et permettant une dérivation facile des couplages thermomécaniques. Cette astuce consiste à réécrire le système général d'équations phénoménologiques (1.11) sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^\alpha &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{J}^\alpha} (R_d + R_r), \\ \mathbf{X}^\beta &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{J}^\beta} (R_d - R_r), \end{aligned} \tag{1.36}$$

où l'on a défini R_d et R_r de la façon suivante :

$$\begin{aligned} R_d &= \frac{1}{2} \left(\mathbf{M}^{\alpha\alpha} : [\mathbf{J}^\alpha \otimes \mathbf{J}^\alpha] + \mathbf{M}^{\beta\beta} : [\mathbf{J}^\beta \otimes \mathbf{J}^\beta] \right), \\ R_r &= \mathbf{M}^{\alpha\beta} : (\mathbf{J}^\alpha \otimes \mathbf{J}^\beta) = -\mathbf{M}^{\beta\alpha} : [\mathbf{J}^\beta \otimes \mathbf{J}^\alpha]. \end{aligned}$$

Une comparaison directe avec l'équation (1.13) montre que $R_d = T\dot{s}/2$, qui peut donc être interprété comme une fonction de dissipation associée aux couplages de type $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$. R_r n'a pas de signification physique particulière, mais permet de dériver facilement les couplages réactifs de type $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$.

Plutôt que de spécifier la forme générale des tenseurs \mathbf{M}^{pq} , il est en effet plus facile de spécifier R_d comme la forme bilinéaire en $\{\mathbf{J}^\alpha, \mathbf{J}^\alpha\}$ et $\{\mathbf{J}^\beta, \mathbf{J}^\beta\}$ la plus générale possible, et R_r comme la forme bilinéaire en $\{\mathbf{J}^\alpha, \mathbf{J}^\beta\}$ la plus générale possible, puis d'utiliser le système d'équations (1.36) pour en déduire les forces $\mathbf{X}^{\alpha,\beta}$. Notons que dans leur méthode originelle, Akopyan et Zel'dovich incluent dans la fonction R_d les couplages de type $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ et ne définissent pas de fonction R_r ; cela n'a aucun sens, car ces couplages ne sont pas dissipatifs et ne produisent donc pas d'entropie. Notre généralisation avec la fonction R_r permet de corriger cette erreur, car le système d'équations (1.36) respecte automatiquement les relations d'Onsager.

Les fonctions R_r et R_d doivent cependant toujours respecter les symétries de la phase. Pour imposer naturellement ces symétries, nous utilisons une autre astuce proposée par Akopyan et Zel'dovich dans [6, 34], qui consiste à décomposer chaque vecteur \vec{U} en deux contributions :

1. un scalaire : $U_{\parallel} \equiv \vec{n} \cdot \vec{U}$,
2. un vecteur 2D perpendiculaire à \vec{n} : $\vec{U}^\perp \equiv \vec{U} - U_{\parallel} \vec{n}$,

ainsi que chaque tenseur $\bar{\bar{M}}$ en 6 contributions :

1. trois scalaires : $M_1 \equiv \text{Tr} \bar{\bar{M}}$, $M_2 \equiv \epsilon_{ijk} n_i M_{jk}$, $M_3 \equiv \bar{\bar{M}} : (\vec{n} \otimes \vec{n})$,

2. deux vecteurs 2D perpendiculaires à \vec{n} : $\vec{M}^{\perp 1} \equiv \bar{\bar{M}} \vec{n} - M_3 \vec{n}$, $\vec{M}^{\perp 2} \equiv \bar{\bar{M}}^T \vec{n} - M_3 \vec{n}$,
3. un tenseur 2D symétrique sans trace dont les coordonnées reposent dans le plan perpendiculaire à \vec{n} :

$$\begin{aligned} \bar{\bar{M}}^{\perp} \equiv & \frac{1}{2} \left(\bar{\bar{M}} + \bar{\bar{M}}^T - [M_1 - M_3] \bar{\bar{I}}^{\perp} - 2M_3 [\vec{n} \otimes \vec{n}] \right. \\ & \left. - [\vec{M}^{\perp 1} + \vec{M}^{\perp 2}] \otimes \vec{n} - \vec{n} \otimes [\vec{M}^{\perp 1} + \vec{M}^{\perp 2}] \right), \end{aligned}$$

Une fois cette décomposition effectuée, il est possible de démontrer que la forme bilinéaire en $\{\vec{U}, \vec{V}\}$ la plus générale qui soit invariante par rotation propre s'écrit comme une combinaison linéaire des termes suivants :

$$(U_{\parallel} V_{\parallel}), \quad (\vec{U}^{\perp} \cdot \vec{V}^{\perp}), \quad \vec{n} \cdot (\vec{U}^{\perp} \times \vec{V}^{\perp}), \quad (1.37)$$

De même, la forme trilinéaire en $\{\vec{U}, \vec{V}, \bar{\bar{M}}\}$ la plus générale et invariante par rotation propre s'écrit comme une combinaison linéaire des termes suivants :

$$\begin{aligned} & (\vec{U}^{\perp} \cdot \bar{\bar{M}}^{\perp k}) V_{\parallel}, \quad (\vec{V}^{\perp} \cdot \bar{\bar{M}}^{\perp k}) U_{\parallel}, \quad (\vec{U}^{\perp} \cdot \vec{V}^{\perp}) M_j, \\ & \vec{n} \cdot (\vec{U}^{\perp} \times \bar{\bar{M}}^{\perp k}) V_{\parallel}, \quad \vec{n} \cdot (\vec{V}^{\perp} \times \bar{\bar{M}}^{\perp k}) U_{\parallel}, \quad \vec{n} \cdot (\vec{U}^{\perp} \times \vec{V}^{\perp}) M_j, \\ & (\vec{U}^{\perp} \otimes \vec{V}^{\perp}) : \bar{\bar{M}}^{\perp}, \quad ([\vec{U}^{\perp} \times \vec{n}] \otimes \vec{V}^{\perp}) : \bar{\bar{M}}^{\perp}, \quad U_{\parallel} V_{\parallel} M_j, \end{aligned} \quad (1.38)$$

où $j = 1, 2, 3$ et $k = 1, 2$. La démonstration de ces deux derniers résultats repose sur le théorème d'orthogonalité des représentations irréductibles, et est présentée dans l'annexe 1.B.

Utilisons maintenant ces deux résultats théoriques pour écrire les expressions générales de R_d et R_r . Nous choisissons à nouveau comme flux $\vec{\omega}$ et \vec{G} (convention de de Gennes et Prost), et autorisons $\bar{\bar{\nabla}} \vec{n}$ à intervenir de manière linéaire dans les termes de couplage thermomécanique entre $\vec{\omega}$ et \vec{G} . Les flux $\vec{\omega}$ et \vec{G} ainsi que le tenseur $\bar{\bar{\nabla}} \vec{n}$ admettent les décompositions suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{\omega} & \rightarrow \vec{\omega}^{\perp} \equiv \vec{\omega}, \\ \vec{G} & \rightarrow G_{\parallel} \equiv \vec{G} \cdot \vec{n}, \quad \vec{G}^{\perp} \equiv \vec{G} - G_{\parallel} \vec{n}, \\ \bar{\bar{\nabla}} \vec{n} & \rightarrow M_1 \equiv \bar{\bar{\nabla}} \cdot \vec{n}, \quad M_2 \equiv \vec{n} \cdot \bar{\bar{\nabla}} \times \vec{n}, \quad \bar{\bar{M}}^{\perp} \equiv \frac{1}{2} (\vec{n} \cdot \bar{\bar{\nabla}}) \vec{n}, \\ & \bar{\bar{M}}^{\perp} \equiv \frac{1}{2} \left([\bar{\bar{\nabla}} \vec{n}] + [\bar{\bar{\nabla}} \vec{n}]^T - M_1 \bar{\bar{I}}^{\perp} - 2 \vec{n} \otimes \bar{\bar{M}}^{\perp} - 2 \bar{\bar{M}}^{\perp} \otimes \vec{n} \right). \end{aligned}$$

Comme \vec{n} est un vecteur unitaire, plusieurs termes de la décomposition sont nuls et ont donc été omis dans l'inventaire précédent.

La fonction R_d s'écrit comme la somme d'une forme bilinéaire de $\{\vec{\omega}, \vec{\omega}\}$ et de d'une forme bilinéaire de $\{\vec{G}, \vec{G}\}$. D'après l'équation (1.37), les termes invariants par rotation propre autour de \vec{n} d'une telle fonction sont à choisir parmi

$$G_{\parallel}^2, \quad |\vec{G}^{\perp}|^2, \quad |\vec{\omega}|^2.$$

De surcroît, ces trois termes sont invariants sous la transformation $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$ et par une réflexion dans le plan perpendiculaire à \vec{n} , et sont donc autorisés à la fois dans une phase nématique et cholestérique. R_d admet donc pour expression :

$$R_d = \frac{1}{2} \left(\kappa_{\parallel} G_{\parallel}^2 + \kappa_{\perp} \left| \vec{G}^{\perp} \right|^2 + \gamma_1 |\vec{\omega}|^2 \right) \quad (1.39)$$

La fonction R_r s'écrit comme la somme d'une forme bilinéaire de $\{\vec{G}, \vec{\omega}\}$ (couplage thermomécanique de Leslie) et d'une forme trilinéaire de $\{\vec{G}, \vec{\omega}, \vec{\bar{V}}\vec{n}\}$ (couplages thermomécaniques d'Akopyan et Zel'dovich). D'après les équations (1.37) et (1.38), les termes invariants par rotation propre autour de \vec{n} d'une telle fonction sont à choisir parmi

$$\begin{aligned} & \vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}, \quad \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{G}^{\perp}), \\ & (\vec{\omega} \cdot \vec{M}^{\perp}) G_{\parallel}, \quad (\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}) M_1, \quad (\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}) M_2, \\ & \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{M}^{\perp}) G_{\parallel}, \quad \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{G}^{\perp}) M_1, \quad \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{G}^{\perp}) M_2, \\ & (\vec{\omega} \otimes \vec{G}^{\perp}) : \vec{M}^{\perp}, \quad ([\vec{\omega} \times \vec{n}] \otimes \vec{G}^{\perp}) : \vec{M}^{\perp}. \end{aligned}$$

Parmi ces termes, seules les contributions suivantes sont invariantes sous la transformation $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$:

$$\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}, \quad (\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}) M_2, \quad \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{M}^{\perp}) G_{\parallel}, \quad \vec{n} \cdot (\vec{\omega} \times \vec{G}^{\perp}) M_1, \quad ([\vec{\omega} \times \vec{n}] \otimes \vec{G}^{\perp}) : \vec{M}^{\perp}.$$

Parmi les cinq derniers termes, seul $\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}$ n'est pas invariant par réflexion dans le plan perpendiculaire à \vec{n} . C'est donc le seul qui soit autorisé uniquement dans une phase cholestérique et pas dans une phase nématique. Tous les autres termes sont autorisés aussi bien dans une phase nématique que dans une phase cholestérique. La fonction R_r admet donc pour expression :

$$\begin{aligned} R_r = & \nu (\vec{\omega} \cdot \vec{G}^{\perp}) + \xi_1 \vec{n} \cdot (\vec{G}^{\perp} \times \vec{\omega}) M_1 + \xi_2 (\vec{G}^{\perp} \cdot \vec{\omega}) M_2 \\ & + \xi_3 ([\vec{\omega} \times \vec{n}] \otimes \vec{G}^{\perp}) : \vec{M}^{\perp} + \xi_4 \vec{n} \cdot (\vec{M}^{\perp} \times \vec{\omega}) G_{\parallel}, \end{aligned} \quad (1.40)$$

où le coefficient de Leslie ν est un pseudoscalaire nul dans une phase nématique, tandis que les coefficients thermomécaniques d'Akopyan et Zel'dovich ξ_i peuvent être non nuls aussi bien dans une phase nématique que cholestérique. En utilisant le système d'équations (1.36) pour dériver les forces à partir de R_d et R_r , nous retrouvons exactement le même système d'équations phénoménologiques (1.19) qu'Akopyan et Zel'dovich.

1.B Annexe : formes bi(tri)linéaires et représentations irréductibles

Dans cette annexe, nous montrons comment calculer la forme bi(tri)linéaire la plus générale et invariante par rotation propre autour du directeur \vec{n} . Commençons par quelques rappels de théorie des groupes. L'action d'une rotation propre de θ autour de \vec{n} sur un vecteur \vec{U} est représentée par la matrice $\bar{\bar{R}}(\theta)$:

$$\vec{U}' = \bar{\bar{R}}(\theta) \vec{U},$$

où \vec{U}' est le vecteur transformé. En introduisant deux vecteurs \vec{p} et \vec{q} de telle sorte que $\mathcal{B} = \{\vec{p}, \vec{q}, \vec{n}\}$ soit une base orthonormée directe, on peut exprimer les coordonnées de $\bar{\bar{R}}(\theta)$ comme :

$$\bar{\bar{R}}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{\mathcal{B}}.$$

Trouver les représentations irréductibles du groupe des rotations propres autour de \vec{n} revient à décomposer $\bar{\bar{R}}(\theta)$ en une somme directe de matrices carrées non diagonalisables :

$$\begin{aligned} \exists \bar{\bar{P}} \text{ inversible tel que } \forall \theta, \bar{\bar{P}} \bar{\bar{R}}(\theta) \bar{\bar{P}}^{-1} &= \mathbf{D}^\alpha(\theta) \oplus \mathbf{D}^\beta(\theta) \oplus \dots \\ &\equiv \begin{pmatrix} \mathbf{D}^\alpha(\theta) & & \\ & \mathbf{D}^\beta(\theta) & \\ & & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Comme $\bar{\bar{R}}(\theta)$ est diagonalisable dans \mathbb{C} , cette décomposition correspond à trois matrices 1×1 complexes :

$$\bar{\bar{P}} \bar{\bar{R}}(\theta) \bar{\bar{P}}^{-1} = \mathbf{D}^{-1}(\theta) \oplus \mathbf{D}^1(\theta) \oplus \mathbf{D}^0(\theta),$$

avec les matrices $\bar{\bar{P}}$ et $\mathbf{D}^\alpha(\theta)$ données par :

$$\begin{aligned} \bar{\bar{P}} &= \begin{pmatrix} 1 & -i & 0 \\ 1 & i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{D}^\alpha(\theta) &= (e^{i\alpha\theta}) \end{aligned}$$

De plus, les matrices $\mathbf{D}^\alpha(\theta)$ vérifient de puissantes relations d'orthogonalité venant du théorème de Peter-Weyl :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} D_{jk}^\alpha(\theta) D_{lm}^\beta(\theta)^* d\theta = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jl} \delta_{km} \quad (1.41)$$

Ces relations peuvent se simplifier grandement dans notre cas, car les matrices \mathbf{D}^α sont de taille 1×1 et donc les indices j, k, l et m dans l'équation précédente sont tous égaux à 1.

Utilisons maintenant ces relations d'orthogonalité pour écrire la forme bilinéaire la plus générale invariante par rotation propre autour de \vec{n} . Pour cela, nous projetons tout vecteur \vec{U} dans la base de diagonalisation de $\vec{R}(\theta)$:

$$\begin{pmatrix} \tilde{U}^{-1} \\ \tilde{U}^1 \\ \tilde{U}^0 \end{pmatrix} \equiv \bar{P} \vec{U},$$

soit :

$$\begin{aligned} \tilde{U}^{-1} &= U_1 - iU_2, \\ \tilde{U}^1 &= U_1 + iU_2, \\ \tilde{U}^0 &= U_3. \end{aligned}$$

La propriété de transformation $\vec{U}' = \vec{R}(\theta) \vec{U}$ se réécrit alors de manière très simple dans la base de diagonalisation :

$$[\tilde{U}^\alpha]' = D^\alpha(\theta) \tilde{U}^\alpha,$$

où $\alpha = -1, 0, 1$ et $D^\alpha(\theta) \equiv D_{11}^\alpha(\theta)$. Soulignons aussi que les coordonnées de \vec{U} dans la base de diagonalisation vérifie la propriété de conjugaison $\tilde{U}^{-\alpha} = [\tilde{U}^\alpha]^*$.

La forme bilinéaire g la plus générale en $\{\tilde{U}, \tilde{V}\}$ s'écrit comme :

$$g = \sum_{j,k=1}^3 L_{jk} U_j V_k,$$

ou de manière équivalente dans la base de diagonalisation :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \Lambda^{\alpha\beta} \tilde{U}^\alpha \tilde{V}^\beta.$$

Si l'on impose que g doit être invariant par rotation propre autour de \vec{n} , alors la relation suivante doit être vérifiée pour tout θ :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \Lambda^{\alpha\beta} \left(D^\alpha(\theta) \tilde{U}^\alpha \right) \left(D^\beta(\theta) \tilde{V}^\beta \right).$$

En moyennant sur l'angle de rotation θ , on obtient :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Lambda^{\alpha\beta} \left(D^\alpha(\theta) \tilde{U}^\alpha \right) \left(D^\beta(\theta) \tilde{V}^\beta \right) d\theta.$$

En remarquant que $D^\beta(\theta) = D^{-\beta}(\theta)^*$ et en appliquant les relations d'orthogonalités⁴ (1.41), cette dernière équation se simplifie pour donner

$$\begin{aligned} g &= \lambda_1 \tilde{U}^{-1} \tilde{V}^1 + \lambda_2 \tilde{U}^1 \tilde{V}^{-1} + \lambda_3 \tilde{U}^0 \tilde{V}^0 \\ &= (\lambda_1 + \lambda_2) (U_1 V_1 + U_2 V_2) + i (\lambda_1 - \lambda_2) (U_1 V_2 - U_2 V_1) + \lambda_3 U_3 V_3 \end{aligned}$$

4. Ces relations s'appliquent ici de manière immédiate en remarquant que seuls les termes vérifiant $\alpha + \beta = 0$ sont non nuls.

avec $\lambda_1 \equiv \Lambda^{-11}$, $\lambda_2 \equiv \Lambda^{1-1}$ et $\lambda_3 \equiv \Lambda^{00}$. De plus, g doit être réel, ce qui implique $\lambda_1 = \lambda_2^* \equiv (\mu_1 - i\mu_2)/2$ avec $\mu_{1,2} \in \mathbb{R}$ et $\lambda_3 = \lambda_3^* \in \mathbb{R}$, d'où

$$g = \mu_1 (U_1 V_1 + U_2 V_2) + \mu_2 (U_1 V_2 - U_2 V_1) + \lambda_3 U_3 V_3$$

En écrivant chacun des trois termes de l'équation précédente de façon covariante, on vient donc de démontrer que la forme bilinéaire en $\{\vec{U}, \vec{V}\}$ la plus générale et invariante par rotation propre autour de \vec{n} est une combinaison linéaire des trois termes suivants :

$$(\vec{U}^\perp \cdot \vec{V}^\perp), \quad \vec{n} \cdot (\vec{U}^\perp \times \vec{V}^\perp), \quad (U_\parallel V_\parallel),$$

où

$$\begin{aligned} U_\parallel &= \vec{U} \cdot \vec{n}, \\ V_\parallel &= \vec{V} \cdot \vec{n}, \\ \vec{U}^\perp &= \vec{U} - U_\parallel \vec{n}, \\ \vec{V}^\perp &= \vec{V} - V_\parallel \vec{n}. \end{aligned}$$

Pour finir, généralisons ce résultat en cherchant comment écrire la forme trilinéaire en $\{\vec{U}, \vec{V}, \vec{M}\}$ la plus générale et invariante par rotation propre autour de \vec{n} . L'action d'une rotation propre de θ autour de \vec{n} sur un tenseur \vec{M} est représentée par l'opération suivante :

$$\vec{M}' = \vec{R}(\theta) \vec{M} \vec{R}(\theta)^\top,$$

ou de manière équivalente par l'opération matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} M'_{11} \\ M'_{12} \\ M'_{13} \\ M'_{21} \\ \vdots \\ M'_{33} \end{pmatrix} = \mathbf{T}(\theta) \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{21} \\ \vdots \\ M_{33} \end{pmatrix},$$

où les coordonnées M_{ij} du tenseur \vec{M} sont prises dans la base \mathcal{B} et $\mathbf{T}(\theta)$ est défini comme le produit de Kronecker de $\vec{R}(\theta)$ avec lui-même :

$$[\mathbf{T}(\theta)] \equiv [\vec{R}(\theta) \otimes \vec{R}(\theta)] \equiv \begin{pmatrix} R_{11}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{12}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{13}(\theta)\vec{R}(\theta) \\ R_{21}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{22}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{33}(\theta)\vec{R}(\theta) \\ R_{31}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{32}(\theta)\vec{R}(\theta) & R_{33}(\theta)\vec{R}(\theta) \end{pmatrix}.$$

$\mathbf{T}(\theta)$ admet la décomposition suivante en représentations irréductibles :

$$\mathbf{Q} \mathbf{T}(\theta) \mathbf{Q}^{-1} = \mathbf{D}^{-2}(\theta) \oplus \mathbf{D}^2(\theta) \oplus \mathbf{D}^{-1}(\theta) \oplus \mathbf{D}^{-1}(\theta) \oplus \mathbf{D}^1(\theta) \oplus \mathbf{D}^1(\theta) \oplus \mathbf{D}^0(\theta) \oplus \mathbf{D}^0(\theta) \oplus \mathbf{D}^0(\theta),$$

avec les matrices \mathbf{Q} et $\mathbf{D}^\alpha(\theta)$ données par :

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 1 & -i & 0 & -i & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & i & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}^\alpha(\theta) = (e^{i\alpha\theta})$$

Nous retrouvons donc les même représentations irréductibles que pour un vecteur, plus les deux représentations irréductibles $\mathbf{D}^{\pm 2}(\theta)$. De manière similaire au cas des vecteurs, nous projetons tout tenseur $\bar{\bar{M}}$ dans la base de diagonalisation de $\mathbf{T}(\theta)$:

$$\begin{pmatrix} \tilde{M}_1^{-2} \\ \tilde{M}_1^2 \\ \tilde{M}_1^{-1} \\ \tilde{M}_2^{-1} \\ \tilde{M}_1^1 \\ \tilde{M}_2^1 \\ \tilde{M}_1^0 \\ \tilde{M}_2^0 \\ \tilde{M}_3^0 \end{pmatrix} \equiv \mathbf{Q} \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \end{pmatrix},$$

soit :

$$\begin{aligned} \tilde{M}_1^{-2} &= (M_{11} - M_{22}) - i(M_{12} + M_{21}) \\ \tilde{M}_1^2 &= (M_{11} - M_{22}) + i(M_{12} + M_{21}) \\ \tilde{M}_1^{-1} &= M_{31} - iM_{32} \\ \tilde{M}_2^{-1} &= M_{13} - iM_{23} \\ \tilde{M}_1^1 &= M_{31} + iM_{32} \\ \tilde{M}_2^1 &= M_{13} + iM_{23} \\ \tilde{M}_1^0 &= M_{11} + M_{22} + M_{33} \\ \tilde{M}_2^0 &= M_{12} - M_{21} \\ \tilde{M}_3^0 &= M_{33} \end{aligned}$$

À nouveau, la propriété de transformation $\bar{\bar{M}}' = \bar{\bar{R}}(\theta) \bar{\bar{M}} \bar{\bar{R}}(\theta)^\top$ se récrit de manière très simple dans la base de diagonalisation :

$$[\tilde{M}_r^\alpha]' = D^\alpha(\theta) \tilde{M}_r^\alpha,$$

où $\alpha = -2 \dots 2$, $r = 1 \dots (3 - |\alpha|)$ et comme précédemment $D^\alpha(\theta) \equiv D_{11}^\alpha(\theta)$. Soulignons aussi que cette décomposition vérifie toujours la relation de conjugaison $\tilde{M}_r^{-\alpha} = [\tilde{M}_r^\alpha]^*$.

La forme trilinéaire g la plus générale en $\{\vec{U}, \vec{V}, \vec{M}\}$ s'écrit alors comme :

$$g = \sum_{j,k,l,m=1}^3 L_{jklm} U_j V_k M_{lm},$$

ou de manière équivalente dans la base de diagonalisation :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \sum_{\gamma=-2}^2 \sum_{r=1}^{3-|\gamma|} \Lambda_r^{\alpha\beta\gamma} \tilde{U}^\alpha \tilde{V}^\beta \tilde{M}_r^\gamma.$$

Si l'on impose à g d'être invariant par rotation propre autour de \vec{n} , alors la relation suivante doit être vérifiée pour tout θ :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \sum_{\gamma=-2}^2 \sum_{r=1}^{3-|\gamma|} \Lambda_r^{\alpha\beta\gamma} \left(D^\alpha(\theta) \tilde{U}^\alpha \right) \left(D^\beta(\theta) \tilde{V}^\beta \right) \left(D^\gamma(\theta) \tilde{M}_r^\gamma \right),$$

où comme précédemment $D^\alpha(\theta) \equiv D_{11}^\alpha(\theta)$. En moyennant sur l'angle de rotation θ , on obtient :

$$g = \sum_{\alpha,\beta=-1}^1 \sum_{\gamma=-2}^2 \sum_{r=1}^{3-|\gamma|} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \Lambda_r^{\alpha\beta\gamma} \left(D^\alpha(\theta) \tilde{U}^\alpha \right) \left(D^\beta(\theta) \tilde{V}^\beta \right) \left(D^\gamma(\theta) \tilde{M}_r^\gamma \right) d\theta.$$

En remarquant que $D^\alpha(\theta) D^\beta(\theta) = D^{-\alpha-\beta}(\theta)^*$ et en appliquant les relations d'orthogonalité⁵ (1.41), cette dernière équation se simplifie pour donner

$$\begin{aligned} g &= \sum_{r=1}^3 \left(\Lambda_r^{1-10} \tilde{U}^1 \tilde{V}^{-1} + \Lambda_r^{-110} \tilde{U}^{-1} \tilde{V}^1 + \Lambda_r^{000} \tilde{U}^0 \tilde{V}^0 \right) \tilde{M}_r^0 \\ &+ \sum_{r=1}^2 \left(\Lambda_r^{10-1} \tilde{U}^1 \tilde{M}_r^{-1} + \Lambda_r^{-101} \tilde{U}^{-1} \tilde{M}_r^1 \right) \tilde{V}^0 + \left(\Lambda_r^{01-1} \tilde{V}^1 \tilde{M}_r^{-1} + \Lambda_r^{0-11} \tilde{V}^{-1} \tilde{M}_r^1 \right) \tilde{U}^0 \\ &+ \Lambda_1^{11-2} \tilde{U}^1 \tilde{V}^1 \tilde{M}_1^{-2} + \Lambda_1^{-1-12} \tilde{U}^{-1} \tilde{V}^{-1} \tilde{M}_1^2 \end{aligned}$$

De plus, g est réel donc les coefficients $\Lambda_r^{\alpha\beta\gamma}$ doivent vérifier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \Lambda_r^{000} &\equiv \eta_r \\ \Lambda_r^{1-10} &= [\Lambda_r^{-110}]^* \equiv (\zeta_r^1 + i\zeta_r^2)/2 \\ \Lambda_r^{10-1} &= [\Lambda_r^{-101}]^* \equiv (\lambda_r^1 + i\lambda_r^2)/2 \\ \Lambda_r^{01-1} &= [\Lambda_r^{0-11}]^* \equiv (\mu_r^1 + i\mu_r^2)/2 \\ \Lambda_1^{11-2} &= [\Lambda_1^{-1-12}]^* \equiv (\rho_1 + i\rho_2)/4 \end{aligned}$$

5. À nouveau, cela revient à ne conserver que les termes vérifiant $\alpha + \beta + \gamma = 0$.

1.B. ANNEXE : FORMES LINÉAIRES ET REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES

où les coefficients $\eta_r, \zeta_r^j, \lambda_r^j, \mu_r^j$ et ρ^j sont tous réels. On déduit des deux dernières équations l'expression attendue de g :

$$\begin{aligned} g = & \sum_{r=1}^3 \left(\zeta_r^1 [\vec{U}^\perp \cdot \vec{V}^\perp] + \zeta_r^2 [\vec{U}^\perp \times \vec{V}^\perp] \cdot \vec{n} + \eta_r [U_\parallel V_\parallel] \right) M_r \\ & + \sum_{r=1}^2 \left(\lambda_r^1 [\vec{U}^\perp \cdot \vec{M}^{\perp r}] + \lambda_r^2 [\vec{U}^\perp \times \vec{M}^{\perp r}] \cdot \vec{n} \right) V_\parallel \\ & + \sum_{r=1}^2 \left(\mu_r^1 [\vec{V}^\perp \cdot \vec{M}^{\perp r}] + \mu_r^2 [\vec{V}^\perp \times \vec{M}^{\perp r}] \cdot \vec{n} \right) U_\parallel \\ & + \rho_1 (\vec{U}^\perp \otimes \vec{V}^\perp) : \bar{M}^\perp + \rho_2 ([\vec{U}^\perp \times \vec{n}] \otimes \vec{V}^\perp) : \bar{M}^\perp \end{aligned}$$

où l'on a défini les scalaires M_r comme

$$\begin{aligned} M_1 &= M_{11} + M_{22} + M_{33} = \text{Tr } \bar{M}, \\ M_2 &= M_{12} - M_{21} = \epsilon_{ijk} n_i M_{jk}, \\ M_3 &= M_{33} = \bar{M} : (\vec{n} \otimes \vec{n}), \end{aligned}$$

les vecteurs $\vec{M}^{\perp r}$ comme

$$\vec{M}^{\perp 1} = \begin{pmatrix} M_{31} \\ M_{32} \\ 0 \end{pmatrix} = \bar{M}^\top \vec{n} - M_\parallel \vec{n}, \quad \vec{M}^{\perp 2} = \begin{pmatrix} M_{13} \\ M_{23} \\ 0 \end{pmatrix} = \bar{M} \vec{n} - M_\parallel \vec{n},$$

et le tenseur \bar{M}^\perp comme

$$\begin{aligned} \bar{M}^\perp &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} M_{11} - M_{22} & M_{12} + M_{21} & 0 \\ M_{12} + M_{21} & M_{22} - M_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \left(\bar{M} + \bar{M}^\top - [M_1 - M_3] \bar{I}^\perp - 2M_3 [\vec{n} \otimes \vec{n}] \right. \\ &\quad \left. - [\vec{M}^{\perp 1} + \vec{M}^{\perp 2}] \otimes \vec{n} - \vec{n} \otimes [\vec{M}^{\perp 1} + \vec{M}^{\perp 2}] \right). \end{aligned}$$

1.C Annexe : Cunéitropisme et rotation des TICs

Dans cette annexe, nous étudions les conséquences du cunéitropisme (capacité d'une texture à s'orienter dans un échantillon coin) sur la rotation d'un TIC. En effet, lorsque les deux plaques de l'échantillon d'un TIC font un petit angle α entre elles, la texture du TIC n'est plus parfaitement invariante par rotation et admet une direction privilégiée. Cette direction privilégiée génère un couple de rappel qui perturbe la rotation du TIC lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température.

Plus précisément, supposons que la plaque supérieure de l'échantillon fait un angle α avec la plaque inférieure dans la direction y . Nous écrivons la texture dans un tel échantillon comme un développement limité par rapport au TIC d'une cellule parallèle :

$$\begin{aligned}\Theta(z, t) &= \Theta_0(z) + \alpha \sin \varphi(t) \Theta_1(z), \\ \Phi(z, t) &= \Phi_0(z) + \varphi(t),\end{aligned}$$

Dans cette équation, Θ_0 et Φ_0 peuvent être obtenus en résolvant l'équation (1.29) à l'ordre 0 en α en imposant $\Phi_0(d) = 0$ et les conditions aux limites appropriées pour Θ_0 . L'angle Θ_1 est obtenu en résolvant l'équation (1.29) à l'ordre 1 en α avec pour conditions aux limites $\Theta_1(0) = 0$ et $\Theta_1(d) = 1$. Quant à $\varphi(t)$, il correspond à l'angle azimutal du directeur sur la plaque du dessus. Nous traitons séparément le cas du TIC mixte et le cas du TIC planaire.

1.C.1 TIC mixte

Dans le cas du TIC mixte, la forme exacte de la fonction Θ_1 n'est pas nécessaire, seule sa valeur sur les plaques (0 en $z = 0$ et 1 en $z = d$) étant utile. En développant l'énergie de Frank-Oseen (1.2) à l'ordre 1 en α , on trouve après quelques simplifications

$$F[\vec{n}] = F_0 + K_1 \Theta'_0(d) \alpha \sin \varphi(t),$$

où F_0 correspond à l'énergie libre à l'ordre 0 (i.e. évaluée avec les profils Θ_0 et Φ_0). Notons que nous avons négligé toute dépendance en x et en y , et intégré l'énergie libre seulement suivant z . On déduit de cette dernière équation

$$\frac{dF}{dt} = - \int_0^d \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\omega} \, dz = K_1 \Theta'_0(d) \alpha \dot{\varphi} \cos \varphi,$$

où $\dot{}$ dénote la dérivée d/dt . En intégrant l'équation des couples (1.22) et en utilisant la relation précédente, on arrive ainsi à

$$\int_0^d \gamma_1 |\vec{\omega}|^2 \, dz = \int_0^d \vec{\Gamma}_{\text{TM}} \cdot \vec{\omega} \, dz - K_1 \Theta'_0(d) \alpha \dot{\varphi} \cos \varphi$$

En évaluant $\vec{\omega}$ et $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ à l'ordre 0 en α et en utilisant l'expression (1.25) du gradient de température G , on arrive finalement à l'équation différentielle suivante pour l'angle azimutal de surface $\varphi(t)$:

$$\dot{\varphi} = \omega_m - \omega_c \cos \varphi, \quad (1.42)$$

où ω_m est la vitesse de rotation du TIC mixte dans une cellule parallèle, définie dans l'équation (1.32), et ω_c est défini comme

$$\omega_c = \frac{K_1 \Theta'_0(d)}{\gamma_1 d \bar{I}_\gamma} \alpha$$

L'équation différentielle (1.42) admet une solution statique – ce qui veut dire que la texture est bloquée – lorsque $|\omega_m| \leq \omega_c$, ou encore :

$$|\Delta T| \leq \Delta T_c \equiv \frac{K_1 \Theta'_0(d)}{a d |\bar{p} \bar{I}_\nu + \bar{\xi} q \bar{I}_\xi|} \alpha.$$

Lorsque $|\Delta T| > \Delta T_c$, la texture tourne, mais de manière irrégulière. Dans ce cas, l'équation différentielle (1.42) admet la solution suivante :

$$\varphi(t) = 2 \tan^{-1} \left[\sqrt{\frac{1-r}{1+r}} \tan \left(\frac{\omega_m t}{2} \sqrt{1-r^2} \right) \right],$$

où l'on a défini $r = \omega_c/\omega_m$. En toute rigueur, nous aurions dû développer $|\vec{\omega}|^2$ et $\vec{\Gamma}_{\text{TM}} \cdot \vec{\omega}$ à l'ordre 1 en α pour obtenir la bonne équation différentielle sur φ ; en pratique, les termes correctifs issus d'un tel développement ne change pas le seuil ΔT_c à l'ordre 1 en α , ni la solution $\varphi(t)$ ci-dessus à condition de modifier la définition de r en $\omega_c/\omega_m - r_0$, où r_0 est une grandeur indépendante de ΔT , linéaire en α et dépendant des profils Θ_0 et Θ_1 . Cette correction n'est donc pas importante tant que $r \gg \alpha$.

Pour un échantillon de 10 μm rempli avec le mélange CCN-37 + 3% CC, on calcule $\bar{I}_\gamma = 0.50$, $\bar{I}_\nu = 0.45$, $\bar{I}_\xi = 0.050$, et $\Theta'_0(d) = 1.58$. À l'aide des valeurs mesurées des coefficients thermomécaniques pour ce produit, on en déduit $\Delta T_c = 4.8 \text{ K}$ pour un angle typique $\alpha = 0.2 \text{ mrad}$ (i.e. une variation d'épaisseur de 2 μm sur une longueur de 1 cm, soit environ huit franges d'interférence). Les signaux d'intensité $T = \sin[2\varphi(t)]^2$ (transmission sous polariseurs croisés et en régime adiabatique) associés à $\Delta T = 10 \text{ K}$ ($r = 0.48$) et $\Delta T = 40 \text{ K}$ ($r = 0.12$) sont représentés sur la figure 1.9. Comme visible, la rotation du directeur est irrégulière lorsque $\Delta T = 10 \text{ K}$, avec une période de rotation différente de ω_m , mais redevient régulière lorsque $\Delta T = 40 \text{ K}$. Comme nous avons utilisé une différence de température $\Delta T = 40 \text{ K}$ dans toutes nos expériences, nous déduisons que le cunéitropisme ne joue pas de rôle significatif en condition d'ancrage mixte tant que $\alpha < 0.2 \text{ mrad}$ (une condition vérifiée expérimentalement, car nous avons éliminé systématiquement tout échantillon possédant plus de 3 franges d'interférence sur l'ensemble de sa surface).

1.C.2 TIC planaire

Dans le cas du TIC planaire, $\Theta_0 = \pi/2$ et l'équation différentielle (1.29) se développe facilement à l'ordre 1 en α :

$$\Theta_1'' = \kappa_{31} q^2 \Theta_1$$

Avec les conditions aux limites $\Theta_1(0) = 0$ et $\Theta_1(d) = 1$, cette équation différentielle admet pour solution

$$\Theta_1(z) = \frac{\sinh(\sqrt{\kappa_{31}} q z)}{\sinh(\sqrt{\kappa_{31}} q d)}.$$

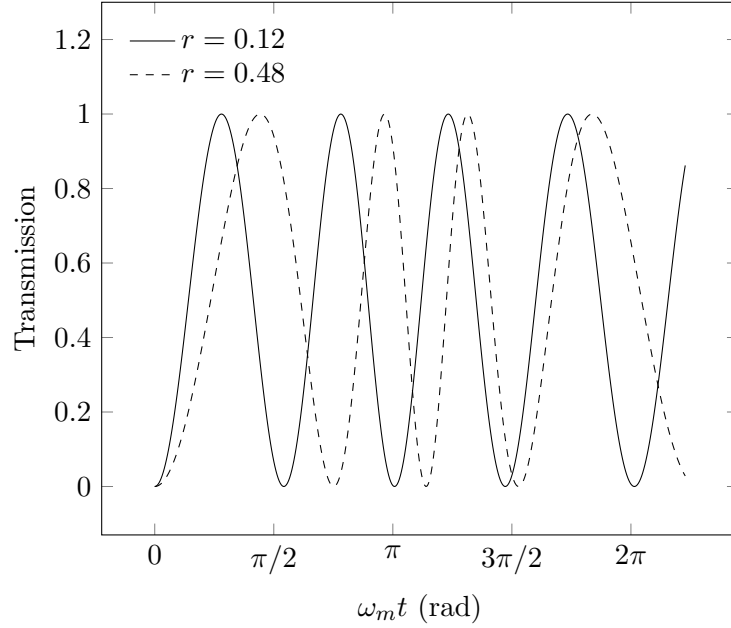


FIGURE 1.9 – Signaux d'intensités au cours du temps pour $\Delta T = 40$ K ($r = 0.12$) et $\Delta T = 10$ K ($r = 0.48$).

En développant l'énergie de Frank-Oseen (1.2) à l'ordre 2 en α (les ordres 0 et 1 sont nuls), on trouve après quelques simplifications

$$\begin{aligned} F[\vec{n}] &= \int_0^d \frac{K_1 \Theta_1'^2 + K_3 q^2 \Theta_1^2}{2} (\alpha \sin \varphi)^2 dz \\ &= \frac{K_3 q}{2\sqrt{\kappa_{31}} \tanh(\sqrt{\kappa_{31}} qd)} (\alpha \sin \varphi)^2 \end{aligned}$$

En suivant la même méthodologie que pour le TIC mixte, on en déduit l'équation différentielle pour l'angle azimutal de surface φ :

$$\dot{\varphi} = \omega_p - \omega_c \sin(2\varphi), \quad (1.43)$$

où ω_p est la vitesse de rotation du TIC planaire dans une cellule parallèle, définie dans l'équation (1.30), et ω_c est défini ici comme

$$\omega_c = \frac{K_3 q}{2\gamma_1 d \sqrt{\kappa_{31}} \tanh(\sqrt{\kappa_{31}} qd)} \alpha^2.$$

L'équation différentielle (1.43) admet une solution statique – correspondant à une texture bloquée – lorsque $|\omega_p| \leq \omega_c$, ou encore :

$$|\Delta T| \leq \Delta T_c \equiv \frac{K_3 q}{2 a d \bar{\nu} \sqrt{\kappa_{31}} \tanh(\sqrt{\kappa_{31}} qd)} \alpha^2.$$

De manière similaire au cas du TIC mixte, la texture tourne de façon irrégulière lorsque $|\Delta T| > \Delta T_c$:

$$\varphi(t) = 2 \tan^{-1} \left[r + \sqrt{1 - r^2} \tan \left(\omega_p t \sqrt{1 - r^2} \right) \right],$$

avec $r = \omega_c / \omega_p$.

Pour un échantillon de 10 μm rempli avec le mélange CCN-37 + 3 % CC, on déduit de la valeur mesurée de $\bar{\nu}$ la valeur du seuil $\Delta T_c = 0.12 \text{ mK}$ pour un angle typique de 2 mrad. Comme cette valeur est très petite devant les différences de température typiques appliquées à nos échantillons, on en conclut que les effets de cunéitropisme sont entièrement négligeables en condition d'ancrage planaire glissant.

Chapitre 2

Effet Lehmann : texture des gouttes

Dans ce chapitre, nous étudions la texture des gouttes intervenant dans l'effet Lehmann. Connaître leur texture est fondamentale pour prédire leur vitesse de rotation à partir du modèle thermomécanique comme nous le montrerons dans le chapitre 5. Dans un premier temps, nous présenterons des observations de ces textures sous le microscope. Dans un second temps, nous présenterons une méthode numérique permettant de calculer ces textures de manière très efficace, ainsi qu'une analyse détaillée de leur structure interne.

Le travail de ce chapitre a donné lieu à la publication d'un article [35].

2.1 Observations au microscope

2.1.1 Méthode expérimentale

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet Lehmann dans trois types différents de mélange cristal liquide. Le premier type de mélange est constitué du cristal liquide 7CB (4,4'-*n*-heptyl-cyanobiphenyl, Frinton Laboratories, USA) dopé avec les mêmes molécules chirales de R811 que dans le chapitre précédent. Dans ce mélange, la phase cholestérique et la phase isotrope coexistent à une température typique $T_{\text{CHI}} \approx 43^\circ\text{C}$. Le deuxième type de mélange est identique à celui du chapitre précédent puisqu'il s'agit du CCN-37 dopé avec des molécules chirales de R811 ou de CC. On rappelle que pour ce mélange, la phase cholestérique et la phase isotrope coexistent autour d'une température typique $T_{\text{CHI}} \approx 54.1^\circ\text{C}$. Enfin, le dernier type de mélange correspond à une suspension aqueuse du colorant alimentaire *Sunset Yellow FCF* (SSY). Notons que le SSY est le nom commercial du sel disodique de l'acide 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphtalenesulfonique. Ce composé a été acheté chez Sigma-Aldrich et purifié par recristallisations successives de solutions aqueuses saturées en utilisant de l'éthanol absolu glacé. Le précipité humide est ensuite séché à 120°C sous vide pendant une journée. Les suspensions aqueuses de SSY sont préparées avec une fraction massique typique de 28 %, résultant en une coexistence entre la phase nématique et la phase isotrope à une tempéra-

ture typique $T_{\text{NI}} \approx 45^\circ\text{C}$. Structurellement, ce type de mélange est très différent des deux précédents mélanges formés de molécules en forme de bâton. À cause de leur cœur aplati formé de cycles polyaromatiques, les molécules de SSY ont en effet tendance à former des agrégats en s'empilant face à face dans l'eau. Ces agrégats allongés peuvent ensuite s'auto-assembler en une phase ordonnée, formant ce qu'on appelle un cristal liquide lyotrope chromonique (LCLC, *lyotropic chromonic liquid crystal*). Soulignons que contrairement aux deux mélanges précédents, les suspensions de SSY sont achirales et ne donnent donc pas de phase cholestérique.

La procédure pour préparer les échantillons est identique à celle décrite dans le chapitre précédent. Notons simplement que les plaques de verre des échantillons de 7CB et CCN-37 sont systématiquement traitées avec une couche de polymercaptan comme décrit dans la partie précédente, tandis que les plaques de verre des échantillons de SSY sont systématiquement traitées avec une fine couche d'alcool polyvinylique (PVA) étalée à la tournette, puis recuite à 120°C pendant une heure. Ces deux traitements favorisent la phase isotrope qui va mouiller la surface au détriment de la phase cholestérique ou nématique qui va démoiller. En ajustant la température moyenne de l'échantillon \bar{T} afin qu'elle soit comprise entre la température T_{sol} à laquelle la phase cholestérique ou nématique commence à fondre et la température T_{liq} à laquelle il ne reste plus que la phase isotrope, on favorise ainsi la nucléation de gouttes cholestériques ou nématiques. La taille de la zone de coexistence $T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}$ est typiquement de 0.5°C pour les mélanges de 7CB, 0.1°C pour les mélanges de CCN-37, et 10°C pour les mélanges de SSY. Le rayon des gouttes peut être ajusté en changeant \bar{T} .

Chaque échantillon est visualisé à l'aide du même montage que celui représenté sur la figure 1.5. Nous nous intéressons ici seulement à la texture d'équilibre thermodynamique des gouttes ($T_+ = T_- = \bar{T}$, où T_+ et T_- sont les températures des deux fours définies sur la figure 1.5). La rotation de la texture interne des gouttes lorsqu'un gradient thermique est appliqué sera étudié en détail dans les trois chapitres suivants.

2.1.2 Observations

Mélange de 7CB

La figure 2.1 montre trois photos d'une même goutte cholestérique de rayon $R \approx 14\ \mu\text{m}$ observée dans un échantillon de 7CB + 0.6% R811 d'épaisseur $d \approx 50\ \mu\text{m}$. Ces trois photos correspondent respectivement à une observation de la goutte en lumière naturelle et deux observations entre polariseur et analyseur croisés pour deux orientations différentes du polariseur par rapport à la goutte. En lumière naturelle, des bandes parallèles sont clairement visibles. Ces bandes sont la trace d'une périodicité dans le champ vectoriel du directeur, sachant qu'elles sont liées à des effets de déviation de la lumière. Ces déviations sont dues à la biréfringence de la phase cholestérique. En effet, une modulation d'orientation du directeur entraîne une modulation de l'indice optique effectif associé aux rayons extraordinaires, ce qui provoque leur déviation comme l'a montré Grandjean dès 1919 [36]. Sachant que le HTP de ce mélange est $q/(2\pi C) \approx 12.1\ \mu\text{m}^{-1}$ [21], on observe que le demi-pas cholestérique $P/2 = 1/(2\ \text{HTP}\ C) \approx 7\ \mu\text{m}$ est environ égal à la période du réseau de bandes. On en déduit que la texture interne de cette goutte, représentée de

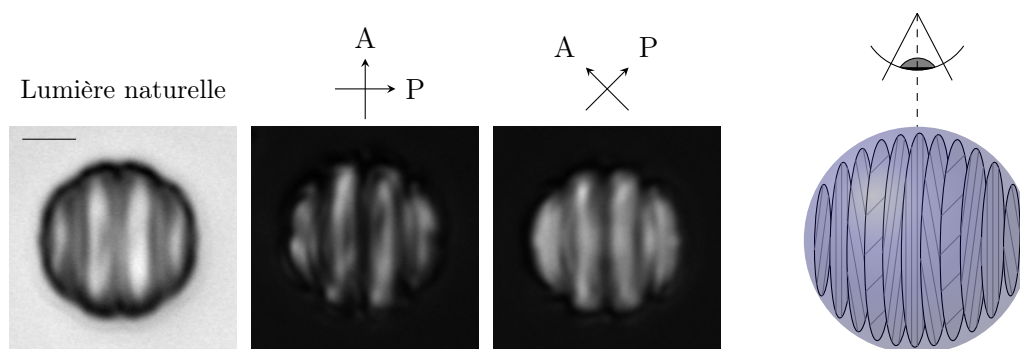


FIGURE 2.1 – À gauche, trois photos d’une goutte de rayon $R \approx 14 \mu\text{m}$ observée dans un échantillon de 7CB + 0.6% R811 d’épaisseur $d \approx 50 \mu\text{m}$, en lumière naturelle et entre polariseur et analyseur croisés. La barre noire représente $10 \mu\text{m}$. À droite, représentation schématique du champ vectoriel du directeur de la même goutte.

manière schématique sur la droite de la figure 2.1 correspond à une hélice cholestérique peu déformée dans le centre de la goutte [20]. Une étude systématique menée par Yoshioka *et al.* [25] confirme que cette observation reste vraie quelle que soit la taille de la goutte ou la concentration de molécules chirales.

Entre polariseur et analyseur croisés, on observe toujours les bandes, avec un contraste plus faible lorsque le polariseur est parallèle à l’axe hélicoïdale. Cela est attendu, car pour une hélice cholestérique non déformée et un faisceau d’éclairage parallèle (lorsque le diaphragme d’ouverture du microscope est fermé au maximum), le contraste doit être nul si la polarisation est perpendiculaire aux bandes, car seuls se propagent les rayons ordinaires pour qui l’indice optique est constant, égal à l’indice ordinaire. Ici, le contraste n’est pas parfaitement nul pour deux raisons. Premièrement, le faisceau de lumière n’est jamais parfaitement parallèle, même lorsque le diaphragme d’ouverture est fermé au maximum, et des effets de réfraction sur la surface de la goutte peuvent se manifester. Deuxièmement, l’hélice cholestérique est déformée proche de la surface de la goutte à cause des conditions d’ancrage oblique à l’interface cholestérique/isotrope du 7CB [37], ce qui implique que les rayons ont une composante extraordinaire qui peut être déviée par la modulation d’indice optique.

Dans la suite, nous appellerons texture *cholestérique en bandes* ou texture CB (*cholesteric banded*) la texture des gouttes cholestériques de 7CB similaires à celle de la figure 2.1. D’autres types de texture existent dans les mélanges de 7CB, mais ils ne nous intéresseront pas ici. Notons qu’en présence d’un gradient thermique orthogonal aux plaques de l’échantillon, la texture des gouttes CB reste qualitativement inchangée, mais s’oriente spontanément avec l’axe hélicoïdal perpendiculaire au gradient.

Mélange de CCN-37

La figure 2.2a montre trois photos d’une goutte cholestérique de rayon $R \approx 19 \mu\text{m}$ observée dans un échantillon de CCN-37 + 5.9% CC d’épaisseur $d \approx 50 \mu\text{m}$. À nouveau, ces

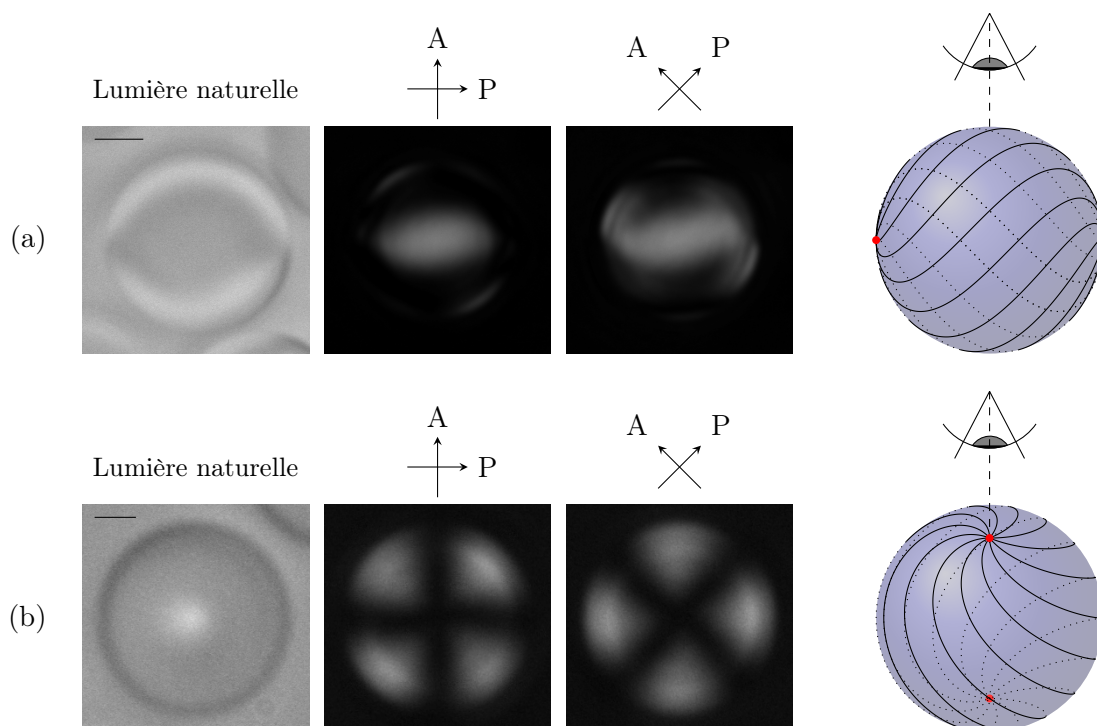


FIGURE 2.2 – (a) À gauche, trois photos d’une goutte de rayon $R \approx 19 \mu\text{m}$ observée dans un échantillon de CCN-37 + 5.9% CC d’épaisseur $d \approx 50 \mu\text{m}$, en lumière naturelle et entre polariseur et analyseur croisés. La barre noire représente $10 \mu\text{m}$. À droite, représentation schématique du champ vectoriel du directeur de la même goutte. (b) Comme (a) avec une goutte de rayon $R \approx 11 \mu\text{m}$ orientée différemment. La barre noire représente $5 \mu\text{m}$.

trois photos correspondent respectivement à une observation de la goutte en lumière naturelle et à deux observations entre polariseur et analyseur croisés pour deux orientations différentes du polariseur par rapport à la goutte. Bien que les effets de déviation de la lumière soit plus faible dans le CCN-37 que dans le 7CB¹, on observe toujours en lumière naturelle un contraste non nul à l’intérieur de la goutte, faisant apparaître une structure en amande avec deux pincements situés sur la surface de la goutte en deux positions diamétralement opposées. L’existence de ces pincements est aisée à interpréter sachant que l’ancrage à l’interface cholestérique/isotrope du CCN-37 est planaire [27] : en effet, pour un ancrage planaire infiniment fort, il existe nécessairement un nombre non nul de défauts surfaciques dont la somme des rangs topologiques doit être égale à la caractéristique d’Euler de la sphère², soit 2. On peut donc interpréter les deux pincements de la texture de la goutte comme deux défauts de rang +1. Notons que l’ancrage étant fini, ces défauts sont purement virtuels, car le directeur peut « s’échapper dans la troisième dimension » en

1. La biréfringence est en effet beaucoup plus faible dans le CCN-37 ($\Delta n \approx 0.015$ [27]) que dans le 7CB ($\Delta n \approx 0.1$ [37]).

2. Ce résultat est formalisé mathématiquement avec le théorème de Poincaré-Hopf.

sortant du plan de la surface de la goutte. Dans la suite, nous appellerons *axe polaire* l'axe reliant ces deux défauts. Comme la phase est chirale, les lignes de champ du directeur sont des lignes torsadées joignant les deux défauts polaires. Une représentation schématique de ces lignes sur la surface de la goutte est montrée sur la droite de la figure 2.2a.

La figure 2.2b montre trois photos d'une autre goutte observée dans le même échantillon. Cette goutte diffère de la précédente par sa taille ($R \approx 11 \mu\text{m}$) et par son orientation : l'axe polaire est, cette fois, parallèle à la direction d'observation. En lumière naturelle, on observe clairement les effets de déviation de la lumière au niveau des défauts polaires au centre de la photo. De plus, on remarque que la texture est invariante par rotation autour de l'axe polaire. Entre polariseur et analyseur croisés, on observe à l'intérieur de la goutte une croix noire qui tourne dans le même sens que le polariseur et l'analyseur quand on tourne ces derniers. Cette croix respecte bien la symétrie C_2 attendue pour une telle texture : en effet, le principe de Curie implique que l'image entre polariseurs croisés doit être de symétrie $C_2 \cap C_\infty \cong C_2$, où C_∞ correspond à l'invariance par rotation autour de l'axe polaire de la texture et C_2 correspond à la symétrie du système de polariseurs.

Dans la suite, nous appellerons texture *cholestérique bipolaire torsadée* ou texture CTB (*cholesteric twisted bipolar*) la texture des gouttes cholestériques de CCN-37 similaires à celles de la figure 2.2. En présence d'un gradient thermique orthogonal aux plaques de l'échantillon, la texture des gouttes CTB reste qualitativement inchangée, mais s'oriente spontanément avec l'axe polaire parallèle ou orthogonal au gradient.

Suspension de SSY

Comme dans les mélanges de CCN-37, l'ancrage est planaire à l'interface nématique-isotrope dans les suspensions de SSY [38]. On s'attend donc à une structure bipolaire pour la texture des gouttes, avec à nouveau deux défauts +1 diamétralement opposés. Bien que les suspensions de SSY soient achirales et donnent une phase nématique plutôt que cholestérique, les lignes de champ du directeur reliant les deux défauts sont encore torsadées. Cela est dû à l'anisotropie élastique géante de ce produit : en effet, dans ce LCLC, les déformations de torsion coûtent très peu d'énergie par rapport aux déformations de flexion et en éventail (*i.e.* $K_2 \ll K_{1,3}$ [39]); torsader les lignes de champ permet alors de diminuer significativement l'énergie libre des défauts +1 et donc de la goutte. Comme la phase est achirale, on observe autant de gouttes avec une torsion positive que de gouttes avec une torsion négative.

La figure 2.3a montre trois photos d'une goutte nématique de rayon $R \approx 29 \mu\text{m}$ observée dans un échantillon d'eau + 28 % SSY d'épaisseur $d \approx 110 \mu\text{m}$, ainsi qu'une représentation schématique de la texture associée. Comme la biréfringence est élevée dans le SSY ($\Delta n \approx 0.08$ [40]), le contraste en lumière naturelle est plus marqué que dans le CCN-37. Notons aussi que le signe de la torsion dans la représentation schématique à droite de la figure 2.3a est complètement arbitraire, car celui-ci ne peut pas être déduit aisément à partir d'une observation statique de la goutte. Les mêmes remarques que précédemment s'appliquent à la figure 2.3b, où sont montrées trois photos d'une goutte de rayon $R \approx 48 \mu\text{m}$ observée dans le même échantillon, avec l'axe polaire parallèle à la direction d'observation.

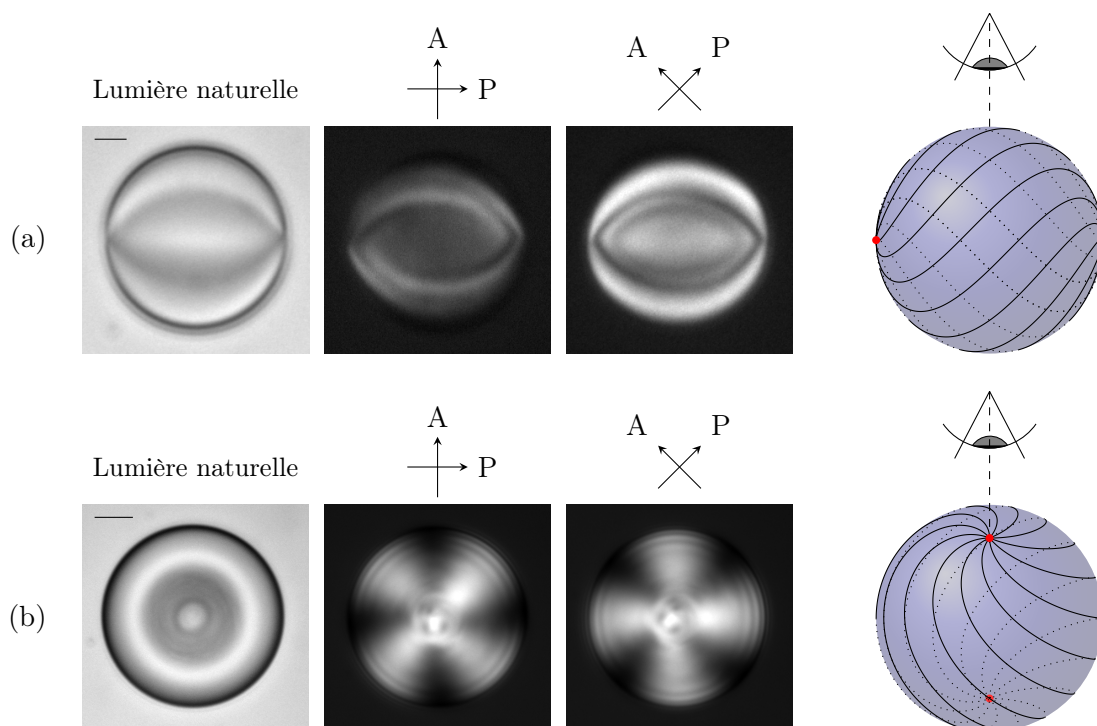


FIGURE 2.3 – (a) À gauche, trois photos d’une goutte de rayon $R \approx 29 \mu\text{m}$ observée dans un échantillon d’eau + 30 % SSY d’épaisseur $d \approx 50 \mu\text{m}$, en lumière naturelle et entre polariseur et analyseur croisés. La barre noire représente $10 \mu\text{m}$. À droite, représentation schématique du champ vectoriel du directeur de la même goutte. (b) Comme (a) avec une goutte de rayon $R \approx 48 \mu\text{m}$ orientée différemment. La barre noire représente $20 \mu\text{m}$.

Nous appellerons dans la suite texture *nématique bipolaire torsadée* ou texture NTB (*nematic twisted bipolar*) la texture des gouttes nématiques de SSY similaires à celles de la figure 2.3. Comme dans le CCN-37, la texture de chaque goutte NTB reste qualitativement inchangée en présence d’un gradient thermique et s’oriente spontanément avec l’axe polaire parallèle ou orthogonal au gradient.

2.2 Simulations numériques

Dans la partie précédente, nous avons décrit de manière approximative la texture des gouttes cholestériques et nématiques les plus fréquemment observées dans nos mélanges. Pour se faire, nous nous sommes basés sur des observations au microscope et de simples propriétés topologiques. Cette approche est assez limitée et ne permet pas de caractériser complètement la structure interne des gouttes. Pour cette raison, nous avons complété nos observations en calculant le champ vectoriel complet du directeur. Celui-ci peut être obtenu principalement par deux méthodes : tomographie par microscopie confocale couplée à un algorithme de Monte-Carlo [41], ou minimisation numérique de l’énergie libre totale

de la goutte.

La première méthode a l'avantage d'être une lecture *in situ* du champ vectoriel du directeur, mais possède un inconvénient majeur : la biréfringence Δn du cristal liquide doit être très faible afin de limiter les aberrations optiques.

La deuxième méthode, purement numérique, ne souffre pas d'une telle limitation, mais nécessite de connaître la valeur des constantes phénoménologiques intervenant dans l'énergie libre. En présence de défauts dans le volume de la goutte, l'ordre cholestérique ou nématique est frustré et l'on doit prendre en compte les variations du paramètre d'ordre en minimisant l'énergie libre totale de Landau-Ginzburg-de Gennes. En l'absence de défauts à l'intérieur de la goutte – comme nous le supposons ici –, le paramètre d'ordre peut être pris constant et il suffit de minimiser l'énergie libre totale donnée dans l'équation (1.1) basée sur l'énergie de Frank-Oseen. Deux classes de méthodes numériques ont été proposées pour minimiser l'énergie libre de Frank. La première utilise un algorithme de descente du gradient, comme l'ont fait par exemple Gil *et al.* [42]. Cette méthode, bien que très robuste, est cependant associée à une convergence linéaire lente qui peut devenir problématique sur de larges domaines 3D. La seconde méthode est celle de Newton, utilisée par Adler *et al.* [43] ou Gartland *et al.* [44]. Cet algorithme a une convergence quadratique rapide, mais présente plusieurs limitations sévères : il peut converger vers n'importe quel point stationnaire (y compris un maximum de l'énergie libre) et peut diverger proche de points où la matrice hessienne est singulière.

Dans cette partie, nous présentons une nouvelle technique de minimisation de l'énergie libre de Frank avec une convergence robuste et quadratique, permettant ainsi de surmonter les limitations de l'algorithme de descente du gradient et de la méthode de Newton. Après avoir décrit cet algorithme, nous l'appliquerons au calcul des textures de la partie précédente.

2.2.1 Algorithme d'optimisation à régions de confiance

Notre algorithme de minimisation de l'énergie libre de Frank est basé sur la méthode de Newton renormalisée introduite par Gartland *et al.* [44], avec trois différences principales : la discrétisation est effectuée sur une grille non structurée plutôt que sur une grille régulière, une méthode à régions de confiance est utilisée à la place de la méthode de Newton, et un préconditionneur algébrique multigrille est employé afin d'accélérer la convergence.

Réécriture du problème d'optimisation continu

Tout d'abord, nous rappelons que la texture à l'intérieur d'une goutte correspond au champ vectoriel unitaire du directeur \vec{n}_s qui minimise l'énergie libre totale $F[\vec{n}] = F_f[\vec{n}] + F_e[\vec{n}] + F_s[\vec{n}]$:

$$\vec{n}_s = \operatorname{argmin}_{\vec{n}, |\vec{n}|=1} F[\vec{n}], \quad (2.1)$$

L'expression de l'énergie élastique de Frank-Oseen F_f est donnée dans l'équation (1.2) et peut se réécrire sous une forme plus simple en utilisant la contrainte $\vec{n} \cdot \vec{n} = 1$:

$$F_f[\vec{n}] = \int_V \left\{ K_4 \left| \overline{\nabla} \vec{n} \right|^2 + 2K_{2q} \left(\vec{n} \cdot \overline{\nabla} \times \vec{n} \right) + K_{14} \left(\overline{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + K_{34} \left(\overline{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + K_{23} \left(\vec{n} \cdot \overline{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 \right\} \frac{dV}{2}, \quad (2.2)$$

où $K_{ij} = K_i - K_j$, $\left[\overline{\nabla} \vec{n} \right]_{ij} = n_{j,i}$ et $\left| \overline{\nabla} \vec{n} \right|^2 = n_{j,i} n_{j,i}$. Notons que dans l'approximation d'isotropie élastique $K_i = K$, seuls les deux termes en K_4 et K_{2q} dans F_f subsistent. L'expression de l'énergie électrique F_e est donnée dans l'équation (1.3). Enfin, l'expression de l'énergie de surface F_s est donnée dans l'équation (1.4). Les symétries de la phase cholestérique (ou nématique dans le cas du SSY) et isotrope permettent de déduire que le potentiel d'ancrage γ intervenant dans l'équation (1.4) s'exprime comme une fonction paire de $\vec{n} \cdot \vec{\nu}$, où $\vec{\nu}$ est la normale à l'interface :

$$\gamma(\vec{n} \cdot \vec{\nu}) = \begin{cases} W_a (\vec{n} \cdot \vec{\nu})^2 & \text{(ancrage planaire),} \\ W_a \left[\frac{(\vec{n} \cdot \vec{\nu})^2 - \cos^2 \theta_a}{\sin 2\theta_a} \right]^2 & \text{(ancrage oblique).} \end{cases} \quad (2.3)$$

Dans cette équation, θ_a est l'angle d'ancrage (avec $\theta_a \in]0, \pi/2[$ par convention) et W_a est l'énergie d'ancrage définie dans la partie 1.1.1 (avec $W_a \geq 0$).

Afin de tenir compte de la contrainte $\vec{n} \cdot \vec{n} = 1$, nous introduisons un multiplicateur de Lagrange λ ainsi que le lagrangien \mathcal{L} associé :

$$\mathcal{L}[\vec{n}, \lambda] = F[\vec{n}] + \int_V (\vec{n} \cdot \vec{n} - 1) \lambda \, dV. \quad (2.4)$$

Le problème original donné dans l'équation (2.1) peut alors être réécrit comme le problème d'optimisation suivant :

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}[\vec{n}_s, \lambda_s] &= 0, \\ \vec{n}_s &\text{ est un minimum local de } \mathcal{L} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ce problème est trop compliqué pour être résolu analytiquement en général. En conséquence, nous allons le discrétiser en utilisant la méthode des éléments finis.

Problème d'optimisation discrétisé

Soit $\{K_e, e = 0 \dots M' - 1\}$ une subdivision non dégénérée du domaine de cristal liquide V avec des cellules hexaédriques, et $\{\vec{x}_\beta, \beta = 0 \dots M - 1\}$ les sommets associés. Premièrement, nous utilisons des éléments de Lagrange de type \mathcal{Q}_1 pour approximer les fonctions \vec{n} et λ :

$$\begin{aligned} \vec{n}(\vec{x}) &= \sum_{i=0}^{3M-1} N_i \vec{\phi}_i(\vec{x}), \\ \lambda(\vec{x}) &= \sum_{\alpha=0}^{M-1} \Lambda_\alpha \psi_\alpha(\vec{x}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

où les fonctions de forme $\vec{\phi}_i$ et ψ_α sont des fonctions trilinéaires par morceaux vérifiant les relations d'orthogonalité suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{\phi}_i(\vec{x}_\beta) &= \delta_\beta^{q(i)} \vec{e}_{r(i)}, \\ \psi_\alpha(\vec{x}_\beta) &= \delta_\beta^\alpha,\end{aligned}$$

avec $q(i)$ et $r(i)$ le quotient et le reste de la division euclidienne de i par $\dim(V) = 3$, δ_j^i le delta de Kronecker, et $\{\vec{e}_r, r = 0 \dots 2\}$ une base orthonormale pour V . En utilisant les deux dernières équations, il est possible de réécrire le vecteur des valeurs nodales du directeur \mathbf{N} comme :

$$\mathbf{N} \equiv \begin{bmatrix} N_0 \\ \vdots \\ N_{3M-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{n}_0 \\ \vdots \\ \vec{n}_{M-1} \end{bmatrix}, \quad (2.7)$$

où $\vec{n}_\beta \equiv \vec{n}(\vec{x}_\beta)$.

Deuxièmement, nous approximations toute intégrale $\int_V \cdot$ (resp., $\int_S \cdot$) avec la formule de quadrature trapézoïdale associée³ $\langle \cdot \rangle_V$ (resp., $\langle \cdot \rangle_S$) :

$$\langle g \rangle_V \equiv \sum_{e=0}^{M'-1} \sum_{j=0}^7 \frac{v_e}{8} g(\vec{x}_{p_v(e,j)}), \quad (2.8a)$$

$$\langle g \rangle_S \equiv \sum_{e=0}^{M'-1} \sum_{j=0}^3 \frac{s_e}{4} g(\vec{x}_{p_s(e,j)}), \quad (2.8b)$$

où v_e est le volume de K_e , s_e l'aire de la face de K_e qui se trouve sur la surface de la goutte (par convention, $s_e = 0$ si K_e est une cellule intérieure), $p_v(e, j)$ l'indice global du j -ème sommet sur la cellule K_e et $p_s(e, j)$ l'indice global du j -ème sommet sur la face de K_e qui se trouve sur la surface de la goutte.

Notons qu'un soin tout particulier doit être apporté si l'intégrand dans les équations (2.8a) ou (2.8b) contient des gradients des fonctions de forme $\vec{\phi}_i$ et ψ_α . En effet, notre choix d'espace de fonctions de base implique que les gradients de ces fonctions sont continus uniquement par morceaux et en conséquence mal définis sur les frontières de chaque cellule. Dans ce cas, l'équation (2.8a) (resp., l'équation (2.8b)) doit être calculée cellule par cellule (resp., face par face) en remplaçant chaque valeur du gradient à un sommet par le prolongement par continuité du gradient à l'intérieur de la cellule (resp., face) considérée.

Pour finir, nous utilisons les équations (2.6) et (2.8) dans l'équation (2.4) pour trouver le lagrangien discrétisé \mathcal{L}_d :

$$\mathcal{L}_d(\mathbf{N}, \mathbf{\Lambda}) = F_d(\mathbf{N}) + \mathbf{C}(\mathbf{N})^\top \mathbf{\Lambda} \quad (2.9)$$

3. Ce choix de règle d'intégration n'est pas exact pour l'espace d'élément fini choisi et l'énergie libre considérée, mais permettra d'éliminer les degrés de liberté contraints d'une manière très simple.

où l'on a défini :

$$F_d(\mathbf{N}) = \left\langle f \left(\sum_{i=0}^{3M-1} N_i \vec{\phi}_i \right) \right\rangle_V + \left\langle \gamma \left(\sum_{i=0}^{3M-1} N_i \vec{\phi}_i \cdot \vec{\nu} \right) \right\rangle_S, \quad (2.10a)$$

$$C_\alpha(\mathbf{N}) = \left\langle \left[\sum_{i,j=0}^{3M-1} (\vec{\phi}_i \cdot \vec{\phi}_j) N_i N_j - 1 \right] \psi_\alpha \right\rangle_V. \quad (2.10b)$$

Dans cette équation, la fonction $f(\vec{n})$ correspond à l'intégrand de $F_f[\vec{n}] + F_e[\vec{n}]$ et \mathbf{C} peut être interprété comme le vecteur contenant les M contraintes nodales $\vec{n}_\beta \cdot \vec{n}_\beta = 1$.

Nous utiliserons la notation suivante pour la matrice hessienne du lagrangien, le gradient du vecteur des contraintes et le gradient de l'énergie libre :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{N}, \boldsymbol{\Lambda}) &= \nabla_{\mathbf{N}\mathbf{N}} \mathcal{L}_d(\mathbf{N}, \boldsymbol{\Lambda}), \\ \mathbf{B}(\mathbf{N}) &= \nabla_{\mathbf{N}} \mathbf{C}(\mathbf{N}), \\ \mathbf{G}(\mathbf{N}) &= \nabla_{\mathbf{N}} F_d(\mathbf{N}). \end{aligned}$$

En remplaçant \mathcal{L} par \mathcal{L}_d dans l'équation (2.5) et en utilisant la propriété (3.1.1) du livre de référence de Bertsekas [45], nous obtenons finalement le problème discrétisé d'optimisation suivant :

$$\mathbf{G}(\bar{\mathbf{N}}) + \mathbf{B}(\bar{\mathbf{N}}) \bar{\boldsymbol{\Lambda}} = 0, \quad (2.11a)$$

$$\mathbf{C}(\bar{\mathbf{N}}) = 0, \quad (2.11b)$$

$$\forall \delta \mathbf{N} \in H(\bar{\mathbf{N}}), \quad \delta \mathbf{N}^\top [\mathbf{A}(\bar{\mathbf{N}}, \bar{\boldsymbol{\Lambda}})] \delta \mathbf{N} \geq 0, \quad (2.11c)$$

où $\bar{\mathbf{N}}$ (resp., $\bar{\boldsymbol{\Lambda}}$) est le vecteur solution des valeurs nodales du directeur (resp., multiplicateur de Lagrange) et $H(\bar{\mathbf{N}})$ est le sous-espace des variations vérifiant les contraintes à l'ordre 1 :

$$H(\bar{\mathbf{N}}) = \{ \delta \mathbf{N} \mid \delta \mathbf{N}^\top \mathbf{B}(\bar{\mathbf{N}}) = \mathbf{0} \}.$$

L'équation (2.11a) correspond à la condition d'optimalité à l'ordre 1 et l'équation (2.11b) impose les contraintes nodales $\vec{n}_\beta \cdot \vec{n}_\beta = 1$. Enfin, l'équation (2.11c) prescrit que la courbure de \mathcal{L}_d doit être positive, c'est-à-dire que $\bar{\mathbf{N}}$ correspond à un minimum.

Méthode itérative de résolution

Afin de résoudre le problème d'optimisation donné dans l'équation (2.11), nous utilisons une procédure itérative. Soit $\mathbf{N}_{(k)}$ la solution obtenue à la k -ième itération. Nous supposons sans perte de généralité que la solution respecte les contraintes $\mathbf{C}(\mathbf{N}_{(k)}) = 0$. En effet, cette condition peut être imposée très facilement en utilisant l'équation (2.7) et la transformation $\vec{n}_\beta \rightarrow \vec{n}_\beta / |\vec{n}_\beta|$.

De manière similaire à Gartland *et al.* [44], nous calculons une approximation du multiplicateur de Lagrange en résolvant le problème suivant :

$$\boldsymbol{\Lambda}_{(k)} = \underset{\boldsymbol{\Lambda}}{\operatorname{argmin}} \left\| \mathbf{G}_{(k)} + \mathbf{B}_{(k)} \boldsymbol{\Lambda} \right\|^2,$$

où $\mathbf{G}_{(k)} \equiv \mathbf{G}(\mathbf{N}_{(k)})$ et $\mathbf{B}_{(k)} \equiv \mathbf{B}(\mathbf{N}_{(k)})$. Cette dernière équation peut être interprétée comme la solution des moindres carrés de la condition d'optimalité à l'ordre 1 donnée dans l'équation (2.11a). Après calcul, nous trouvons que l'expression de cette solution est donnée par :

$$\boldsymbol{\Lambda}_{(k)} = - \left[\mathbf{B}_{(k)}^\top \mathbf{B}_{(k)} \right]^{-1} \mathbf{B}_{(k)} \mathbf{G}_{(k)}. \quad (2.12)$$

Afin de calculer le multiplicateur de Lagrange $\boldsymbol{\Lambda}_{(k)}$, nous avons donc besoin des expressions de $\mathbf{B}_{(k)}$, $\left[\mathbf{B}_{(k)}^\top \mathbf{B}_{(k)} \right]^{-1}$ et $\mathbf{G}_{(k)}$. L'expression complète de la matrice $\mathbf{B}_{(k)}$, de dimension $3M \times M$, peut facilement être calculée en dérivant l'équation (2.10b) :

$$\mathbf{B}_{(k)} = \begin{bmatrix} V_0 \vec{n}_0 & & \\ & \ddots & \\ & & V_{M-1} \vec{n}_{M-1} \end{bmatrix}, \quad (2.13)$$

où $V_\beta = \sum_{e=0}^{M'-1} \sum_{j=0}^7 v_e \delta_\beta^{p_v(e,j)}$ correspond au volume de toutes les cellules contenant le sommet \vec{x}_β , et les \vec{n}_β correspondent aux valeurs nodales du directeur associé à $\mathbf{N}_{(k)}$. La simplicité de l'expression de $\mathbf{B}_{(k)}$ permet d'inverser directement la matrice $\mathbf{B}_{(k)}^\top \mathbf{B}_{(k)}$:

$$\left[\mathbf{B}_{(k)}^\top \mathbf{B}_{(k)} \right]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/V_0^2 & & \\ & \ddots & \\ & & 1/V_{M-1}^2 \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

où nous avons utilisé la condition de normalisation $|\vec{n}_\beta| = 1$. Enfin, l'expression de $\mathbf{G}_{(k)}$ peut être obtenue en dérivant l'équation (2.10a) :

$$\begin{aligned} [\mathbf{G}_{(k)}]_i &= \left\langle K_4 \left(\bar{\nabla} \vec{\phi}_i \right) : \left(\bar{\nabla} \vec{n} \right) \right\rangle_V + \left\langle K_{14} \left(\bar{\nabla} \cdot \vec{\phi}_i \right) \left(\bar{\nabla} \cdot \vec{n} \right) \right\rangle_V \\ &+ \left\langle \left[K_{2q} + K_{23} \left(\vec{n} \cdot \bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \right] \left(\vec{n} \cdot \bar{\nabla} \times \vec{\phi}_i + \vec{\phi}_i \cdot \bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \right\rangle_V \\ &+ \left\langle K_{34} \left(\bar{\nabla} \times \vec{\phi}_i \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \right\rangle_V - \left\langle \epsilon_0 \epsilon_a \left(\vec{E} \cdot \vec{\phi}_i \right) \left(\vec{E} \cdot \vec{n} \right) \right\rangle_V \\ &+ \left\langle \gamma' \left(\vec{n} \cdot \vec{\nu} \right) \vec{\phi}_i \cdot \vec{\nu} \right\rangle_S, \end{aligned} \quad (2.15)$$

où \vec{n} est la fonction d'interpolation associée à $\mathbf{N}_{(k)}$.

Nous souhaitons maintenant trouver un déplacement $\delta \mathbf{N}$ qui améliore la solution actuelle $\mathbf{N}_{(k)}$, c'est-à-dire qui permet de réduire l'énergie libre tout en continuant à respecter les contraintes :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{N}_{(k)} + \delta \mathbf{N}) &= \mathbf{0} \\ F_d(\mathbf{N}_{(k)} + \delta \mathbf{N}) &\leq F_d(\mathbf{N}_{(k)}), \end{aligned}$$

On supposera $\delta \mathbf{N}$ suffisamment petit pour que les deux dernières conditions soient vérifiées seulement à l'ordre 1 en $\delta \mathbf{N}$:

$$\delta \mathbf{N}^\top \mathbf{B}_{(k)} = \mathbf{0}, \quad (2.16a)$$

$$\delta \mathbf{N}^\top \mathbf{G}_{(k)} \leq 0. \quad (2.16b)$$

un préconditionneur algébrique multigrille⁴(AMG, *algebraic multigrid*) basé sur l'implémentation de Trilinos ML [47]. L'algorithme TCG nous permet de trouver une direction qui satisfait la condition de descente dans l'équation (2.16b) et possède deux propriétés intéressantes : loin du minimum (resp., près du minimum), $\delta\mathbf{N}$ correspond à la direction de Cauchy (resp., la direction de Newton). La première propriété assure que la convergence est robuste, même en partant loin du minimum, tandis que la deuxième propriété assure une convergence quadratique vers le minimum $\bar{\mathbf{N}}$.

L'algorithme TCG requiert les valeurs du gradient réduit $\mathbf{G}_{\perp(k)}$ et de la matrice hessienne réduite $\mathbf{A}_{\perp(k)}$, qui peuvent être assemblées à partir de $\mathbf{Z}_{(k)}$, $\mathbf{G}_{(k)}$ et $\mathbf{A}_{(k)}$. Les expressions de $\mathbf{G}_{(k)}$ et $\mathbf{Z}_{(k)}$ ont déjà été données dans les équations (2.15) et (2.17). L'expression de $\mathbf{A}_{(k)}$ peut être obtenue en dérivant deux fois le lagrangien \mathcal{L}_d :

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{A}_{(k)}]_{ij} = & \left\langle K_4 \left(\bar{\nabla} \vec{\phi}_i \right) : \left(\bar{\nabla} \vec{\phi}_j \right) \right\rangle_V + \left\langle K_{14} \left(\bar{\nabla} \cdot \vec{\phi}_i \right) \left(\bar{\nabla} \cdot \vec{\phi}_j \right) \right\rangle_V \\
 & + \left\langle \left[K_{2q} + K_{23} \left(\vec{n} \cdot \bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \right] \left(\vec{\phi}_j \cdot \bar{\nabla} \times \vec{\phi}_i + \vec{\phi}_i \cdot \bar{\nabla} \times \vec{\phi}_j \right) \right\rangle_V \\
 & + \left\langle K_{23} \left(\vec{n} \cdot \bar{\nabla} \times \vec{\phi}_i + \vec{\phi}_i \cdot \bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \left(\vec{n} \cdot \bar{\nabla} \times \vec{\phi}_j + \vec{\phi}_j \cdot \bar{\nabla} \times \vec{n} \right) \right\rangle_V \quad (2.20) \\
 & + \left\langle K_{34} \left(\bar{\nabla} \times \vec{\phi}_i \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \times \vec{\phi}_j \right) \right\rangle_V - \left\langle \epsilon_0 \epsilon_a \left(\vec{E} \cdot \vec{\phi}_i \right) \left(\vec{E} \cdot \vec{\phi}_j \right) \right\rangle_V \\
 & + \left\langle \gamma''(\vec{n} \cdot \vec{\nu}) \left(\vec{\phi}_i \cdot \vec{\nu} \right) \left(\vec{\phi}_j \cdot \vec{\nu} \right) \right\rangle_S + \left\langle \lambda \vec{\phi}_i \cdot \vec{\phi}_j \right\rangle_V,
 \end{aligned}$$

où λ est la fonction d'interpolation associée à $\mathbf{\Lambda}_{(k)}$.

Notons que l'algorithme TCG requiert deux hypothèses fondamentales : la matrice hessienne doit être symétrique (mais pas nécessairement positive et définie), et le préconditionneur doit être symétrique positif défini (SPD). Bien que la première hypothèse soit toujours vérifiée, nous avons remarqué empiriquement que loin du minimum, le préconditionneur AMG n'est pas nécessairement SPD, ce qui est souvent associé à une convergence artificielle en une étape seulement. Pour cette raison, nous recalculons la direction de descente avec l'algorithme TCG non préconditionné chaque fois que l'algorithme TCG préconditionné converge en une étape. Avec ce critère empirique, la solution calculée vérifie toujours la condition de descente donnée dans l'équation (2.16b) et l'inégalité $m_k(\delta\mathbf{N}_{\perp}) < m_k(\mathbf{0})$.

Une fois que la direction de descente $\delta\mathbf{N}$ a été calculée avec l'algorithme TCG, il faut vérifier *a posteriori* la validité du modèle quadratique m_k . En premier lieu, nous calculons le nouveau vecteur solution $\mathcal{P}(\mathbf{N}_{(k)} + \delta\mathbf{N})$, où \mathcal{P} représente l'opération de normalisation des valeurs nodales du directeur $\vec{n}_{\beta} \rightarrow \vec{n}_{\beta}/|\vec{n}_{\beta}|$. En deuxième lieu, nous calculons l'indice de confiance ρ_k , défini comme le rapport entre les réductions réelle et prédite d'énergie :

$$\rho_k = \frac{F_d[\mathcal{P}(\mathbf{N}_{(k)} + \delta\mathbf{N})] - F_d(\mathbf{N}_{(k)})}{m_k(\delta\mathbf{N}_{\perp}) - m_k(\mathbf{0})} \quad (2.21)$$

4. L'utilisation d'un tel préconditionneur permet d'obtenir une rapide convergence en $\mathcal{O}(M)$, essentielle sur les grilles très raffinées.

Enfin, nous appliquons la règle de mise à jour suivante :

$$\mathbf{N}_{(k+1)} = \begin{cases} \mathcal{P}(\mathbf{N}_{(k)} + \delta\mathbf{N}) & \text{si } \rho_k > 0 \\ \mathbf{N}_{(k)} & \text{si } \rho_k \leq 0 \end{cases}, \quad (2.22a)$$

$$\Delta_{k+1} = \begin{cases} \gamma_2 \Delta_k & \text{si } \rho_k > \eta_2 \\ \Delta_k & \text{si } \rho_k \in]\eta_1, \eta_2] \\ \gamma_1 \Delta_k & \text{si } \rho_k \leq \eta_1 \end{cases}, \quad (2.22b)$$

avec $0 < \eta_1 \leq \eta_2 < 1$ et $0 < \gamma_1 < 1 < \gamma_2$. L'équation (2.22a) implique que l'on accepte une mise à jour de la solution seulement si l'énergie a réellement diminué, et l'équation (2.22b) permet de mettre à jour dynamiquement le rayon de confiance Δ_k . En particulier, le rayon de confiance est systématiquement réduit si l'indice de confiance est trop faible (auquel cas le modèle quadratique n'est pas fiable).

Nous pouvons maintenant donner une description formelle de notre algorithme :

1. **Initialisation :** Choisir $\mathbf{N}_{(0)}$ vérifiant $\mathbf{C}(\mathbf{N}_{(0)}) = 0$, ainsi que les paramètres Δ_0 , $\eta_{1,2}$ et $\gamma_{1,2}$. Initialiser $k = 0$.
2. **Assemblage :**
 - Calculer $\mathbf{B}_{(k)}$, $[\mathbf{B}_{(k)}^\top \mathbf{B}_{(k)}]^{-1}$ et $\mathbf{G}_{(k)}$ avec les équations (2.13), (2.14) et (2.15).
 - Calculer le multiplicateur de Lagrange $\Lambda_{(k)}$ avec l'équation (2.12).
 - Calculer la matrice hessienne $\mathbf{A}_{(k)}$ avec l'équation (2.20).
 - Calculer la matrice $\mathbf{Z}_{(k)}$ avec l'équation (2.17).
 - Calculer le gradient réduit $\mathbf{G}_{\perp(k)}$ et la matrice hessienne réduite $\mathbf{A}_{\perp(k)}$ avec les équations (2.18b) et (2.18c).
3. **Résolution :**
 - Trouver le vecteur $\delta\mathbf{N}_{\perp}$ qui résout approximativement l'équation (2.19) avec l'algorithme TCG préconditionné.
 - Si l'algorithme TCG a convergé en une seule étape, relancer l'algorithme TCG sans préconditionneur.
 - Calculer l'incrément de la solution : $\delta\mathbf{N} = \mathbf{Z}_{(k)} \delta\mathbf{N}_{\perp}$.
4. **Mise à jour :**
 - Calculer $\mathcal{P}(\mathbf{N}_{(k)} + \delta\mathbf{N})$ et ρ_k avec l'équation (2.21).
 - Calculer $\mathbf{N}_{(k+1)}$ et Δ_{k+1} avec les équations (2.22a) et (2.22b).
 - Si $\rho_k > 0$ et $|F_d(\mathbf{N}_{(k+1)}) - F_d(\mathbf{N}_{(k)})| < 10^{-16}$, s'arrêter, sinon incrémenter $k \rightarrow k + 1$ et aller à l'étape 2.

Dans cet algorithme, le critère d'arrêt est basé sur la variation d'énergie entre deux itérations successives, mais un critère d'arrêt basé sur le résiduel (*i.e.* la norme de la condition d'optimalité à l'ordre 1 donnée dans l'équation (2.11a)) est aussi valide. D'un point de vue pratique, notre algorithme a été implémenté en C++, et la librairie d'éléments finis deal.II [48] a été utilisée afin d'assembler les matrices et les vecteurs. Précisons aussi que la phase d'assemblage a été entièrement parallélisée sur un modèle de type « mémoire partagée ».

	K_2/K_1	K_3/K_1	K_4/K_1	l_a (μm)	θ_a ($^\circ$)	q (rad/ μm)	Références
7CB + 0.6 % R811	0.55	0.91	0.77	2.7	53	0.46	[49], [37]
CCN-37 + 5.9 % CC	0.88	1.4	0.94	0.82	90	0.21	[27], [35]
eau + 28 % SSY	0.15	1.33	0.58	–	90	0	[39]

TABLE 2.1 – Valeurs des constantes physiques principales à la température de transition.

c	M_c	d_c
1	79	1.2248
2	517	0.6124
3	3817	0.3062
4	29521	0.1531
5	232609	0.0765
6	1847617	0.0383

TABLE 2.2 – Caractéristiques de la grille sphérique. c correspond au nombre de cycles de raffinement, M_c est le nombre associé de sommets et d_c est le diamètre maximal d’une cellule renormalisé par le rayon de la goutte.

2.2.2 Méthode numérique

À l’aide de l’algorithme décrit précédemment, nous avons calculé les textures des gouttes de la partie 2.1.2 en fixant dans le code les valeurs des constantes phénoménologiques de chaque produit à la température de transition. Afin de toujours travailler avec des énergies proches de l’unité, l’expression de $F[\vec{n}]$ dans notre code est adimensionnée par l’énergie typique $F_0 = K_1 R$, où R est le rayon de la goutte étudiée. Ainsi, seules sont nécessaires les valeurs des constantes élastiques adimensionnées K_i/K_1 , la torsion naturelle q , l’angle d’ancrage θ_a et la longueur de pénétration d’ancrage $l_a = K_1/W_a$. Ces valeurs ont été mesurées par plusieurs auteurs et sont données dans le tableau 2.1 avec les références associées.

Notons que dans ce tableau, la valeur de K_4 ne correspond pas à une mesure expérimentale, mais à une estimation théorique basée sur la relation $K_4 = (K_1 + K_2)/2$ démontrée par Nehring et Saupe [50] avec une approche moléculaire « à la Cauchy ». Notons aussi que la valeur de l_a dans le CCN-37 est particulièrement difficile à mesurer, car la méthode classique de mesure proposée par Faetti [37] et Yokoyama [51] ne peut s’appliquer. En effet, les anisotropies électrique et magnétique du CCN-37 sont négatives, ce qui rend impossible la déstabilisation du directeur hors du plan de l’interface nématique/isotrope par application d’un champ électrique ou magnétique. Ceci est évident lorsque le champ est normal à l’interface, tandis qu’un champ dans le plan de l’interface ne causera qu’une déformation de torsion⁵ sans changer l’orientation du directeur par rapport à la normale à l’interface. Pour cette raison, nous avons mesuré nous-mêmes la valeur de l_a dans le CCN-37 à l’aide de mesures optiques dans des gouttes orientées par un champ électrique. Cette expérience est présentée en détail dans l’annexe 2.A. Enfin, la valeur de l_a dans les

5. En effet, $K_2 < K_{1,3}$ dans le CCN-37

suspensions de SSY n'a jamais été mesurée. En conséquence, nous laisserons ce paramètre libre et étudierons la dépendance de la texture avec R/l_a .

La goutte est partitionnée avec la grille sphérique par défaut de la librairie Deal.II, dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau 2.2. Nous adimensionnons dans le code toutes les longueurs par le rayon de la goutte, de telle sorte que nous travaillons toujours sur la sphère unité. Afin d'accélérer la convergence, nous utilisons un algorithme d'itérations chaînées : pour chaque cycle de raffinement, la minimisation est suivie par une étape de raffinement de la grille, et la solution calculée sur l'ancienne grille est utilisée comme point de départ de minimisation sur la nouvelle grille. À cause de limitations de mémoire vive, cet algorithme est stoppé une fois que la minimisation sur le 6^e cycle de raffinement est terminée.

2.2.3 Résultats

Gouttes CB dans le mélange de 7CB

En premier lieu, nous avons calculé la texture d'une goutte CB de 7CB + 0.6 % R811 de rayon $R = 14 \mu\text{m}$. La figure 2.4 montre trois plans de coupe du champ vectoriel du directeur ainsi qu'une représentation en couleur de l'énergie de surface adimensionnée $\tilde{\gamma} \equiv \gamma/W_a$. Notons que dans chaque plan de coupe, les molécules inclinées sont représentées par des clous dont la longueur est proportionnelle à la projection du directeur dans le plan du dessin, la pointe des clous étant toujours orientée vers le lecteur. On observe tout d'abord que le champ vectoriel du directeur possède une structure complexe proche de la surface. Cette structure est principalement liée au potentiel d'ancrage imposant un angle oblique entre le directeur et la normale à la surface. Notons que l'ancrage est frustré puisque γ n'est pas nul partout sur la surface de la goutte, comme le montre la représentation en couleur de la figure 2.4. En particulier, nous observons l'existence d'une boucle de disinclinaison de surface formant deux « S »⁶ en $x = \pm R$ ainsi que deux défauts ponctuels⁷ en $z = \pm R$, étirés parallèlement à la boucle à cause de la forte torsion à l'intérieur de la goutte. Au cœur de la boucle de disinclinaison, le directeur est planaire sur la surface de la goutte, tandis qu'au cœur des défauts ponctuels, le directeur est homéotrope. Soulignons que tous les défauts de surface dont nous parlons ici sont virtuels, ce qui signifie que leur cœur singulier est à l'extérieur de la goutte, dans le liquide isotrope. Pour cette raison, ces défauts ponctuels (resp., lignes de disinclinaisons) correspondent à des régions en forme de disque (resp., ruban) sur la surface, où les conditions d'ancrage ne sont pas satisfaites et le potentiel d'ancrage est très élevé. Malgré la complexité du champ vectoriel du directeur sur la surface, la structure interne est plus simple et correspond à une hélice peu déformée dont la périodicité semble correspondre à celle de l'hélice d'équilibre ($qR \approx 2\pi$, à savoir deux révolutions du directeur le long de l'axe x).

Afin de confirmer que l'hélice interne des gouttes CB correspond à l'hélice cholestérique d'équilibre quelle que soit la taille de la goutte, nous avons calculé les textures de gouttes CB pour des rayons allant de 7 à 15 μm . Notons qu'en dessous de 7 μm , les gouttes CB ne sont plus stables et adoptent une nouvelle structure possédant un axe d'invariance par

6. Seul le « S » en $x = R$ est visible sur la figure 2.4.

7. Seul le défaut en $z = R$ est visible sur la figure 2.4.

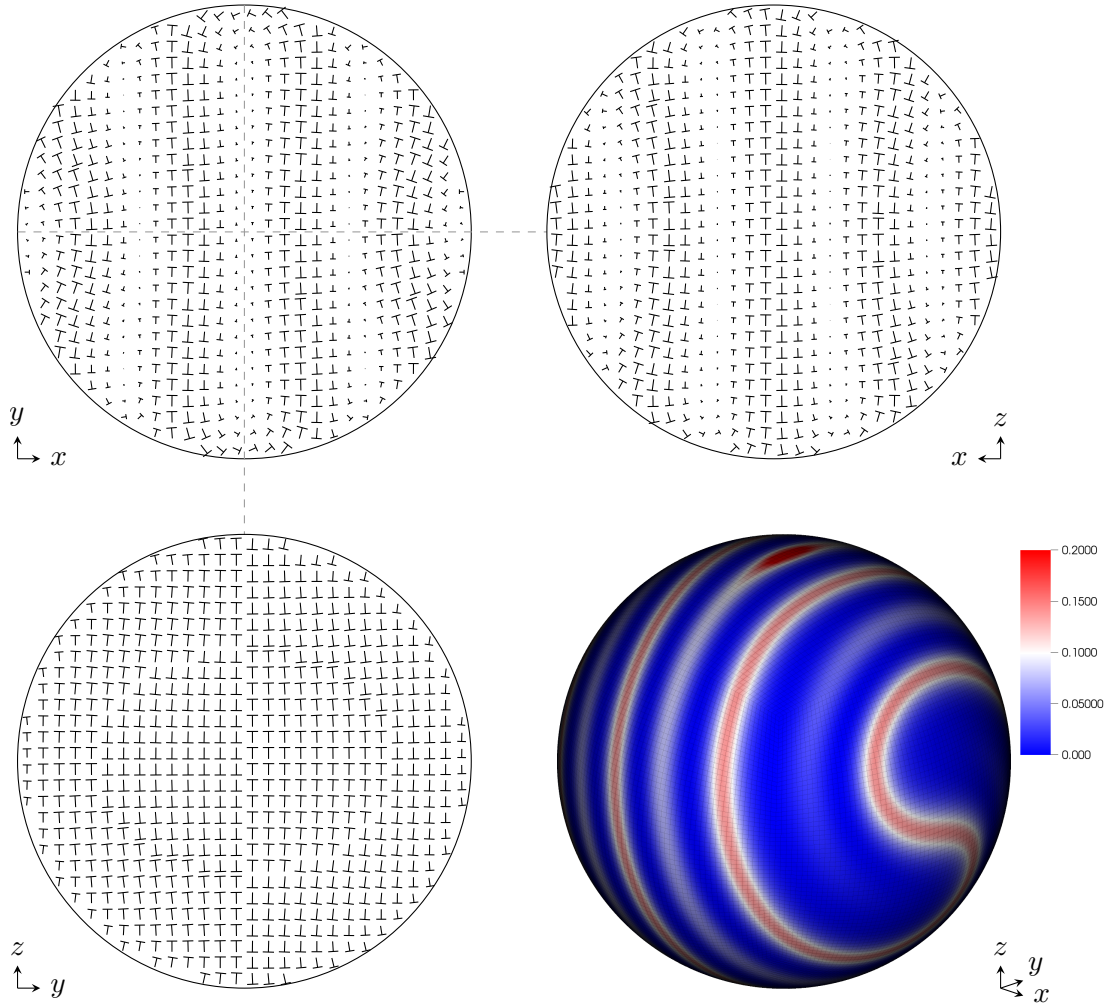


FIGURE 2.4 – Trois plans de coupes du champ vectoriel du directeur et représentation en couleur de l'énergie de surface adimensionnée $\tilde{\gamma}$ dans une goutte CB de rayon $R = 14 \mu\text{m}$ obtenue dans le mélange de 7CB de la partie précédente. Notons que le domaine de définition de l'échelle de couleur est plus petit que le domaine de définition de $\tilde{\gamma}$. En particulier, le directeur est parfaitement homéotrope en $z = \pm R$ ($\tilde{\gamma} \approx 0.39$).

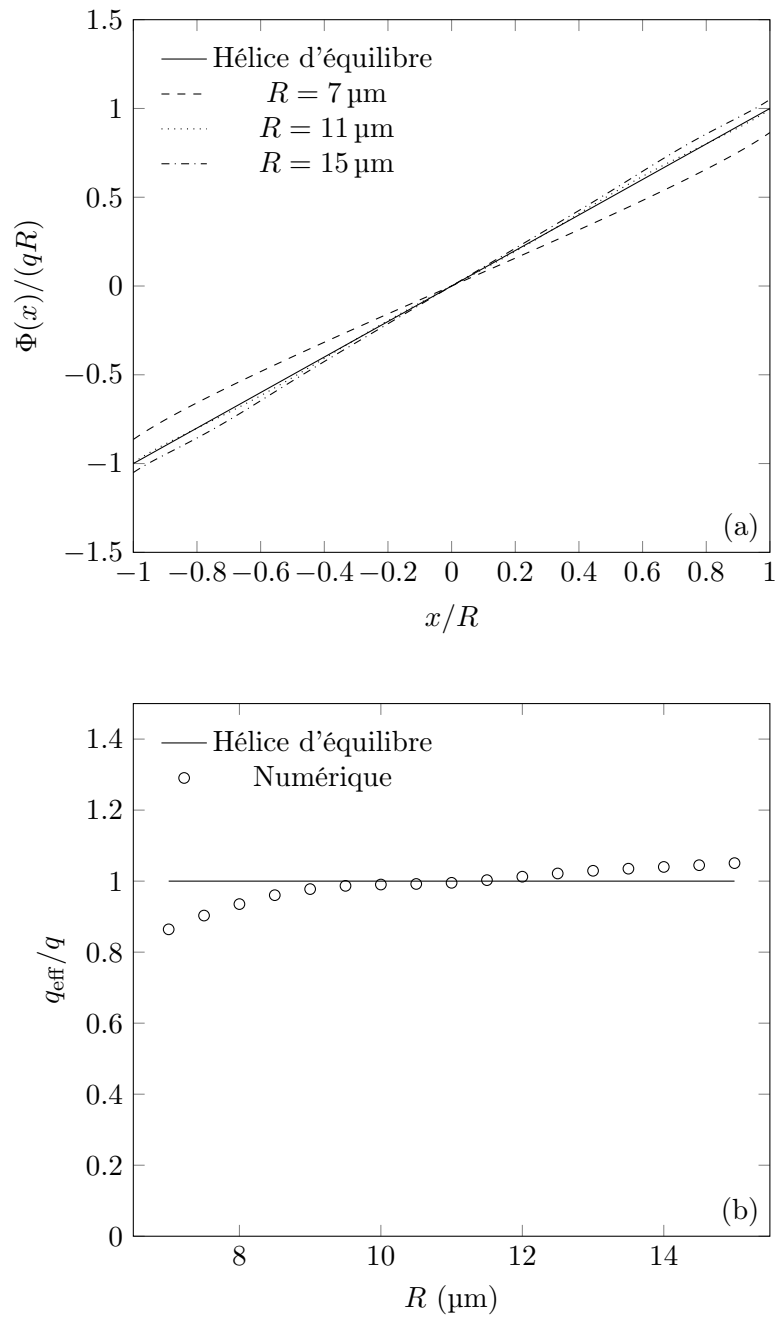


FIGURE 2.5 – (a) Angle de torsion Φ renormalisée par l'angle de torsion typique qR en fonction de x/R , calculé dans des gouttes CB de 7CB. (b) Torsion effective renormalisée q_{eff}/q en fonction du rayon R de la goutte CB.

rotation⁸, tandis qu’au-dessus de $15\ \mu\text{m}$, notre grille est trop grossière pour obtenir des résultats fiables, même sur le sixième cycle de raffinement. En effet, lorsque $R \geq 15\ \mu\text{m}$, l’erreur relative ϵ sur l’énergie libre de la goutte, définie comme :

$$\epsilon = \left| \frac{F^{(6)} - F^{(5)}}{F^{(6)}} \right|,$$

est systématiquement supérieure à 16 %, contrairement aux gouttes de rayons inférieurs. Dans cette équation, $F^{(k)}$ correspond à l’énergie libre calculée sur le k -ième cycle de raffinement. Cette formule peut être interprétée comme une borne supérieure pour l’erreur réelle si la convergence est au moins linéaire, ce qui est toujours le cas dans nos simulations.

Afin de simplifier la représentation du champ vectoriel du directeur, nous utilisons la paramétrisation suivante le long de l’axe hélicoïdal x :

$$\vec{n}(x, 0, 0) = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \Phi(x) \\ \sin \Phi(x) \end{pmatrix},$$

Notons que $n_x = 0$ le long de cet axe, car tout plan passant par l’axe x est plan d’antisymétrie de la texture. Nous avons tracé sur la figure 2.5a trois profils $\Phi(x)$ obtenus dans trois gouttes de rayon $R = 7, 11$ et $15\ \mu\text{m}$. Ces profils sont renormalisés par l’angle de torsion typique qR et tracés en fonction de l’abscisse curviligne adimensionnée x/R , de telle sorte que le profil associé à l’hélice cholestérique d’équilibre correspond à une droite de pente 1 passant par l’origine. On observe que les trois profils sont proches de celui de l’hélice d’équilibre. Afin de confirmer cette observation de manière systématique, nous avons tracé sur la figure 2.5b la torsion effective $q_{\text{eff}} = (\Phi(R) - \Phi(0))/R$ adimensionnée par q en fonction du rayon R de la goutte. On observe que la torsion effective q_{eff} est toujours égale, à 10 % près, à la torsion de l’hélice d’équilibre q , ce qui confirme nos observations expérimentales ainsi que celles de Yoshioka *et al.* [25].

Gouttes CTB dans le mélange de CCN-37

Dans un deuxième temps, nous avons calculé la texture d’une goutte CTB de CCN-37 + 5.9% CC de rayon $R = 19\ \mu\text{m}$. La figure 2.6 montre trois plans de coupe du champ vectoriel du directeur ainsi que 12 lignes intégrales de surface calculées numériquement à partir de la projection du directeur sur la surface. Contrairement aux gouttes CB, l’ancrage est ici très peu frustré et le directeur est planaire sur la quasi-totalité de la surface. Proche des deux défauts polaires, le directeur transite vers une orientation homéotrope. Ces défauts sont représentés sur la figure 2.6 par des taches rouges dont le diamètre correspond à la largeur à mi-hauteur du potentiel d’ancrage γ^9 , soit typiquement $3l_a/2 \approx 1.5\ \mu\text{m}$. Par

8. Plus précisément, cette structure correspond à un cylindre de double torsion. La transition entre la texture CB et cette structure a été étudiée expérimentalement et théoriquement par Yoshioka *et al.* [52] et numériquement par nous [35]. Nous nous intéresserons ici seulement aux gouttes CB et ignorerons le rôle de cette transition.

9. $\gamma/W_a = 1$ au cœur des défauts et $\gamma/W_a = 0$ sur l’équateur, donc la largeur à mi-hauteur peut être trouvée en résolvant l’équation $\gamma/W_a = 0.5$

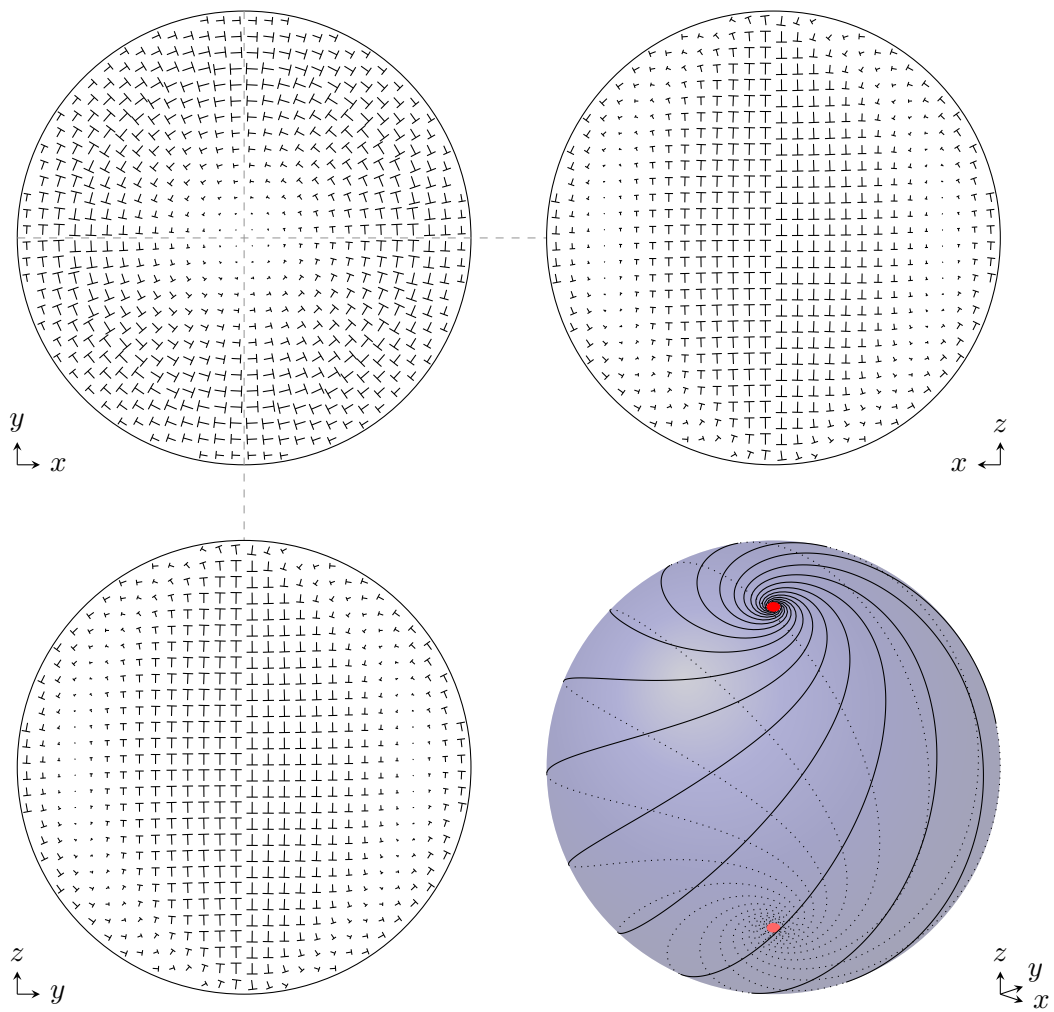


FIGURE 2.6 – Trois plans de coupes du champ vectoriel du directeur et lignes de champs de surface dans une goutte CTB de rayon $R = 19 \mu\text{m}$ obtenue dans le mélange de CCN-37 de la partie précédente. Les taches rouges représentent les défauts polaires.

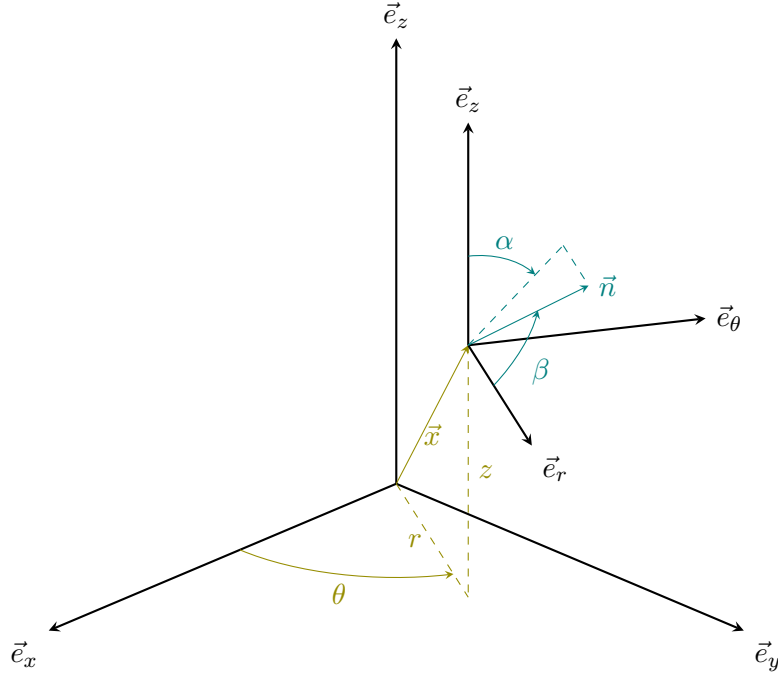


FIGURE 2.7 – Conventions d’angles et de coordonnées pour le champ vectoriel du directeur à l’intérieur d’une goutte dont la texture est invariante par rotation autour de \vec{e}_z . La position est paramétrée par les coordonnées polaires (r, θ, z) . Le champ vectoriel du directeur est paramétrée par les angles d’Euler (α, β) définis dans le référentiel local $(\vec{e}_\theta, \vec{e}_z, \vec{e}_r)$. Notons que sur ce schéma, α est négatif et β est positif.

ailleurs, les plans de coupe du champ vectoriel du directeur montrent bien que la texture est invariante par rotation autour de l’axe polaire, en cohérence avec les observations de la partie précédente lorsque l’axe polaire est aligné avec la direction d’observation.

Du fait de cette invariance par rotation, le champ vectoriel du directeur peut être représenté plus simplement en introduisant les angles d’Euler dans le référentiel polaire local $(\vec{e}_\theta, \vec{e}_z, \vec{e}_r)$ (cf. figure 2.7). Comme \vec{e}_z est aligné avec l’axe de révolution de la goutte, α et β ne dépendent pas de l’angle polaire θ et le champ vectoriel du directeur s’écrit :

$$\begin{aligned} \vec{n}(r, z) = & \cos \beta(r, z) \vec{e}_r \\ & - \sin \beta(r, z) \sin \alpha(r, z) \vec{e}_\theta \\ & + \sin \beta(r, z) \cos \alpha(r, z) \vec{e}_z \end{aligned} \quad (2.23)$$

La figure 2.8 montre les angles α et β associés à la même goutte que dans la figure 2.6, tracés en fonction de r/R pour différents z/R . On observe que dans le plan équatorial ($z = 0$), le directeur est contenu dans le plan formé par \vec{e}_θ et \vec{e}_z ($\beta = \pi/2$) mais sort de ce plan dès que $z \neq 0$ afin de respecter l’ancrage planaire sur la surface de la goutte. De plus, le directeur forme une hélice de torsion positive le long de chaque axe radial (l’angle de torsion α croît en fonction de r), comme attendu puisque $q > 0$ dans ce mélange.

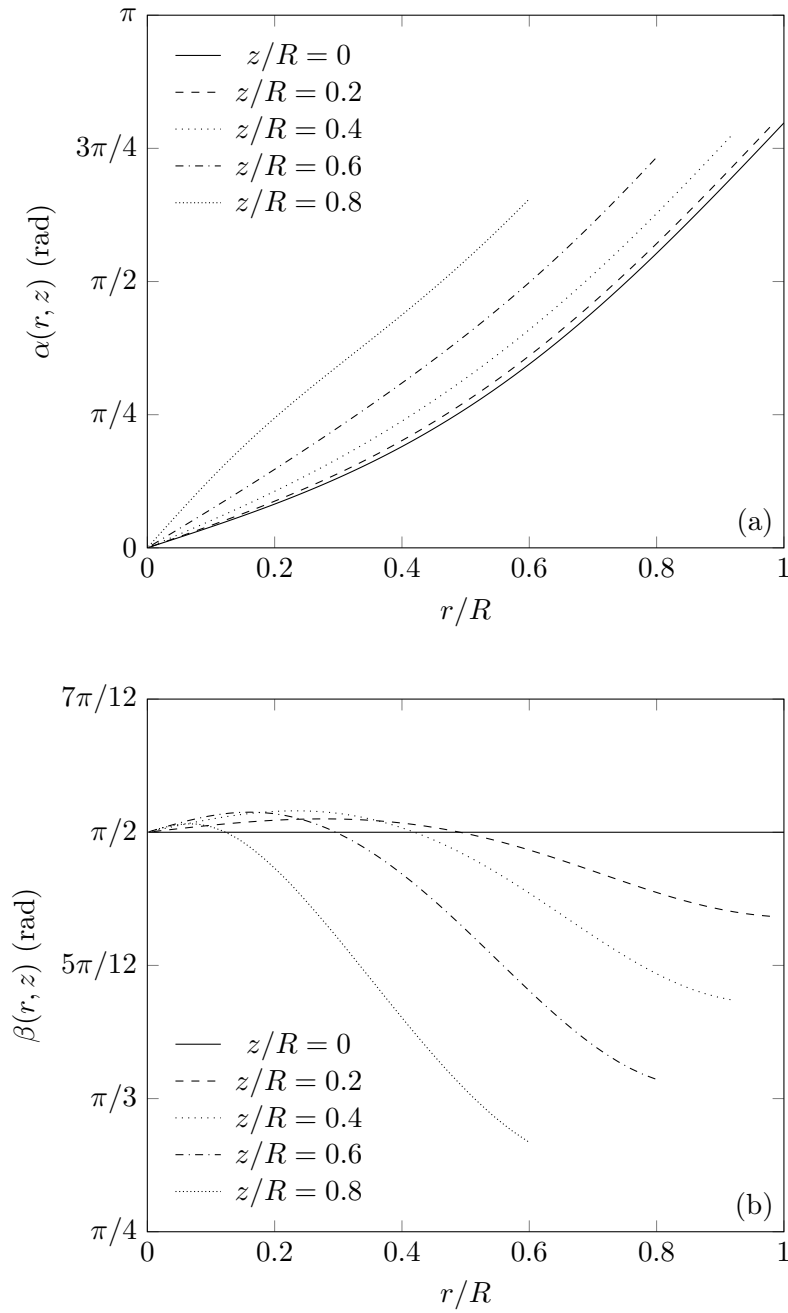


FIGURE 2.8 – Angles d'Euler α (a) et β (b) en fonction de r/R pour différentes valeurs de z/R . Le champ vectoriel du directeur correspond à celui de la figure 2.6.

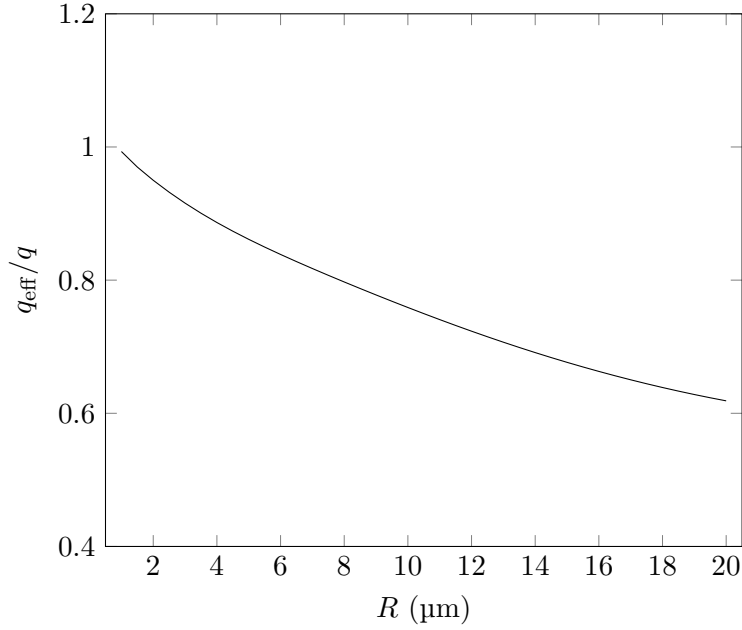


FIGURE 2.9 – Torsion effective renormalisée en fonction de R dans les gouttes CTB de CCN-37.

Afin de caractériser cette hélice en fonction de la taille de la goutte, nous avons calculé la torsion effective $q_{\text{eff}} \equiv (\alpha(R, 0) - \alpha(0, 0))/R$ pour des gouttes de rayon R allant de 1 à 20 μm . La figure 2.9 montre la torsion effective renormalisée q_{eff}/q en fonction de R . Contrairement aux gouttes CB de 7CB, la torsion effective est assez différente de la torsion d'équilibre q , en particulier pour les grosses gouttes où $q_{\text{eff}} < q$. Cela n'est pas très étonnant, car dans les gouttes CTB, le champ vectoriel du directeur est torsadé le long de tout axe orthogonal à \vec{e}_z tandis que dans les gouttes CB, le champ vectoriel du directeur est torsadé essentiellement le long d'un axe unique – l'axe hélicoïdal.

Gouttes NTB dans la suspension de SSY

En dernier lieu, nous avons calculé la texture d'une goutte NTB d'eau + 28 % SSY dans le régime d'ancrage fort ($R/l_a = 200$). Nous rappelons que comme la suspension de SSY est achirale, les deux signes de torsion sont possibles. Ici, nous forçons le signe de la torsion en donnant comme point de départ de notre algorithme de minimisation une texture chirale de torsion positive. La figure 2.10 montre trois plans de coupe du champ vectoriel du directeur ainsi que 4 lignes intégrales de surface calculées numériquement à partir de la projection du directeur sur la surface. Comme dans les gouttes CTB de CCN-37, l'ancrage est très peu frustré, et le directeur est planaire sur la quasi-totalité de la surface. Nous représentons à nouveau les défauts polaires par des taches rouges de diamètre égal à la largeur à mi-hauteur de γ . Comme nous avons ici supposé un ancrage très fort, cette largeur est très petite. Les plans de coupe du champ vectoriel du directeur montrent que la structure interne de cette goutte est très semblable à celle des gouttes

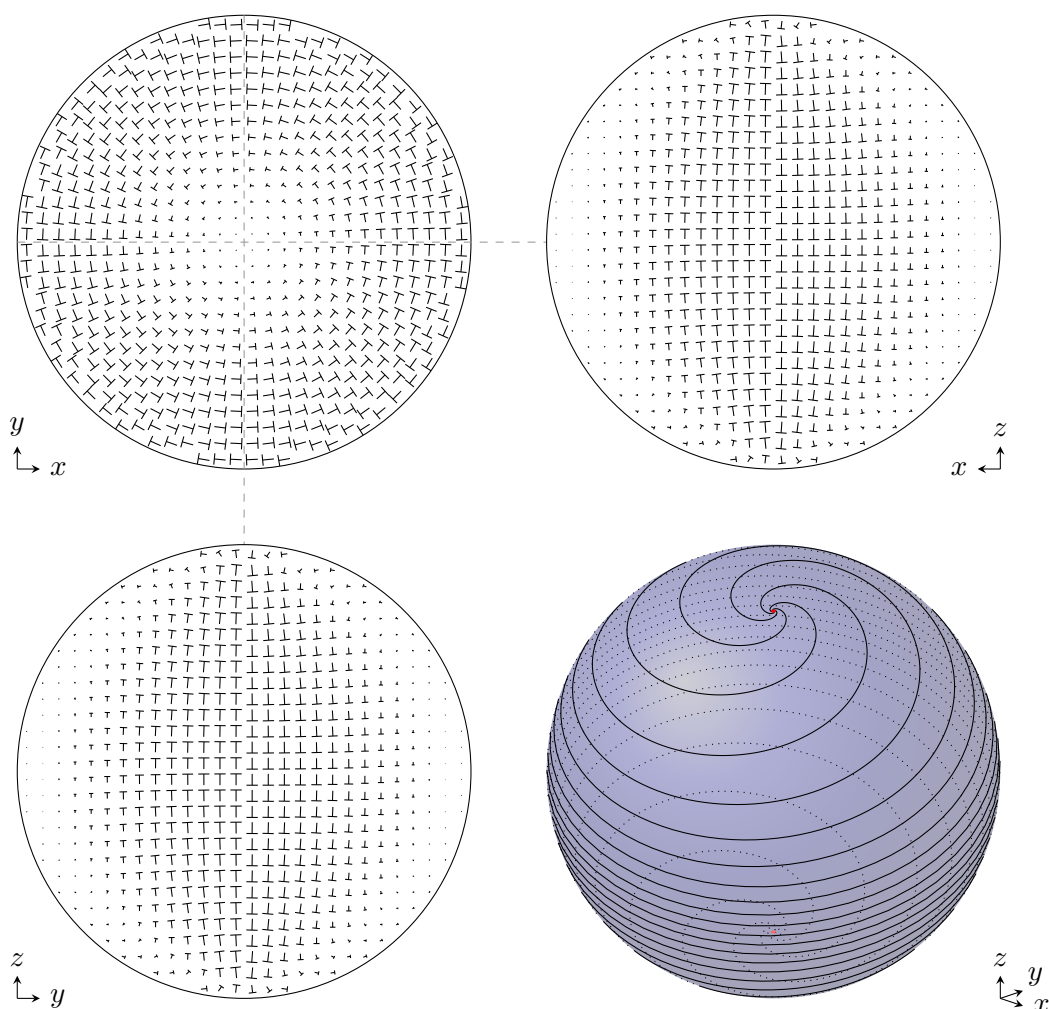


FIGURE 2.10 – Trois plans de coupes du champ vectoriel du directeur et lignes de champs de surface dans une goutte NTB obtenue dans la suspension de SSY de la partie précédente, en faisant l’hypothèse d’un ancrage fort ($R/l_a = 200$). Les taches rouges représentent les défauts polaires.

CTB de CCN-37 : l’axe polaire \vec{e}_z est un axe de symétrie de révolution, et le champ vectoriel du directeur est torsadé le long de tout axe orthogonal à \vec{e}_z .

Nous utilisons la même définition des angles d’Euler α et β que dans la figure 2.7 et l’équation (2.23) pour paramétrer le champ vectoriel du directeur. Les angles α et β associés à la texture de la figure 2.10 sont tracés en fonction de r/R pour différents z/R sur la figure 2.11. Les mêmes remarques que pour les gouttes CTB s’appliquent ici : le directeur est contenu dans le plan $(\vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ lorsque $z = 0$ et sort de ce plan dès que $z \neq 0$ afin de respecter l’ancrage planaire. On observe que l’angle surfacique de torsion $\alpha(\sqrt{R^2 - z^2}, z)$ est moins sensible aux variations de z que dans les gouttes CTB. De plus, α est très proche de $\pi/2$ dans le plan équatorial, ce qui explique l’allure des lignes de

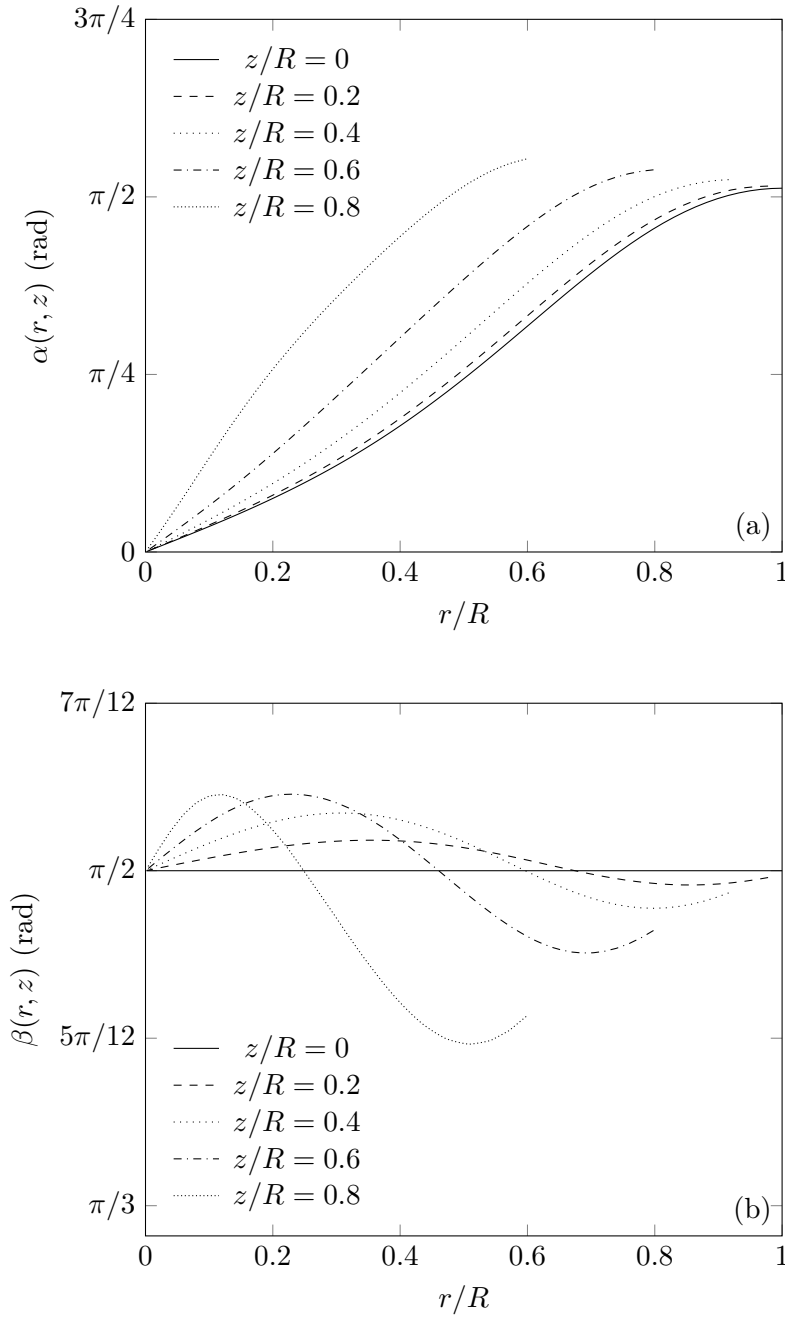


FIGURE 2.11 – Angles d’Euler α (a) et β (b) en fonction de r/R pour différentes valeurs de z/R . Le champ vectoriel du directeur correspond à celui de la figure 2.10.

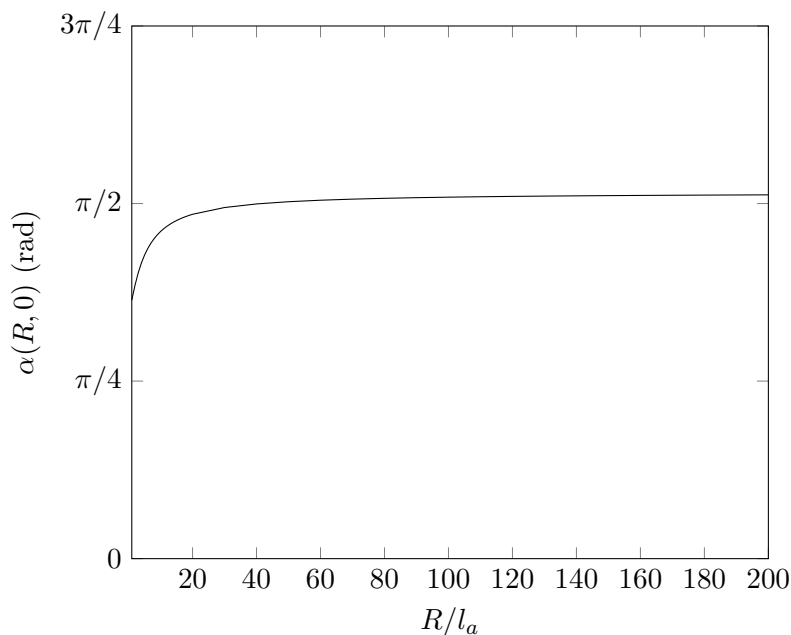


FIGURE 2.12 – Angle surfacique de torsion en fonction du rayon R des gouttes NTB de SSY.

champ représentées sur la figure 2.10.

Pour finir, nous avons étudié la dépendance de l'angle typique de torsion $\alpha(R, 0)$ avec la force de l'ancrage en calculant les textures de gouttes NTB de SSY pour R/l_a allant de 1 à 200. La figure 2.12 montre l'angle surfacique de torsion $\alpha(R, 0)$ tracé en fonction de R/l_a . On observe que pour $R/l_a > 10$, l'angle α est égal à 10 % près à la valeur obtenue en régime d'ancrage fort ($R/l_a \approx 200$). En supposant que la longueur d'ancrage dans les suspensions de SSY possède une valeur typique de $1 \mu\text{m}$ comparable à la valeur de l_a dans les mélanges de CCN-37 et 7CB, nous pouvons ainsi raisonnablement supposer que la texture des gouttes NTB de SSY correspond toujours à celle obtenue en régime d'ancrage fort, sachant que la quasi-totalité des gouttes de SSY étudiées dans ce manuscrit possède un rayon supérieur à $10 \mu\text{m}$.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la texture d'équilibre des gouttes cholestériques et nématiques les plus fréquemment observées dans nos mélanges. Nous nous sommes basés d'une part sur des observations au microscope, d'autre part sur un calcul numérique du champ vectoriel du directeur consistant à minimiser l'énergie libre de Frank-Oseen. Dans les chapitres suivants, nous nous intéresserons à la rotation Lehmann de ces textures lorsqu'un gradient thermique est appliqué.

Notons que les textures calculées dans ce chapitre seront exploitées dans le chapitre 5, où nous étudierons la pertinence des effets thermomécaniques de Leslie, Akopyan, et

Zel'dovich pour expliquer l'effet Lehmann.

Mais avant cela, il nous faut quantifier l'effet Lehmann. Nous l'avons fait en mesurant à quelle vitesse tournent les gouttes en fonction des paramètres expérimentaux (chapitre 3), puis en répondant à une question cruciale (chapitre 4) : existe-t-il des écoulements à l'intérieur et/ou au voisinage des gouttes tournantes de Lehmann ?

2.A Annexe : Mesure de l'énergie d'ancrage dans le CCN-37

Dans cette annexe, nous présentons une expérience permettant de mesurer l'énergie d'ancrage du CCN-37 à l'interface avec le liquide isotrope. Rappelons que les gouttes de CCN-37 possèdent deux défauts diamétralement opposés (structure bipolaire, cf. figure 2.13a). Nous montrons ici expérimentalement et numériquement, qu'en appliquant un puissant champ électrique, il est possible d'étirer ces défauts en deux lignes de disinclinaison de surface (cf. figure 2.13b). Ces défauts ont une énergie minimale lorsqu'il n'y a pas de torsion à l'intérieur de la goutte, tandis que l'énergie volumique est minimale lorsque la torsion réelle est égale à la torsion d'équilibre q . Cette compétition énergétique conduit à une hélice partiellement déroulée dans la direction du champ électrique. Comme cet effet est détectable optiquement et dépend fortement du rapport R/l_a du rayon de la goutte R sur la longueur de pénétration d'ancrage $l_a = K_1/W_a$, il peut être utilisé pour mesurer l_a .

2.A.1 Procédure expérimentale

Afin de détecter la distorsion de l'hélice induite par le champ électrique à l'intérieur des gouttes, nous avons mesuré leur transmission optique entre polariseur et analyseur croisés en fonction de leur orientation avec le polariseur, lorsque l'axe polaire (défini dans la légende de la figure 2.13) est parallèle aux plaques de verre. Cette orientation est forcée par le champ électrique, car l'anisotropie électrique est négative. Si la température est homogène, les gouttes sont statiques et cette mesure doit être effectuée en tournant soit l'échantillon, soit le polariseur et l'analyseur simultanément. Comme cela n'est pas très pratique, nous avons simplifié cette mesure en nous servant du couple Lehmann qui provoque la rotation de la texture interne des gouttes lorsque celles-ci sont soumises à un gradient thermique G . Cette rotation nous permet de mesurer directement la transmission optique en fonction du temps à condition de supposer que la texture des gouttes reste la même qu'à l'équilibre pendant la rotation, ce qui est le cas expérimentalement. Connaissant la période de rotation, on peut ainsi en déduire la transmission optique en fonction de l'angle entre l'axe polaire et le polariseur. Le montage expérimental pour observer l'effet Lehmann est le même que celui décrit dans la figure 1.5. La procédure pour fabriquer les échantillons est identique à celle présentée au début de ce chapitre. Notons simplement qu'en plus de la couche de polymercaptan, les lames de verre sont recouvertes d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO, *indium tin oxide*) permettant d'orienter les gouttes cholestériques avec un champ électrique vertical de fréquence 10 kHz et d'amplitude 0.75 V/ μm .

Un soin tout particulier doit être apporté à la mesure de la transmission optique. En effet, les rayons lumineux peuvent être déviés à l'intérieur des gouttes et être réfractés à leur surface à cause des variations spatiales de l'indice optique. Afin d'éviter ces complications, nous avons mesuré la transmission optique uniquement au centre des gouttes en focalisant un faisceau gaussien de longueur d'onde 488 nm venant d'un laser à solide (Sapphire SF 488-100 CW CDRH, Coherent). Dans ce cas, les rayons se propagent en ligne droite et les calculs optiques sont bien plus simples. En pratique, le faisceau laser est tout d'abord

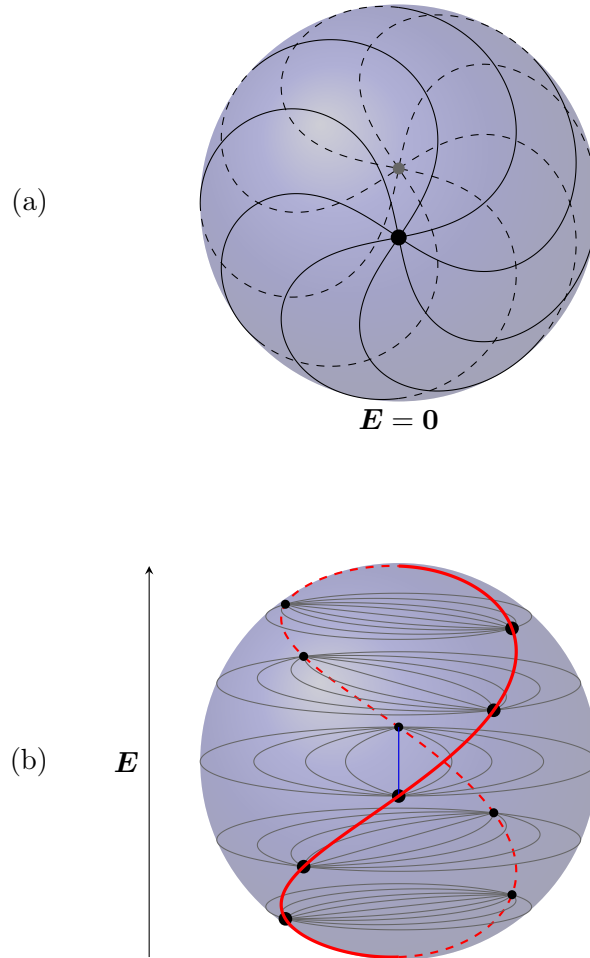


FIGURE 2.13 – Deux configurations d’une goutte cholestérique de CCN-37, où l’on rappelle que l’ancrage est planaire et l’anisotropie diélectrique négative. Dans (a), il n’y a pas de champ électrique et la goutte admet la structure bipolaire présentée au début de ce chapitre. Seules les lignes de champ du directeur sur la surface sont représentées (lignes noires). Dans (b), un champ électrique E est appliqué verticalement. Dans ce cas, les deux défauts ponctuels sont étirés en deux lignes de disinclinaison de surface (lignes rouges en traits plein et pointillé). Les lignes de champ du directeur sont les lignes grises. Par convention, nous appellerons axe polaire l’axe représenté par une ligne bleue et reliant les deux lignes de disinclinaison dans le plan équatorial. Par souci de simplification, la configuration représentée ici correspond au cas limite $W_a \rightarrow \infty$ et $E \rightarrow \infty$. Dans cette limite les lignes rouges se rejoignent aux pôles, ce qui ne serait pas le cas si le champ était fini.

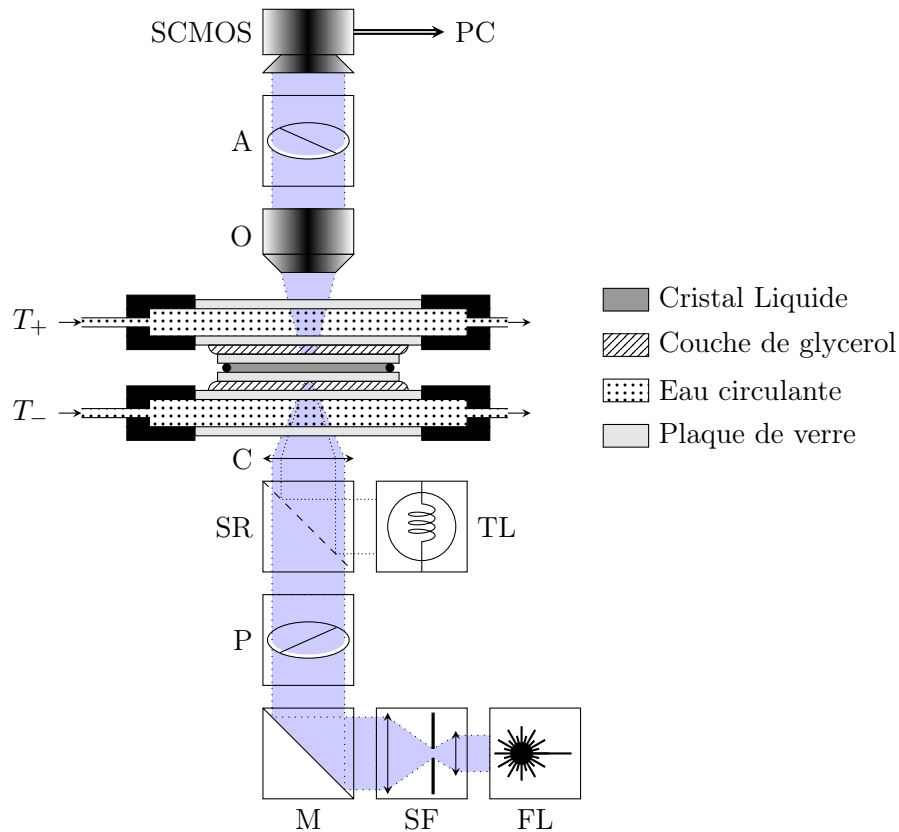


FIGURE 2.14 – Le montage utilisé pour mesurer la transmission optique des gouttes. Les observations sont faites avec la caméra SCMOS à travers l’objectif O. Grâce au séparateur de faisceau SR, l’échantillon est illuminé soit globalement avec la lampe TL, soit localement en focalisant avec la lentille de condensation C le faisceau gaussien du laser FL nettoyé par le filtre spatial SF. Les orientations du polariseur P et de l’analyseur A peuvent être réglées indépendamment. Pour finir, les fours et l’échantillon peuvent être déplacés horizontalement à l’aide d’une platine de translation XY.

filtré (puissance de sortie de $0.1 \mu\text{W}$) puis nettoyé à l’aide d’un filtre spatial et focalisé sur l’échantillon grâce à une lentille de condensation (longueur focale de 1 cm). Pour finir, le point de focalisation du faisceau (de largeur $w \approx 1.5 \mu\text{m}$ au col) est centré sur la goutte choisie à l’aide d’une platine de translation XY, et le signal d’intensité au centre du faisceau est mesuré en fonction du temps.

Un schéma récapitulatif du montage expérimental complet est montré sur la figure 2.14. Trois parties sont visibles :

- la partie centrale, constituée des deux bains et de l’échantillon.
- la partie supérieure, conçue pour visualiser l’échantillon. Elle inclut une caméra SCMOS (Zyla 4.2 PLUS, Andor) récupérant le signal d’intensité à travers un objectif de microscope x10.
- la partie inférieure, conçue pour illuminer l’échantillon soit avec un éclairage uniforme,

soit avec le faisceau laser, grâce à un séparateur de faisceau.

Notons que l'éclairage uniforme venant de la lampe TL est utilisé pour observer les gouttes et centrer le faisceau laser sur la goutte choisie, mais est systématiquement éteint lors d'une acquisition. Pour finir, la transmission T au centre de la goutte est calculée avec la formule suivante :

$$T = \frac{I - I_{\perp}}{I_{\parallel} - I_{\perp}}, \quad (2.24)$$

où I_{\perp} (resp., I_{\parallel}) est le signal brut mesuré par notre caméra dans le liquide isotrope entre polariseur et analyseur croisés (resp., parallèles), et I le signal brut mesuré au centre de la goutte entre polariseur et analyseur croisés.

2.A.2 Procédure numérique

À l'aide de l'algorithme décrit dans le corps de ce chapitre, nous avons calculé les textures des gouttes orientées en prenant les valeurs de K_i/K_1 , q et θ_a données dans le tableau 2.1, ainsi que la valeur de l'anisotropie électrique $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \approx -2.34$ donnée dans la référence [27] et la valeur du champ électrique $E = 0.75 \text{ V}/\mu\text{m}$. Il reste alors deux paramètres libres : la longueur de pénétration d'ancrage l_a et le rayon R de la goutte, dont la forme est supposée sphérique et qui est partitionnée avec la même grille que précédemment. Notons que nous avons supposé que le champ électrique n'est pas perturbé par les variations de la constante diélectrique à l'intérieur de la goutte. Nous avons vérifié *a posteriori* cette hypothèse en résolvant avec Mathematica les équations de Maxwell à l'intérieur de l'échantillon pour une goutte parfaitement orientée. Dans ce cas, la constante diélectrique effective à l'intérieur de la goutte est ϵ_{\perp} et la constante diélectrique à l'extérieur de la goutte est $\epsilon_I \approx (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})/3$. Lorsque le rayon de la goutte est compris entre 5 et 15 μm , nous avons calculé que la valeur du champ électrique à l'intérieur de la goutte est modifiée de moins de 2% par rapport à la valeur du champ dans le liquide isotrope loin de la goutte. De plus, la direction du champ électrique n'est perturbée qu'à l'extérieur de la goutte sur une distance de l'ordre du rayon de la goutte.

Afin d'accélérer la convergence, nous utilisons le même algorithme d'itérations chaînées que précédemment, suivi d'un algorithme de type « rampe » : pour chaque rayon de goutte, la minimisation est suivie d'une petite mise à jour du rayon, et la solution calculée à l'étape précédente est utilisée comme point de départ de minimisation pour le nouveau rayon. Nous avons répété ce motif de calcul pour différentes énergies d'ancrage, et avons calculé à chaque fois le signal de transmission entre polariseur et analyseur croisés avec la méthode des matrices de Jones, sachant que la biréfringence du CCN-37 est $\Delta n \approx 0.016$ à la température de transition [27]. Nous avons trouvé que ce signal, tracé en fonction de l'orientation de la goutte, peut toujours être modélisé par une fonction cosinus translatée et redimensionnée. Pour cette raison, nous avons choisi de ne garder que le maximum et le minimum de la transmission afin de faciliter la comparaison avec les données expérimentales. Le résultat final de notre calcul numérique correspond donc au minimum et au maximum de la transmission au centre de la goutte en fonction du rayon de la goutte et de la longueur d'ancrage : $T_{\min}(R, l_a)$ et $T_{\max}(R, l_a)$

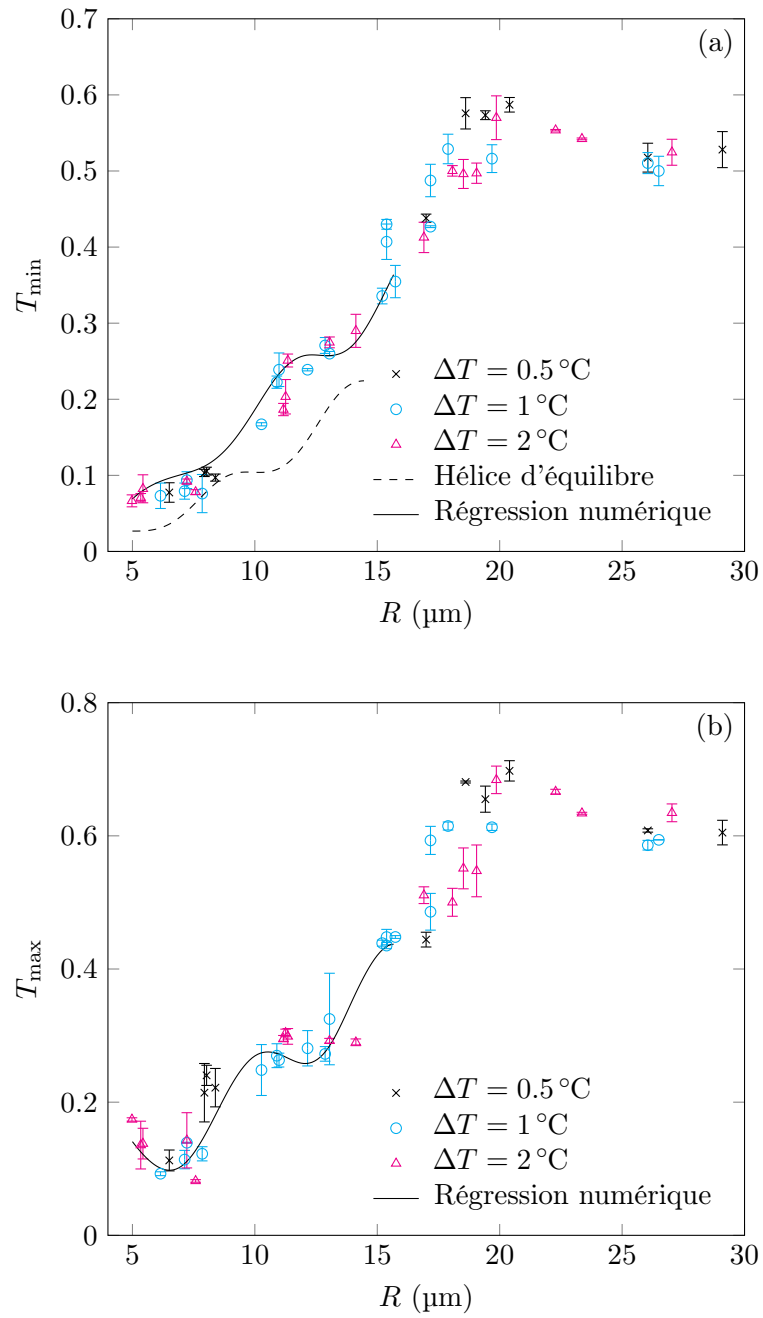


FIGURE 2.15 – Minimum (a) et maximum (b) du signal de transmission signal en fonction du rayon de la goutte. Les croix, ronds et triangles sont des points expérimentaux et les lignes en traits pleins et pointillés sont des courbes numériques.

2.A.3 Résultats et discussion

Nous discutons maintenant nos résultats expérimentaux et numériques. Tout d'abord, nous avons testé l'influence du gradient de température sur la forme des gouttes. Nous avons mesuré le minimum T_{\min} et le maximum T_{\max} de la transmission optique pour $\Delta T = 0.5, 1$ et 2°C . Les valeurs mesurées de T_{\min} et T_{\max} sont tracées sur la figure 2.15 en fonction du rayon de la goutte. En premier lieu, on peut observer que tous les points se retrouvent sur une même courbe maîtresse, indépendamment de la valeur du gradient thermique. Cette observation montre que la forme de la goutte est indépendante de ΔT . En deuxième lieu, on peut remarquer une discontinuité dans la pente lorsque le diamètre de la goutte est égal à l'épaisseur de notre échantillon $h \approx 41.49\ \mu\text{m}$ mesurée avec un spectromètre. Cette variation brusque de pente peut être interprétée comme la taille critique à laquelle la goutte devient confinée et touche les deux plaques. Cette observation montre que les gouttes sont sphériques en ce point puisque leur épaisseur est égale à leur diamètre. Ce résultat semble suggérer que dans notre expérience, les gouttes sont sphériques tant que leur diamètre est plus petit que l'épaisseur de l'échantillon. Ce résultat peut sembler étonnant, car les gouttes sont soumises à un champ électrique. En effet, Auernhammer *et al.* [53] ont montré que des gouttes de cristal liquide soumises à un champ électrique alternatif peuvent se déformer à cause d'interactions entre des charges surfaciques et le champ électrique. L'amplitude de la déformation attendue est proportionnelle au carré du champ électrique, avec une constante de proportionnalité dépendant fortement de la fréquence du champ alternatif : plus grande est la fréquence, plus petite est la déformation. C'est pourquoi nous avons choisi une fréquence élevée de 10 kHz pour le champ¹⁰. Afin de tester la pertinence de l'effet de déformation, nous avons reproduit des mesures similaires avec un champ moins intense de $0.5\ \text{V}/\mu\text{m}$. Nous avons observé à nouveau une discontinuité de pente à $2R \approx h$, et n'avons pas vu de variations visibles des rayons des gouttes en alternant entre les deux valeurs d'intensité du champ électrique. Ce résultat montre que nous pouvons négliger l'effet de déformation tant que l'intensité du champ électrique de 10 kHz est inférieure à $0.75\ \text{V}/\mu\text{m}$ et le rayon de la goutte inférieur à $20\ \mu\text{m}$ ($\sim h/2$). Cette étude montre que la forme des gouttes est sphérique, comme à l'équilibre sans champ électrique ni gradient thermique. Cette observation est en accord avec les résultats de Yamamoto *et al.* [55], qui ont montré à l'aide d'un microscope confocal que les gouttes restent sphériques même dans un gradient de température.

Nous avons ensuite calculé numériquement les courbes $T_{\min}(R, l_a)$ et $T_{\max}(R, l_a)$ avec R variant de 5 à $15\ \mu\text{m}$ et l_a variant de 0.6 à $1.1\ \mu\text{m}$. Notons que nous n'avons pas été capable de simuler des gouttes de rayon supérieur à $16\ \mu\text{m}$ avec une précision suffisante car dans ce cas, les lignes de disinclinaisons de surface sont trop minces pour être résolues. En effet, nous avons remarqué que l'épaisseur des lignes de disinclinaison est typiquement de $1.6\ \mu\text{m}$. Pour une goutte de $16\ \mu\text{m}$, cela signifie que l'épaisseur adimensionnée de la ligne sur la sphère unité est égale à 0.1. Cette valeur doit être comparée avec le diamètre typique d'une cellule, de 0.04 sur le 6^e cycle de raffinement, ce qui n'est pas assez petit

10. Techniquement parlant, nous pouvons imposer des fréquences encore plus élevées, mais il faut alors tenir compte de l'effet de chauffage important lié à la résistance intrinsèque de la couche d'ITO. Pour une fréquence de 10 kHz, cet effet reste modéré [54] et peut être corrigé facilement en diminuant légèrement la température moyenne de l'échantillon.

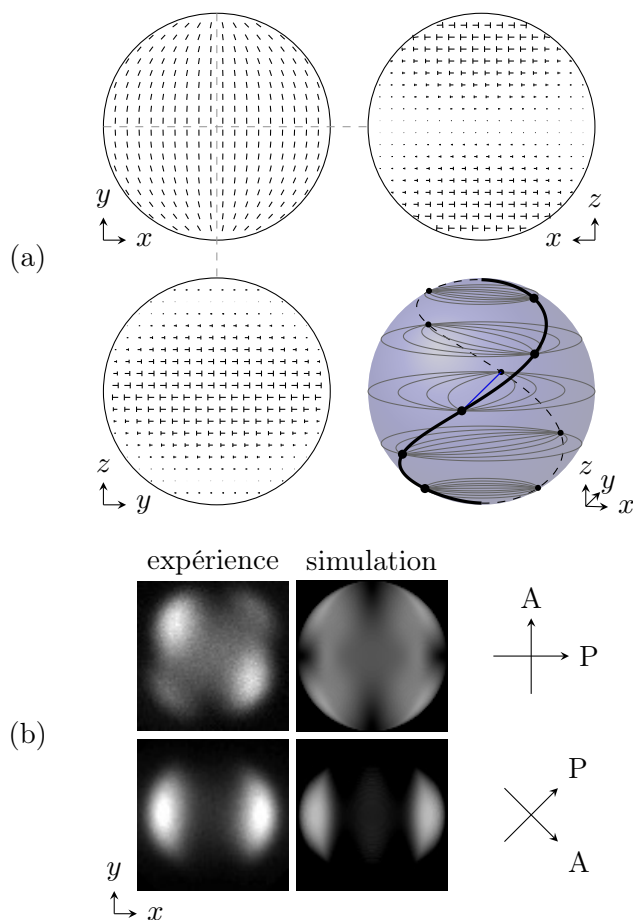


FIGURE 2.16 – (a) Plans de coupes du champ vectoriel du directeur pour $R = 9 \mu\text{m}$ dans les plans xy , xz et yz . L'orientation de la goutte par rapport aux trois axes est donnée dans le coin inférieur à droite. (b) Images numériques et expérimentales de la même goutte que dans (a). Dans toutes ces images, l'axe polaire est vertical et aligné avec l'axe y .

pour obtenir des résultats fiables. Pour les gouttes de rayon inférieur à $16 \mu\text{m}$, l'erreur relative ϵ sur T_{\min} et T_{\max} , définie par la relation

$$\epsilon = \max \left(\left| \frac{T_{\min}^{(6)} - T_{\min}^{(5)}}{T_{\min}^{(6)}} \right|, \left| \frac{T_{\max}^{(6)} - T_{\max}^{(5)}}{T_{\max}^{(6)}} \right| \right),$$

est toujours inférieure à 5%. Dans cette équation, $T^{(k)}$ est la transmission optique calculée sur le k -ième cycle de raffinement. Cette formule peut être interprétée comme une borne supérieure sur l'erreur réelle si la convergence est au moins linéaire, ce qui est toujours le cas dans nos simulations.

Comme la valeur de K_4 dans le tableau 2.1 a été obtenue à partir d'une formule théorique et non d'une mesure expérimentale, nous nous sommes demandé si une valeur différente pouvait changer de façon significative T_{\min} et T_{\max} . Pour cette raison, nous

avons recalculé les courbes de transmission pour des valeurs de K_4 allant de 0.48 à 1.68 pN (la borne supérieure autorisée par les inégalités d'Ericksen [56]), et avons trouvé que la variation relative de la transmission était toujours inférieure à 5%. Ce résultat montre que nous pouvons négliger ici le rôle de la constante élastique K_4 .

Pour finir, nous avons effectué une régression de nos données expérimentales avec les courbes numériques $T_{\min}(R, l_a)$ et $T_{\max}(R, l_a)$. Les données numériques discrètes ont été étendues avec une interpolation spline cubique, et la solution des moindres carrés a été calculée à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Nous avons tracé sur la figure 2.15 les courbes de moindres carrés $T_{\min}(R, l_a^*)$ et $T_{\max}(R, l_a^*)$ (lignes en traits pleins) en prenant la valeur estimée de la longueur d'ancrage avec un intervalle de confiance à 95% : $l_a^* = 0.82 \pm 0.07 \mu\text{m}$. En guise de comparaison, nous avons aussi tracé le signal théorique T_{\min} calculé avec une goutte dans laquelle l'hélice d'équilibre n'est pas déformée (ligne en traits pointillés). Comme visible, cette courbe est bien plus éloignée des points expérimentaux que les courbes numériques $T_{\min}(R, l_a^*)$ et $T_{\max}(R, l_a^*)$. Ceci valide la pertinence de notre approche numérique.

Afin d'aller plus loin dans la comparaison entre notre modèle numérique et nos expériences, nous avons utilisé la méthode des matrices de Jones pour calculer l'image entre polariseur et analyseur croisés d'une goutte typique pour deux orientations possibles de l'axe polaire avec le polariseur. Le résultat est montré sur la figure 2.16 pour une goutte de rayon $R \approx 9 \mu\text{m}$. Sur cette figure, les images à gauche sont expérimentales et celles à droite sont numériques. Les images expérimentales ont été obtenues en lumière verte (546 nm) en remplaçant la lentille de condensation C avec un montage d'illumination de Köhler. Le diaphragme d'ouverture a été fermé autant que possible afin de travailler avec un faisceau cylindrique de lumière. Les images numériques ont été obtenues en négligeant la déviation des rayons lumineux. Comme on peut le voir, l'accord entre les images numériques et expérimentales est correct, mais pas parfait. La différence est certainement liée aux effets de déviation de la lumière qui sont négligés ici, surtout au niveau des lignes de disinclinaison de surface.

Chapitre 3

Effet Lehmann : périodes de rotation des gouttes

Dans ce chapitre, nous caractérisons l'effet Lehmann en mesurant la période de rotation de la texture des gouttes CB, CTB et NTB lorsque celles-ci sont soumises à un gradient de température. Pour chaque type de goutte, nous analysons les relations entre la vitesse de rotation et différents paramètres tels que la différence de température ΔT appliquée, l'épaisseur d de l'échantillon et la fraction massique C de molécules chirales. Le rôle d'une impureté non mésogène (ici le biphényle), qu'on peut rajouter au mélange cristal liquide pour élargir la zone de coexistence entre la phase cholestérique et le liquide isotrope, est également décrit. Mais plus important, nous allons montrer pour la première fois qu'on peut observer l'effet Lehmann dans un nématique.

Le travail présenté dans ce chapitre a donné lieu à la publication de trois articles [27, 38, 57].

3.1 Quelques rappels expérimentaux

Le montage expérimental pour observer l'effet Lehmann est identique à celui décrit dans la partie précédente. En particulier, les gouttes sont nucléées en ajustant la température moyenne $\bar{T} = (T_+ + T_-)/2$ de l'échantillon (où T_+ et T_- sont les températures des deux fours définies sur la figure 1.5) afin que celle-ci soit comprise dans la zone de coexistence entre la phase cholestérique (ou nématique) et isotrope, tout en conservant $\Delta T = (T_+ - T_-) \neq 0$ constant.

Nous estimons systématiquement le gradient thermique G à l'intérieur de l'échantillon avec la formule (1.25) en négligeant l'anisotropie de conductivité de la chaleur et en supposant que la conductivité thermique dans l'échantillon est égale à la conductivité thermique de la phase isotrope κ_I :

$$G = a \Delta T,$$

où $a = \kappa_g / (h \kappa_I)$, κ_g est la conductivité thermique des lames de verre, et $h = 4$ mm est l'épaisseur totale des lames de verre. En prenant $\kappa_g \approx 1$ W/m/K [58], $\kappa_I(7CB) \approx 0.14$ W/m/K [59], $\kappa_I(\text{CCN} - 37) \approx 0.16$ W/m/K [27] et $\kappa_I(\text{SSY}) \approx \kappa(\text{eau}) \approx 0.6$ W/m/K,

on calcule :

$$\begin{aligned} a(7CB) &\approx 1.8 \text{ mm}^{-1} \\ a(\text{CCN-37}) &\approx 1.6 \text{ mm}^{-1} \\ a(\text{SSY}) &\approx 0.42 \text{ mm}^{-1}. \end{aligned}$$

3.2 Gouttes en bandes cholestériques

En premier lieu, nous présentons nos résultats obtenus avec des gouttes CB de 7CB dopés avec du R811. Dans ce type de mélange, la torsion spontanée est positive (le HTP vaut $q/(2\pi C) \approx 12.1 \text{ rad}/\mu\text{m} \geq 0$ [21]) et le vecteur rotation de la texture est orienté en sens inverse du gradient thermique, comme le montre la vidéo SM3 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>). On aura donc systématiquement $\omega_g/G < 0$ dans ce type de mélange, en désignant par ω_g la vitesse de rotation angulaire de la texture.

3.2.1 Rôle de l'épaisseur de l'échantillon

Le rôle du gradient de température et du rayon des gouttes étant déjà connus, nous nous sommes surtout focalisé sur le rôle de l'épaisseur de l'échantillon. En effet la plupart des expériences précédentes ont été réalisées avec des échantillons d'épaisseur typique $20 \mu\text{m}$, mais il n'est pas évident que l'épaisseur ne joue aucun rôle, surtout si des écoulements hydrodynamiques sont mis en jeu, ce que nous étudierons dans le chapitre suivant. Dans ce but, nous avons systématiquement mesuré la vitesse de rotation angulaire de la texture interne des gouttes CB en fonction de leur rayon R pour différents gradients ($\Delta T = 5, 10, 20, 40$ et 50 K) et pour différentes épaisseurs. Ces dernières ont été choisies entre 9.3 et $71.4 \mu\text{m}$ et les mesures ont été réalisées dans un mélange de $7\text{CB} + 0.9\% \text{ R811}$. Nos données sont montrées sur la figure 3.1. Sur cette figure, nous séparons explicitement les points associés à des gouttes non-confinées ($2R < d$, marqueurs pleins) et les points associés à des gouttes confinées ($2R \geq d$, marqueurs creux). On observe que, pour cette concentration de R811, toutes nos mesures réalisées avec des gouttes non confinées peuvent être placées sur une même courbe maîtresse¹ à condition de tracer le rapport $-\omega_g/G$ en fonction du rayon R . En conséquence, la vitesse de rotation angulaire de la texture est proportionnelle au gradient thermique et ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon, à la dispersion expérimentale près des points expérimentaux. On remarque également que les grosses gouttes tournent nettement plus lentement que les petites gouttes.

Ces résultats suggèrent fortement qu'il n'y a pas d'écoulement autour des gouttes à l'échelle de l'épaisseur de l'échantillon, car sinon la présence des plaques influencerait fortement la vitesse de rotation des gouttes non confinées, en particulier lorsque leur diamètre s'approche de l'épaisseur de l'échantillon. Ceci conforte une observation de Lehmann lui-même, à savoir que la rotation de la texture est due uniquement à une rotation sur place

1. De façon surprenante ce résultat s'applique aussi aux gouttes confinées pour cette concentration de R811 et des concentrations supérieures. En revanche des mesures non systématiques ont montré que pour des concentrations inférieures à 0.6% , les vitesses de rotation des gouttes confinées s'écartent de la courbe maîtresse obtenue avec les gouttes non confinées.

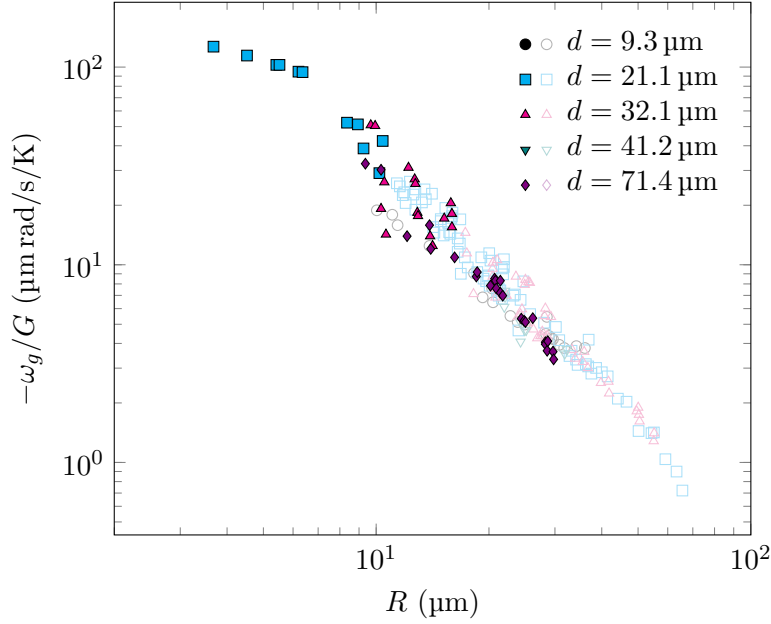


FIGURE 3.1 – Rapport $-\omega_g/G$ de la vitesse de rotation des gouttes CB avec le gradient de température en fonction du rayon R de la goutte, mesuré dans un mélange de 7CB + 0.9% R811. Chaque symbole correspond à une épaisseur d différente donnée dans la légende. Les marqueurs pleins correspondent aux gouttes non-confinées ($2R < d$) et les marqueurs creux correspondent aux gouttes confinées ($2R \geq d$).

des molécules, sans écoulement. Ce point sera d'ailleurs confirmé dans le chapitre suivant où nous présenterons une expérience permettant de mettre en évidence les écoulements. Enfin, la décroissance de la vitesse de rotation avec le rayon des gouttes indique que l'énergie dissipée dans les gouttes augmente fortement avec leur taille, ce que nous montrerons dans le dernier chapitre.

3.2.2 Rôle de la concentration en molécules chirales

Nous avons ensuite étudié le rôle de la fraction massique de molécules chirales sur la vitesse de rotation de la texture en mesurant celle-ci dans des échantillons d'épaisseur 21 μm avec différents gradients ($\Delta T = 5, 10, 20, 40$ et 50 K) et différentes concentrations de R811 comprises entre 0.14 et 2.7%. Nos données sont montrées sur la figure 3.2. Nous séparons à nouveau les contributions des gouttes confinées et non-confinées en utilisant la même convention que dans la figure 3.1. On observe que toutes nos mesures pour des gouttes non-confinées peuvent être placées sur une même courbe maîtresse en traçant le rapport $-\omega_g/(qG)$ en fonction du rayon adimensionné qR , où la torsion spontanée $q = 2\pi C \text{HTP}$ est estimée à partir de la valeur du HTP du R811 donnée dans la section précédente. On en déduit qu'à nombre de bandes dans la goutte qR/π fixé, la vitesse de rotation angulaire est proportionnelle à la torsion spontanée q . Les points associés à des gouttes confinées peuvent aussi être placés sur la même courbe maîtresse que les gouttes

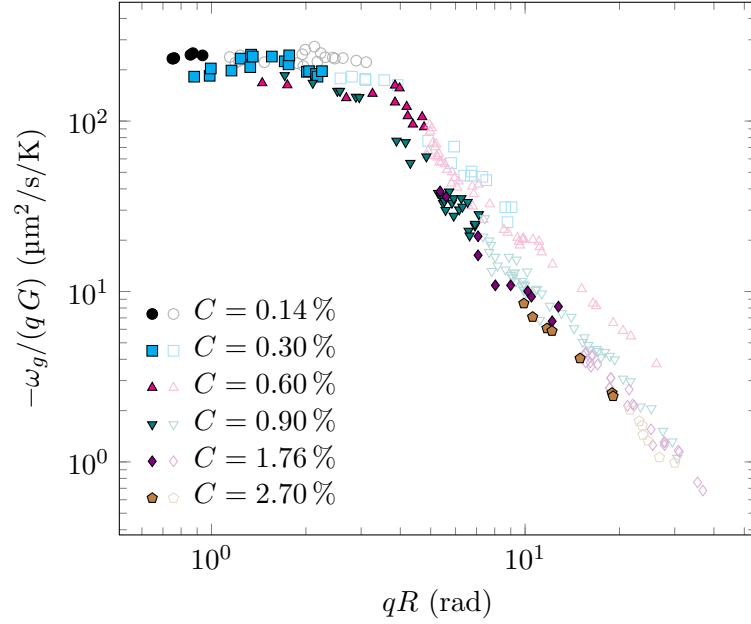


FIGURE 3.2 – Rapport $-\omega_g/(qG)$ en fonction du rayon adimensionné qR des gouttes CB de 7CB, mesuré dans des échantillons d'épaisseur $21\ \mu\text{m}$ avec différentes concentrations de R811. Chaque symbole correspond à une fraction massique C donnée dans la légende. Les marqueurs pleins correspondent aux gouttes non-confinées ($2R < d$) et les marqueurs creux correspondent aux gouttes confinées ($2R \geq d$).

non-confinées, sauf lorsque la fraction massique de R811 est trop faible $C \leq 0.6\%$. Ces résultats sont cohérents avec la figure 3.1, où les effets de confinement ne sont pas visibles lorsque $C = 0.9\%$.

Notons que la courbe maîtresse de la figure 3.2 tend vers une valeur constante de $200\ \mu\text{m}^2/\text{s}/\text{K}$ à petits qR . Multipliée par la viscosité rotationnelle γ_1 , cette valeur permet de définir un coefficient de couplage typique ξ_L associé à l'effet Lehmann :

$$\xi_L \equiv \lim_{R \rightarrow 0} \left(-\frac{\gamma_1 \omega_g}{qG} \right). \quad (3.1)$$

On notera que ce coefficient possède la même homogénéité que les coefficients de couplage thermomécanique ξ_i du chapitre 1 (i.e. N/K).

En appliquant le théorème de Vaschy-Buckingham (ou théorème Pi) aux variables ω_g , G , q , R , γ_1 et ξ_L , il est alors très facile de retrouver la loi de dimensionnement de la figure 3.2. En effet, ces 6 variables s'expriment en fonction de 4 unités fondamentales, ce qui permet de construire $6 - 4 = 2$ nombres adimensionnés qR et $\gamma_1 \omega_g/(\xi_L qG)$ et d'écrire ($\omega_g/G < 0$) :

$$-\frac{\gamma_1 \omega_g}{\xi_L qG} = g(qR), \quad (3.2)$$

où g est une fonction sans dimension, tendant vers 1 pour $R \rightarrow 0$ par définition de ξ_L . Notons que nous avons ici négligé le rôle de la longueur de pénétration d'ancrage l_a :

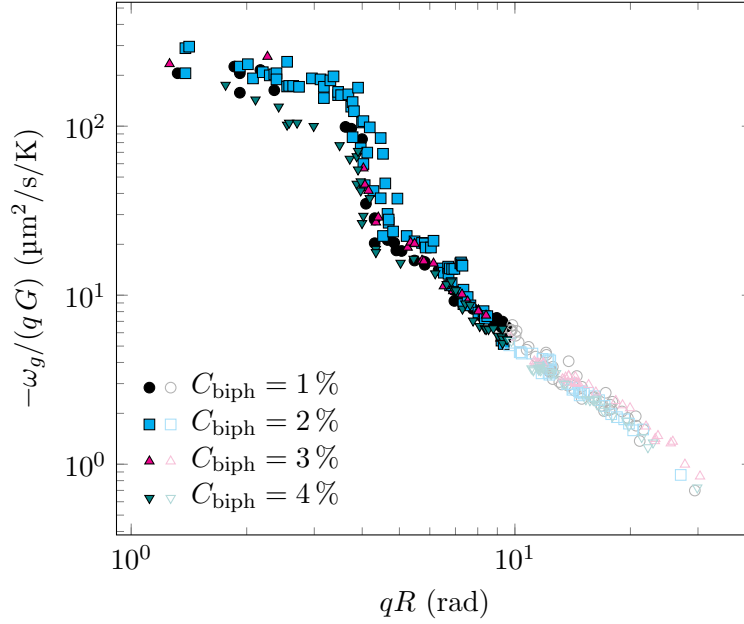


FIGURE 3.3 – Même grandeur que sur la figure 3.2 en faisant varier la fraction massique C_{biph} de biphényle ajouté dans un mélange de 7CB + 1.27 % R811. Épaisseur $d \approx 21 \mu\text{m}$.

en toute rigueur, la fonction g devrait aussi dépendre de la grandeur adimensionnée ql_a . Cependant, cette variable ne semble pas jouer un rôle essentiel ici, puisqu'il suffit de tracer nos données en fonction de qR seulement pour rassembler tous les points sur une même courbe expérimentale, bien que ql_a varie d'un mélange à l'autre.

Cette discussion ne donne évidemment pas l'origine physique de ξ_L et de l'effet Lehmann, mais permet juste de décrire les données expérimentales. En prenant la valeur de la viscosité rotationnelle du 7CB : $\gamma_1 \approx 0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [60], on en déduit $\xi_L \approx 4 \text{ pN/K}$. Précisons que la valeur de ξ_L dépend du choix du cristal liquide², mais pas du choix de la molécule chirale [22].

3.2.3 Rôle de la concentration en impuretés

Pour finir, nous avons étudié le rôle des impuretés dans l'effet Lehmann en dopant un mélange de 7CB + 1.27 % R811 avec du biphényle. Ce matériau n'est pas mésogène et se comporte comme une impureté "classique" en faisant baisser la température de transition tout en élargissant la zone de coexistence entre les deux phases cholestérique et isotrope. Nos mesures ont été effectuées dans des échantillons d'épaisseur $21 \mu\text{m}$ avec différents gradients ($\Delta T = 5, 10, 20, 40$ et 50 K) et différentes fractions massiques de biphényle. Nos données sont tracées sur la figure 3.3 avec les mêmes conventions que sur la figure 3.2. De nouveau, toutes nos mesures peuvent être placées sur une même courbe maîtresse, ce qui

2. Par exemple, nous avons mesuré $\xi_L \approx 2 \text{ pN/K}$ dans des gouttes CB de MBBA (*p*-methoxyloxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline, Frinton Laboratories) dopé avec du R811, ce qui est deux fois plus faible qu'avec le 7CB.

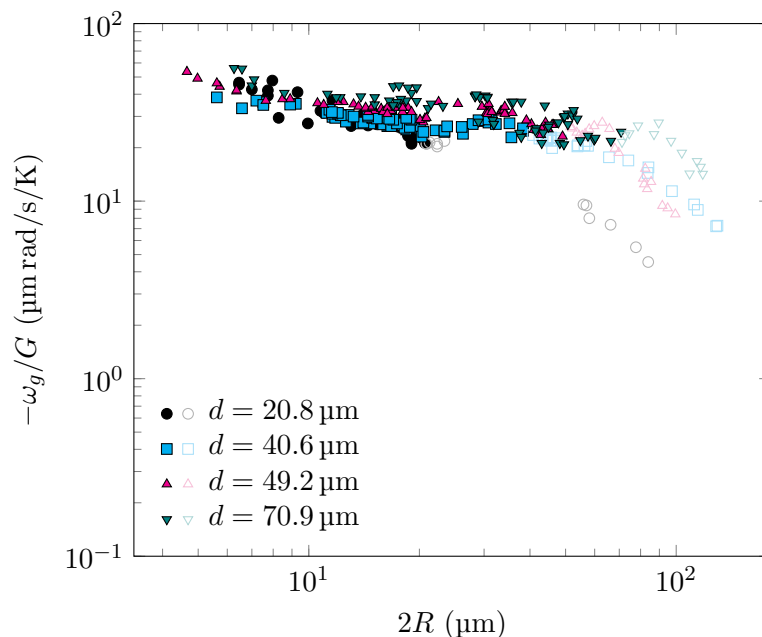


FIGURE 3.4 – Rapport $-\omega_g/G$ en fonction du diamètre $2R$ des gouttes CTB de CCN-37 + 5.9% CC pour différentes épaisseurs. Même convention que sur la figure 3.1 pour les symboles des gouttes confinées et non-confinées.

montre que la vitesse de rotation ne dépend pas de la concentration de biphényle (et plus généralement d'impuretés non mésogènes).

3.3 Gouttes bipolaires torsadées cholestériques

En deuxième lieu, nous avons mesuré la vitesse de rotation de la texture dans des gouttes CTB de CCN-37 dopé avec du R811 ou du CC. Ces deux types de mélange ont des HTP positifs (0.56 rad/ μm pour le CC et 9.3 rad/ μm pour le R811 [27]) et donc la phase cholestérique a une torsion spontanée positive. Comme dans les mélanges de 7CB et R811, le vecteur rotation de la texture est systématiquement opposé au gradient thermique dans ces deux mélanges, comme le montre la vidéo SM4 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>), ce qui signifie que $\omega_g/G < 0$. Notons que seules les gouttes dont l'axe polaire est orthogonal au gradient thermique tournent de façon visible. Cela est attendu, car lorsque l'axe polaire est parallèle au gradient \vec{G} , la texture est invariante par rotation autour de \vec{G} .

3.3.1 Rôle de l'épaisseur de l'échantillon

Nous avons tout d'abord testé l'influence du confinement sur la vitesse de rotation angulaire de la texture des gouttes CTB lorsqu'on fait varier le gradient thermique et le rayon des gouttes. Pour ce faire, nous avons préparé des échantillons d'épaisseurs 20.8, 40.6, 49.2 et 70.9 μm remplis avec un mélange de CCN-37 + 5.9% CC, et nous avons sys-

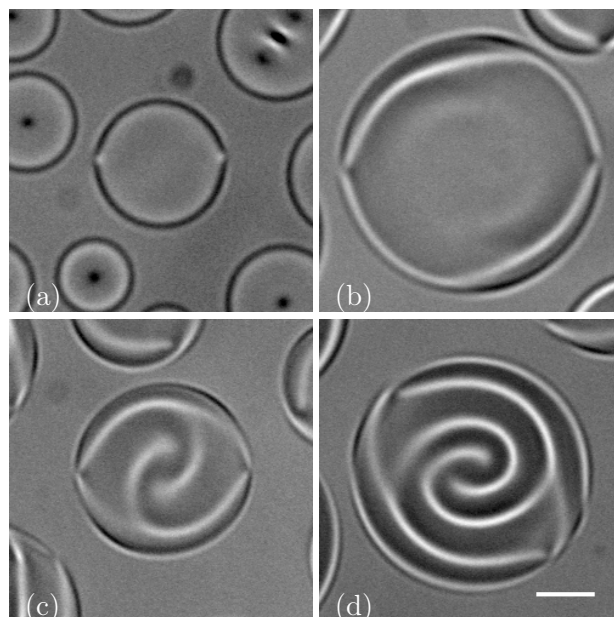


FIGURE 3.5 – Images en lumière naturelle de quatre gouttes confinées. (a) $d = 20.8 \mu\text{m}$ et $2R/D = 2.79$; (b) $d = 40.6 \mu\text{m}$ et $2R/d = 2.82$; (c) $d = 49.2 \mu\text{m}$ et $2R/d = 1.66$; (d) $d = 70.9 \mu\text{m}$ et $2R/d = 1.46$. Tous les échantillons ont été préparés avec un mélange de CCN-37 + 5.9% CC. La barre blanche représente $25 \mu\text{m}$. Noter le changement de texture dans (c) et (d), bien que les deux pôles soient toujours clairement visibles.

tématiquement mesuré le rapport $-\omega_g/G$ en fonction de R . Nos données sont représentées sur la figure 3.4, où les contributions des gouttes confinées et non-confinées sont à nouveau séparées en utilisant la même convention que précédemment. Dans le cas des gouttes non-confinées (symboles pleins), la vitesse de rotation ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon à un facteur 2 près (ce qui correspond à la reproductibilité de nos mesures), de même que pour les gouttes CB de 7CB. Dans le cas des gouttes confinées (symboles creux), la vitesse de rotation chute rapidement lorsque R augmente. Pour un rapport de confinement $2R/d$ donné, cet effet est plus marqué dans les échantillons épais que dans les échantillons fins. Cela est certainement dû au changement important de la texture lorsque la goutte est aplatie, comme on le voit sur la figure 3.5.

3.3.2 Rôle de la concentration en molécules chirales

Nous avons par ailleurs caractérisé le rôle de la concentration en molécules chirales en réalisant des mesures similaires avec des fractions massiques de R811 et CC différentes. Afin d'éviter les effets de confinement, seules les gouttes de diamètre inférieur à l'épaisseur de l'échantillon ont été considérées. Tous nos résultats obtenus avec des échantillons d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ sont montrés sur la figure 3.6, où nous avons tracé le rapport $-\omega_g/(qG)$ en fonction du rayon adimensionné qR , où la torsion spontanée q est estimée pour chaque

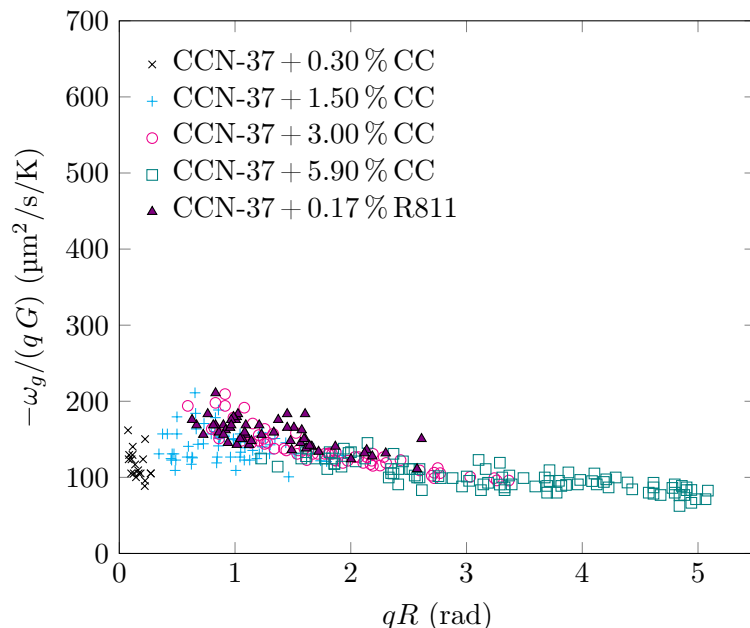


FIGURE 3.6 – Rapport $\omega_g/(qG)$ en fonction du rayon adimensionné qR . Les données ont été obtenues avec différentes concentrations de R811 et CC et différents gradients de température. Épaisseur $d = 50 \mu\text{m}$. Seules les contributions des gouttes non-confinées sont représentées.

mélange à partir des valeurs de HTP_{CC} et HTP_{R811} données au début de cette section. De manière similaire au cas des gouttes CB de 7CB, toutes nos données se regroupent sur la même courbe maîtresse, bien que la période de rotation $2\pi/|\omega_g|$ varie de deux ordres de grandeur, typiquement entre 20 et 2000 s.

Nous retrouvons ainsi que, comme pour les gouttes CB, la loi de dimensionnement (3.2) permet de décrire nos données expérimentales, avec cette fois $\xi_L \approx 1 \text{ pN/K}$. Comme précédemment, cette valeur est obtenue à partir de l'extrapolation à rayon nul de $-\omega_g/(qG)$ en prenant pour valeur de la viscosité rotationnelle dans le CCN-37 : $\gamma_1 \approx 0.0069 \text{ Pa s}$ [27].

3.4 Gouttes bipolaires torsadées nématiques

En dernier lieu, nous avons caractérisé l'effet Lehmann dans des suspensions de SSY. Cette partie est la plus originale de notre travail, car c'est la première fois que l'expérience de Lehmann est tentée dans une phase nématique achirale.

De manière similaire au CCN-37, seules les gouttes dont l'axe polaire est orthogonal au gradient présentent une rotation de la texture. Cependant et contrairement aux mélanges cholestériques précédents, nous avons observé une coexistence de gouttes tournant dans des sens opposés. Cela est visible sur la figure 3.7 ainsi que sur la vidéo SM5 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>), où deux gouttes voisines tournent dans des directions opposées. Nous soutenons que la rotation est due à la torsion du champ de directeur,

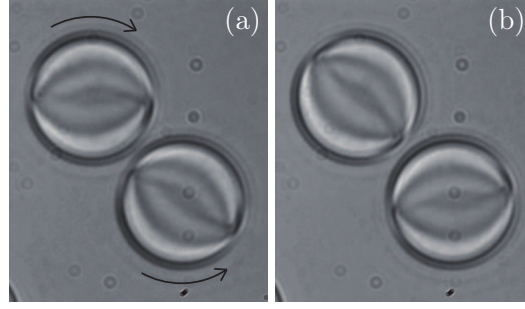


FIGURE 3.7 – Images en lumière naturelle de deux gouttes NTB de rayon $25\ \mu\text{m}$ tournant dans des sens opposés. (a) $t = 0\ \text{s}$; (b) $t = 10\ \text{s}$. Mélange d'eau + 28 % SSY ($T_{\text{NI}} \approx 45\ \text{°C}$). $\Delta T = 20\ \text{K}$ et $d = 110\ \mu\text{m}$.

positive ou négative avec la même probabilité puisque la phase nématique est achirale. Cette observation est fondamentale, car elle permet de déduire que la rotation dans l'effet Lehmann est due à la chiralité du champ vectoriel du directeur et pas à la chiralité de la phase. Notons qu'historiquement, ce résultat était déjà fortement suggéré par deux résultats expérimentaux :

1. L'indépendance précédemment mentionnée de ξ_L avec le choix de la molécule chirale ;
2. La disparition de la rotation de la texture au point de compensation de la phase cholestérique, où la torsion naturelle q s'annule [22].

3.4.1 Relation entre la vitesse de rotation et le rayon

Afin d'aller plus loin, nous avons exploré l'influence du rayon R de la goutte et du gradient G sur la période de rotation $\Theta = 2\pi/|\omega_g|$ de la texture. La figure 3.8 montre nos données pour un échantillon d'eau + 28 % SSY d'épaisseur $d = 110\ \mu\text{m}$ avec différents ΔT allant de 2.5 à $40\ \text{°C}$. À cette concentration de SSY, le centre de la zone de coexistence nématique/isotrope est à $T_{\text{NI}} \approx 45\ \text{°C}$. De nouveau, toutes nos données se replacent sur une même courbe maîtresse en traçant ΘG en fonction de R , ce qui permet de confirmer que comme dans les mélanges cholestériques, la vitesse de rotation est proportionnelle au gradient thermique. De plus, nos données sont ajustées de manière satisfaisante par une droite passant par l'origine, montrant que la période de rotation est, aux erreurs près, proportionnelle au rayon de la goutte. Ce comportement est, par contre, assez différents de celui observé dans le CCN-37 où la période de rotation tend vers une valeur constante non nulle quand le rayon tend vers 0.

Comme par définition la torsion spontanée q est nulle dans les suspensions achirales de SSY, on ne peut plus définir le coefficient Lehmann effectif ξ_L avec l'équation (3.1). Cependant, le raisonnement précédent peut facilement être adapté en définissant la torsion effective q_{eff} à l'intérieur de la goutte :

$$q_{\text{eff}} = \frac{\alpha_0}{R},$$

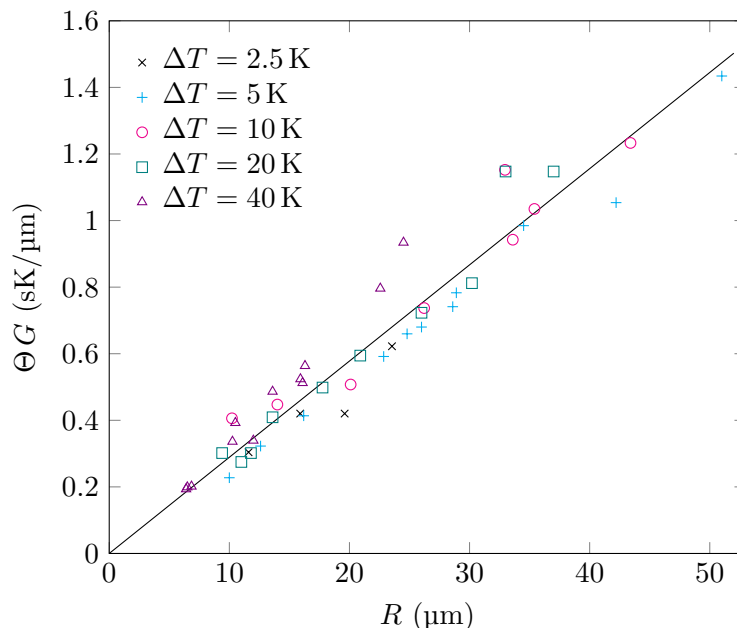


FIGURE 3.8 – Produit ΘG de la période de rotation avec le gradient, tracé en fonction du rayon R . Suspension aqueuse d'eau + 28% SSY ($T_{\text{NI}} \approx 45^\circ\text{C}$) dans un échantillon d'épaisseur $d = 110 \mu\text{m}$.

où $\alpha_0 \equiv \alpha(R, 0) \approx \pm 1.61 \text{ rad}$ correspond à l'angle de torsion sur la surface de la goutte, calculé numériquement dans le chapitre précédent. En remplaçant q par q_{eff} dans l'équation (3.1), on arrive ainsi à la définition suivante pour le coefficient Lehmann effectif dans les suspensions de SSY

$$\xi_L \equiv -\frac{\gamma_1 \omega_g}{q_{\text{eff}} G} \quad (3.3)$$

où, à nouveau, ξ_L possède la même homogénéité que les coefficients de couplage thermomécanique ξ_i du chapitre 1. Comme $\omega_g/q_{\text{eff}} = \omega_g R/\alpha_0$ est constant, cette définition permet bien de définir de manière unique ξ_L . Nous avons mesuré la viscosité rotationnelle avec un champ magnétique tournant à l'aide de la méthode décrite dans la référence [60], et en prenant la valeur de l'anisotropie magnétique donnée dans la référence [39], nous avons trouvé $\gamma_1 \approx 0.32 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. À partir de la pente de la figure 3.8, nous avons ainsi calculé $\xi_L \approx 40 \text{ pN/K}$. Nous avons obtenu le signe de ξ_L en dopant le LCLC avec une petite quantité de molécules chirales de sulfate de brucine. En mesurant l'angle de torsion de surface dans un échantillon traité sur une plaque en ancrage planaire unidirectionnel et sur l'autre plaque en ancrage planaire glissant, nous avons vérifié que cette molécule chirale favorise une torsion positive dans le SSY. Comme en présence de brucine, toutes les gouttes tournent dans le même sens avec ω_g et G de signes opposés, nous en avons conclu que $\xi_L > 0$ dans le SSY.

On peut alors écrire une relation similaire à l'équation (3.2) en reformulant l'équation

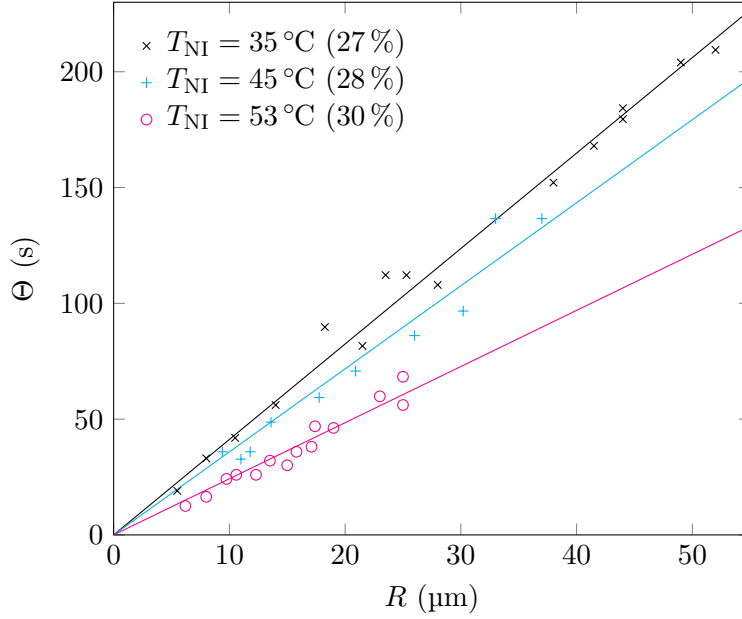


FIGURE 3.9 – Période de rotation en fonction du rayon avec $\Delta T = 20\text{ °C}$ et différentes fractions massiques de SSY. La fraction massique de SSY dans chaque mélange est indiquée dans la légende à côté de la valeur associée de T_{NI} .

(3.3) :

$$-\frac{\gamma_1 \omega_g}{\xi_L G} = \frac{\alpha_0}{R} : \quad (3.4)$$

On retrouve bien que le signe de l'angle de torsion α_0 fixe le signe de la vitesse de rotation. Notons qu'à nouveau le rôle de la longueur d'ancrage a été négligé : si cette longueur jouait un rôle important, alors la période de rotation devrait dévier de son comportement linéaire en R , ce qui ne semble pas être le cas pour les tailles de gouttes étudiées.

3.4.2 Rôle de la concentration en SSY

Pour finir, nous avons mesuré la période de rotation de la texture des gouttes NTB dans des mélanges possédant des fractions massiques différentes de SSY. Faire varier la concentration de SSY a principalement pour effet de changer la température de coexistence T_{NI} , la viscosité rotationnelle γ_1 et les constantes élastiques (et donc α_0) [39]. Ces mesures ont été effectuées dans des échantillons d'épaisseur $d = 110\text{ μm}$ et avec $\Delta T = 20\text{ °C}$. Nos données sont montrées sur la figure 3.9. Ce graphe montre que les gouttes ralentissent lorsque la fraction massique de SSY augmente. Ce résultat peut s'interpréter en terme de torsion spontanée des gouttes, laquelle diminue quand la concentration de SSY augmente.

3.5 Conclusion

En résumé, nous avons montré expérimentalement un résultat essentiel sur l'effet Lehmann : *la rotation de la texture interne des gouttes est due à la chiralité du champ de directeur et pas à la chiralité de la phase.*

À l'aide d'une analyse dimensionnelle, nous avons par ailleurs dérivé des lois permettant de décrire la relation entre la vitesse de rotation de la texture et le rayon de la goutte pour chaque type de texture. Ces lois sont cependant très limitées, car elles ne fournissent pas d'explication théorique de l'effet Lehmann. Les deux chapitres suivants s'intéresseront de manière plus ciblée à l'origine de l'effet Lehmann, en précisant la nature de la rotation de la texture des gouttes (chapitre 4) et en analysant la pertinence des couplages thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich dans l'effet Lehmann (chapitre 5).

Chapitre 4

Effet Lehmann : effets hydrodynamiques

Dans ce chapitre, nous présentons une expérience permettant de répondre à la question récurrente suivante : la rotation de la texture dans l'effet Lehmann est-elle due à une rotation en bloc de la goutte ou à une rotation sur place du directeur ? Cette question se pose, car l'examen du contraste optique des gouttes en cours de rotation ne permet évidemment pas de trancher, les deux modes de rotation produisant les mêmes images au microscope.

Notons toutefois que plusieurs éléments suggèrent l'absence d'écoulement hydrodynamique. Le premier d'entre eux repose sur l'observation directe des gouttes au microscope qui montre que les gouttes ne semblent pas se sentir, même lorsqu'elles sont quasiment au contact, qu'elles tournent dans le même sens – comme c'est toujours le cas dans les cholestériques – ou en sens opposé comme cela peut se produire dans la phase nématique du cristal liquide chromonique. Le second élément qui plaide en défaveur des écoulements concerne les effets d'épaisseur, inexistantes pour les gouttes non confinées même lorsque leur taille devient comparable à l'épaisseur de l'échantillon. Notons enfin que l'observation attentive des poussières que l'on rencontre parfois dans les échantillons n'a jamais révélé le moindre écoulement dans le voisinage des gouttes. Et nous avons observé des milliers de gouttes !

Alors pourquoi tenter une nouvelle expérience ? La première réponse est que les observations précédentes sont plutôt qualitatives et peut-être insuffisantes pour révéler un écoulement à l'intérieur ou au voisinage immédiat des gouttes. La seconde est la publication d'un article de nos collègues japonais Yoshioka *et al.*[25] qui prétendent observer une rotation en bloc des gouttes en bandes. Pour obtenir ce résultat, ces auteurs réalisent une expérience de marquage par photoblanchiment d'une sonde fluorescente qui leur permet de détecter les écoulements.

Intrigué par ce résultat qui nous semblait contraire à toutes nos observations, nous avons décidé de reproduire cette expérience en l'améliorant sensiblement, notamment au niveau du traitement des images.

Dans la suite nous décrirons d'abord notre montage expérimental, légèrement différent de celui utilisé par le groupe japonais. Puis nous présenterons les résultats que nous avons

obtenus avec les gouttes CB et CTB avant de conclure sur la nature de la rotation des textures. Soulignons d’ores et déjà que nous ne confirmons pas les mesures des japonais avec lesquels nous sommes en total désaccord.

Le travail de ce chapitre a conduit à la publication d’un article [61]. Cette expérience a également été utilisée dans la référence [27].

4.1 Méthode expérimentale

Le montage expérimental et la procédure utilisée pour observer l’effet Lehmann ont déjà été présentés dans les chapitres précédents. Nous nous intéressons ici uniquement aux gouttes CB obtenues dans un mélange de 7CB + R811 et aux gouttes CTB obtenues dans un mélange de CCN-37 + CC¹. Chaque mélange est systématiquement dopé avec une fraction massique de 0.05 % de la sonde fluorescente NBD C6-ceramide (*N*-[2-hydroxy-1-(hydroxy-méthyl)-3-heptadécényl]-6-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino], Interchim). Cette sonde est intéressante pour deux raisons : elle possède un excellent rendement quantique qui permet de travailler avec des concentrations très faibles, et plus important, elle est facilement blanchie par un laser, ce qui permet d’éviter de chauffer l’échantillon et de fondre la goutte pendant le tir laser².

La figure 4.1 montre un schéma du montage expérimental complet, constitué de trois parties. La partie du milieu est formé par les deux fours et l’échantillon. La partie supérieure a été conçue pour visualiser le signal de fluorescence en réflexion. Elle inclut une lampe à vapeur de mercure éclairant l’échantillon en réflexion, ainsi qu’une caméra CCD (C4742, Hamamatsu) récupérant le signal de fluorescence à travers un objectif de microscope (x10). Le filtre de fluorescence du cube I3 (Leica Microsystems) sélectionne à l’entrée le signal d’excitation ($\lambda = 450 - 490$ nm) et en sortie le signal d’émission uniquement ($\lambda \geq 515$ nm).

La partie inférieure a été conçue afin de créer facilement des taches de blanchiment dans l’échantillon, en se basant sur la technique de redistribution de fluorescence après photoblanchiment (FRAP, *fluorescence recovery after photobleaching*). Un laser à solide (Sapphire SF 488-100 CW CDRH, Coherent) crée un faisceau gaussien (longueur d’onde $\lambda = 488$ nm), qui est ensuite nettoyé par un filtre spatial et focalisé dans l’échantillon à l’aide du condenseur du microscope, de longueur focale 1 cm. Un diaphragme fabriqué sur mesure (S1) permet de fixer la durée d’exposition du laser, tandis qu’un autre diaphragme (S2) protège la caméra durant l’exposition. Dans toutes les expériences, la durée du tir est de 40 ms et la puissance du laser est de 10 mW. Le diaphragme S1 peut aussi être remplacé par un filtre absorbant permettant d’observer le laser directement avec la caméra. Dans ce cas, la taille de la tache et sa position sur l’écran de la caméra peuvent être réglées de manière très précise. Les deux diaphragmes et le filtre absorbant sont pilotés par une carte Arduino Uno. La caméra et la carte Arduino sont interfacées avec un pro-

1. Nous n’avons pas pu réaliser cette expérience avec des gouttes NTB de SSY, car la longueur d’onde de notre laser $\lambda = 488$ nm tombe en plein dans la bande d’absorption des suspensions de SSY (seules les longueurs d’onde supérieures à 550 nm sont transmises).

2. Nous avons en effet rencontré ce problème en utilisant des sondes plus classiques comme le Nile Red ou la DiA.

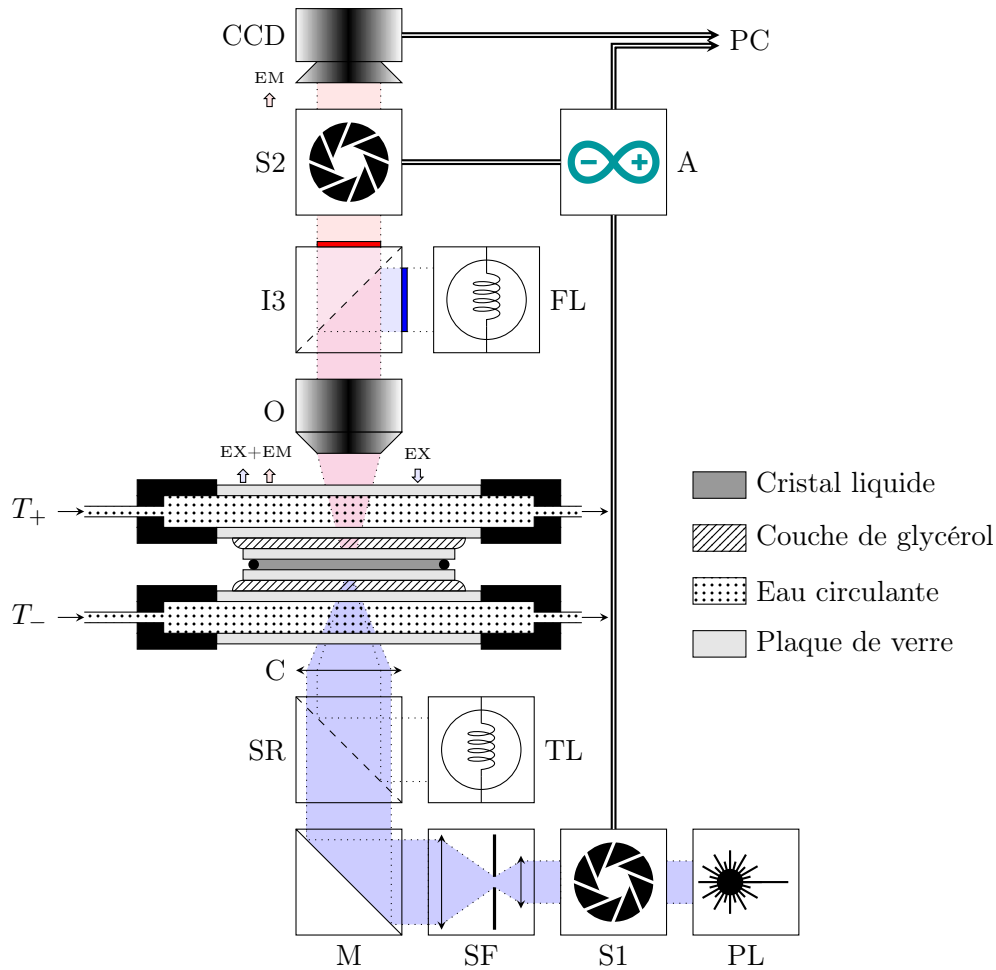


FIGURE 4.1 – Montage utilisé pour l'expérience de FRAP. L'échantillon est observé en réflexion avec la lampe à vapeur de mercure FL, l'objectif O et la caméra CCD. Le filtre de fluorescence du cube I3 permet d'éclairer l'échantillon uniquement avec le signal d'excitation EX et de filtrer le signal réfléchi EX afin de ne garder que le signal d'émission EM de la sonde. Les taches de blanchiment sont créées en focalisant dans l'échantillon le faisceau gaussien du laser PL avec le condenseur C, après l'avoir nettoyé avec le filtre spatial SF. Le temps d'exposition est fixé par deux diaphragmes S1 et S2 contrôlés par une carte Arduino A (S2 protège la caméra pendant l'exposition). Pour finir, la lampe TL et le séparateur de faisceau SR nous permettent d'observer l'échantillon en transmission avec de la lumière naturelle. Par souci de clarté, le filtre absorbant, les polariseurs, et les platines de translation ne sont pas représentés.

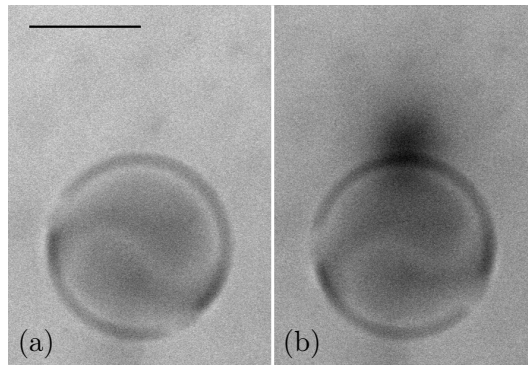


FIGURE 4.2 – Deux images brutes du signal de fluorescence d’une goutte cholestérique en coexistence avec le liquide isotrope, capturées avant (a) et après (b) un tir laser près de la surface de la goutte. Mélange de 7CB + 0.25 % R811 + 0.05 % NBD C6-ceramide, épaisseur $d = 21 \mu\text{m}$. La barre noire représente $50 \mu\text{m}$.

gramme Labview. Pour finir, les deux fours et l’échantillon peuvent être déplacés grâce à deux platines de translation de manière à ajuster précisément la position de l’échantillon par rapport au faisceau laser. De plus, une lampe halogène et un séparateur de faisceau permettent d’observer l’échantillon en transmission (entre polariseur et analyseur croisés lorsque nécessaire) et en lumière naturelle. Avec ce système, il est très facile de blanchir l’échantillon au voisinage de n’importe quelle goutte et suivre ensuite l’évolution de la tache de blanchiment.

Finissons cette section en soulignant que lorsque qu’un tir laser est effectué, l’échantillon est blanchi dans toute l’épaisseur et donc la tache de blanchiment correspond en toute rigueur à une zone cylindrique de molécules blanchies. Nous supposons ici que l’on peut modéliser une telle tache en moyennant dans l’épaisseur la concentration de molécules fluorescente et en ne considérant que la diffusion et l’advection dans le plan horizontal de l’échantillon. Notre montage n’est donc sensible qu’aux écoulements horizontaux moyen, et ne peut pas détecter des écoulements complexes sortant du plan. Ici, cette limitation n’est pas très gênante car nous souhaitons mettre en évidence l’existence ou non d’une rotation solide de la goutte, pour laquelle seuls des écoulements horizontaux sont concernés.

4.2 Résultats

4.2.1 Gouttes en bandes

Commençons par présenter et discuter nos résultats obtenus dans des gouttes CB, tout d’abord dans un mélange de 7CB dopé avec 0.05 % de la sonde fluorescente et 0.25 % de R811, puis dans des mélanges plus concentrés en R811. La concentration de 0.25 % de R811 n’a pas été choisie au hasard, mais de manière à maximiser le rapport vitesse/taille lorsque la goutte a un diamètre typique de $50 - 100 \mu\text{m}$. Dans un échantillon d’épaisseur $d = 21 \mu\text{m}$, nous avons créé une tache de blanchiment à proximité d’une goutte de rayon

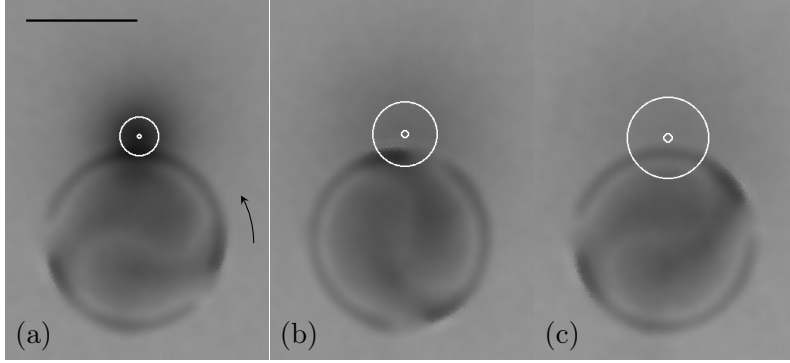


FIGURE 4.3 – Représentations en images (lissées par un filtre adaptatif de Wiener) du signal \hat{s} calculées à partir de la goutte de la figure 4.2 pour $\Delta t = 0.5$ s (a), 11.726 s (b) et 23.064 s (c). La goutte tourne à une vitesse angulaire $\omega_g = 0.139$ rad/s lorsque $\Delta T = -10$ K. Le point blanc représente le centre de la fonction gaussienne de régression et le cercle blanc représente le cercle d'équation $|\vec{x} - \vec{x}_0| = \sigma/2$. La barre noire représente 50 μm .

$R = 43$ μm tournant à une vitesse angulaire $\omega_g \approx 0.139$ rad/s. La figure 4.2 montre cette goutte en microscopie de fluorescence juste avant le tir (photo (a)) et 0.5 s après la création de la tache (photo (b)). En premier lieu, on peut observer que le fond est plus sombre dans la photo (b) que dans la photo (a). Cela est dû au photoblanchiment naturel de la sonde par la lampe à vapeur de mercure. En second lieu, on peut remarquer que ce photoblanchiment n'est pas parfaitement uniforme sur l'image. Cela vient du fait que l'éclairage n'est pas, lui aussi, parfaitement uniforme. En pratique, nous souhaitons détecter uniquement le signal de fluorescence venant de la tache ; nous avons donc besoin d'éliminer les contributions venant du photoblanchiment naturel et de l'éclairage non-uniforme. Afin de réaliser ceci, nous avons résolu l'équation de diffusion/advection pour la concentration de sonde en prenant en compte le terme de destruction venant du photoblanchiment. Ce faisant, nous avons trouvé une estimation pour la contribution de la tache de photoblanchiment (renormalisée à 1 à l'instant initial $t = 0$) :

$$\hat{s}(\vec{x}, t) = \frac{I(\vec{x}, t) - I_0}{I(\vec{x}, 0) - I_0} e^{\alpha[I(\vec{x}, 0) - I_0]t}. \quad (4.1)$$

Dans cette équation, $I(\vec{x}, t)$ représente l'intensité au point \vec{x} à l'instant t dans la séquence d'acquisition, I_0 est une moyenne du bruit additif introduit par la caméra, et α est le taux de destruction de la sonde par unité d'intensité de lumière. L'origine des temps $t = 0$ est choisie juste avant le tir, lorsqu'il n'y a pas de tache de blanchiment. La démonstration complète de cette formule est disponible dans l'annexe 4.A. Notons que, par définition, \hat{s} est approximativement égal à 1 loin de la tache et est strictement inférieur à 1 à l'intérieur. Pour chaque acquisition, la valeur du taux de destruction α est obtenue à partir d'une régression linéaire en fonction du temps de la quantité

$$\frac{1}{I(\vec{x}, 0) - I_0} \ln \left[\frac{I(\vec{x}, t) - I_0}{I(\vec{x}, 0) - I_0} \right] \quad (4.2)$$

mesurée dans le fluide isotrope loin de la tache, où nous imposons $\hat{s} \approx 1$.

Pour finir, notons que l'expression de \hat{s} est seulement valide dans le liquide isotrope et pas à l'intérieur de la goutte. En effet, le signal de fluorescence à l'intérieur de la goutte dépend de l'orientation des bandes et donc change au cours du temps en chaque point, même lorsqu'il n'y a pas de photoblanchiment. Ce phénomène supplémentaire, certainement lié à la variation d'indice optique le long de l'axe hélicoïdal, n'est pas pris en compte dans notre analyse, qui s'applique uniquement pour un indice optique constant. Pour cette raison, l'analyse de la tache sera conduite en prenant en compte uniquement le signal d'intensité mesuré à l'extérieur de la goutte. Dans la suite, nous montrerons \hat{s} sous forme d'une image en utilisant un \hat{s} effectif à l'intérieur de la goutte. Ce dernier est obtenu en remplaçant $[I(\vec{x}, 0) - I_0]$ dans l'équation (4.1) par une régression linéaire de la même quantité à l'extérieur de la goutte. Ce choix est purement arbitraire mais permet de visualiser les bandes et leur rotation à l'intérieur de la goutte. Cela est visible sur la figure 4.3, où la fonction \hat{s} correspondant à la goutte montrée sur la figure 4.2 est représentée à trois instants différents définis par $\Delta t = t - t_{\text{shot}}$ (en notant t_{shot} l'instant où le tir laser se termine). Nous mentionnons que pour améliorer le confort visuel, un filtre adaptatif de Wiener a été utilisé pour lisser les images de \hat{s} dans la figure 4.3. Cependant, toutes les analyses ont été conduites sur le signal brut. Ces images montrent que l'effet du photoblanchiment naturel est très bien corrigé par le facteur exponentiel dans l'expression de \hat{s} .

Intéressons-nous maintenant à l'analyse quantitative de ces images. Notre objectif est de déterminer si la tache est advectée ou non par la goutte lorsque la texture tourne. Une rapide visualisation de la vidéo SM6 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>) montre que la tache ne semble pas bouger.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons effectué un ajustement du signal brut \hat{s} avec la fonction gaussienne

$$s_g(\vec{x}, t) = s_0(t) + \Delta s(t) \exp \left\{ -\frac{[\vec{x} - \vec{x}_0(t)]^2}{2\sigma(t)^2} \right\}.$$

Cet ajustement a été effectué en choisissant une région d'intérêt (ROI, *region of interest*) autour de la tache de photoblanchiment et en éliminant tous les points contenus dans l'intersection de la goutte avec la ROI. Les points restants ont alors été utilisés comme données d'entrée dans l'algorithme de Levenberg-Marquardt, qui nous permet de déterminer les paramètres de la gaussienne s_0 , Δs , \vec{x}_0 et σ en fonction du temps. Les deux paramètres essentiels sont \vec{x}_0 , marqué par un point blanc sur la figure 4.3, et la demi-variance $\sigma/2$, représentée par le cercle blanc d'équation $|\vec{x} - \vec{x}_0| = \sigma/2$ sur la même figure. Ces deux éléments sont aussi montrés dans la vidéo SM6.

Avant de commenter ces résultats, nous devons auparavant vérifier la validité et la précision de la régression non-linéaire. En effet, un examen visuel est clairement insuffisant, en particulier à la fin de l'enregistrement lorsque le signal devient extrêmement faible. Pour cette raison, et afin d'effectuer une comparaison plus quantitative entre le modèle de régression et les données brutes, nous avons comparé les deux distributions polaires marginales calculées à partir de \hat{s} et de s_g . Dans le cas de \hat{s} , ces distributions sont définies

de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\hat{g}_r(r, t) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \hat{s}(r, \theta, t) d\theta, \\ \hat{g}_\theta(\theta, t) &= \frac{1}{R_{\text{tot}}} \int_0^{R_{\text{tot}}} \hat{s}(r, \theta, t) dr,\end{aligned}$$

où le référentiel polaire $\{r, \theta\}$ est centré sur le centre de la tache \vec{x}_0 à chaque instant t . Ainsi défini, \hat{g}_r peut être interprété comme le profil radial moyen à l'intérieur du demi-espace supérieur (où la tache n'intersecte pas la goutte), tandis que \hat{g}_θ peut être vu comme le profil angulaire moyen à l'intérieur du demi-disque supérieur de rayon R_{tot} . La valeur de R_{tot} est toujours choisie égale à la taille de la ROI, qui est systématiquement $\geq 3\sigma(t)$. Ces deux intégrales sont calculées numériquement en discrétisant les intervalles d'intégration et en évaluant \hat{s} en chaque point avec une interpolation bilinéaire.

De manière similaire, les deux distributions marginales pour le modèle gaussien s_g sont définies comme :

$$\begin{aligned}g_r(r, t) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi s_g(r, \theta, t) d\theta \\ &= s_0(t) + \Delta s(t) \exp\left[-\frac{r^2}{2\sigma(t)^2}\right], \\ g_\theta(\theta, t) &= \frac{1}{R_{\text{tot}}} \int_0^{R_{\text{tot}}} s_g(r, \theta, t) dr \\ &\simeq s_0(t) + \Delta s(t) \frac{\sigma(t)}{R_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}.\end{aligned}$$

L'expression de g_θ vient de l'approximation $\text{erf}\left[\frac{R_{\text{tot}}}{\sqrt{2}\sigma}\right] \approx 1$, valide tant que $R_{\text{tot}} \geq 3\sigma$.

À partir de ces définitions, on en déduit immédiatement que, dans le cas idéal d'une fonction gaussienne axisymétrique [telle que définie dans l'équation (4.2.1)], $g_r(r, t)$ est un profil gaussien 1D qui s'aplatit au cours du temps, tandis que $g_\theta(\theta, t)$ est indépendant de θ et décroît au cours du temps. À l'inverse, $\hat{g}_\theta(\theta, t)$ doit dépendre de θ si le profil n'est pas axisymétrique. Cela peut être le cas expérimentalement, d'où l'intérêt de cette fonction pour tester l'axisymétrie de la tache expérimentale. L'interprétation des fonctions \hat{g}_θ et g_θ est encore plus claire en utilisant les définitions suivantes de la variance locale :

$$\hat{\sigma}(\theta, t) = R_{\text{tot}} \left[\frac{\hat{g}_\theta(\theta, t) - s_0(t)}{\Delta s(t)} \right] \sqrt{\frac{2}{\pi}}, \quad (4.3)$$

$$\sigma(\theta, t) = R_{\text{tot}} \left[\frac{g_\theta(\theta, t) - s_0(t)}{\Delta s(t)} \right] \sqrt{\frac{2}{\pi}} \equiv \sigma(t). \quad (4.4)$$

Les fonctions σ , $\hat{\sigma}$, g_r et \hat{g}_r sont tracées sur la figure 4.4. Concernant le profil expérimental \hat{g}_r , nous observons qu'il relaxe assez rapidement vers le modèle gaussien g_r , bien qu'il ne soit pas parfaitement gaussien au début. Quant au profil expérimental de variance $\hat{\sigma}$, il est assez plat et égal en moyenne à la variance du modèle gaussien σ , même à la fin de

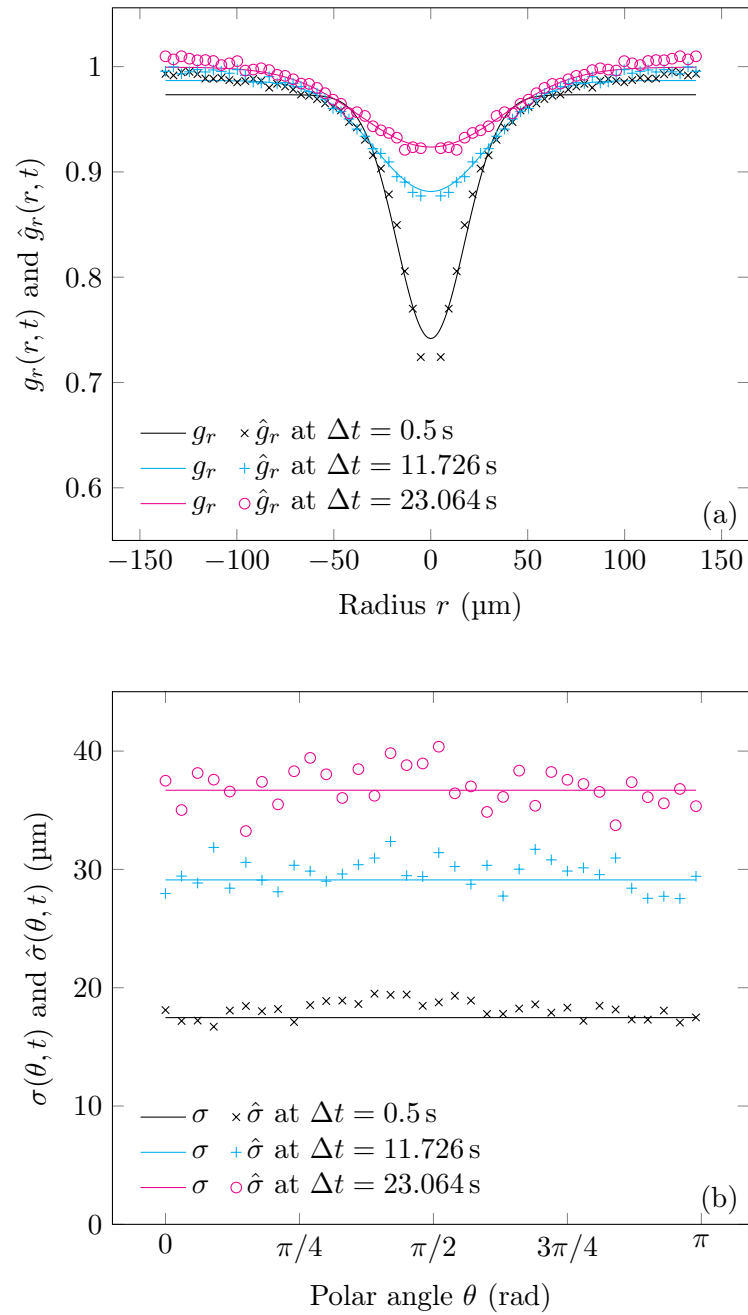


FIGURE 4.4 – Comparaison entre les profils radiaux (a) et les profils de variance (b) du signal \hat{s} de la figure 4.3 (marqueurs) et du modèle gaussien s_g (lignes) pour trois Δt différents. Notons que les profils radiaux ont été symétrisés autour de 0 pour une meilleure visualisation.

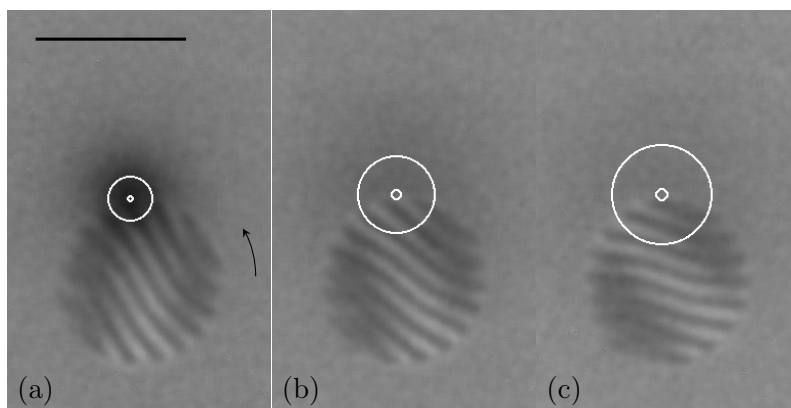


FIGURE 4.5 – Même chose que sur la figure 4.3 avec une goutte plus torsadée de rayon $R = 28 \mu\text{m}$ tournant à vitesse angulaire $\omega_g \approx 0.036 \text{ rad/s}$ lorsque $\Delta T = -10 \text{ K}$. $\delta t = 0.5 \text{ s}$ (a), 10.281 s (b) et 20.174 s (c). Mélange de 7CB + 0.63 % R811 + 0.05 % NBD C6-ceramide. La barre noire représente $50 \mu\text{m}$.

l’acquisition. Cela montre que la tache reste axisymétrique. Ces résultats permettent ainsi de valider notre méthode d’analyse des données expérimentales.

Nous pouvons maintenant affirmer que le centre de la tache de blanchiment ne se déplace pas à la précision de la mesure, bien que la texture de la goutte effectue un demi-tour. Plus précisément, le centre de la tache $\vec{x}_0(t)$ possède une trajectoire erratique et ne s’éloigne pas de plus de $3.5 \mu\text{m}$ de sa position initiale pendant toute la durée de l’acquisition. De plus, la tache reste axisymétrique comme il se doit dans un fluide au repos, ce qui est crucial dans notre analyse. Ces résultats montrent qu’il n’y a pas d’écoulement détectable à l’extérieur de la goutte. Cela suggère que la goutte ne tourne pas comme un solide, car dans ce cas nous devrions détecter un écoulement. En effet, une rotation solide de la goutte impliquerait une vitesse non nulle sur la surface de la goutte, créant un écoulement de cisaillement dans le fluide isotrope sur une distance de l’ordre du rayon de la goutte lorsque $2R < h$ (dans ce cas, la goutte est sphérique [55]) et de l’ordre de h lorsque $2R > h$ (comme dans notre cas). Cet écoulement devrait advecter et déformer la tache de manière visible, ce que nous ne voyons pas.

Notons que nos résultats sont en contradiction avec ceux de nos collègues japonais cités dans l’introduction [25] qui prétendent détecter un écoulement de type rotation solide à l’intérieur des gouttes. Cependant, un lecteur attentif pourrait objecter que dans notre expérience le champ de directeur est beaucoup moins torsadé que dans le cas de Yoshioka *et al.*, où le nombre de bandes est plus grand (8 au lieu de 1 ici). Afin de tester si cette différence pourrait expliquer le désaccord entre les deux expériences, nous avons effectué des mesures complémentaires dans des mélanges plus concentrés en R811. Dans aucun de ces mélanges, nous n’avons détecté la présence d’un écoulement à l’extérieur des gouttes, quel que soit le nombre de bandes à l’intérieur. Afin d’illustrer ce point, nous montrons sur la figure 4.5 et dans la vidéo SM7 (<https://www.syncpoint.fr/#Work>) un exemple de goutte similaire à celle étudiée par Yoshioka *et al.*. Dans cette expérience, la concentration

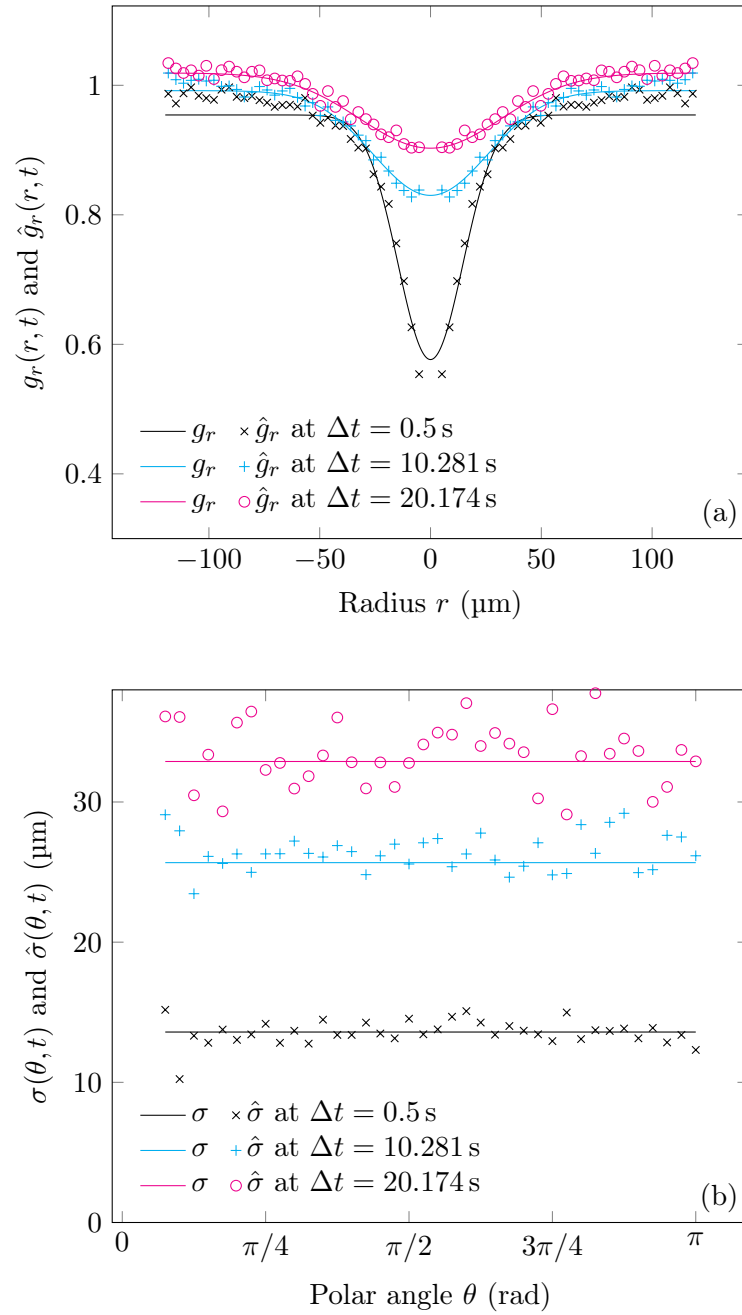


FIGURE 4.6 – Mêmes grandeurs que sur la figure 4.4 pour la goutte montrée sur la figure 4.5.

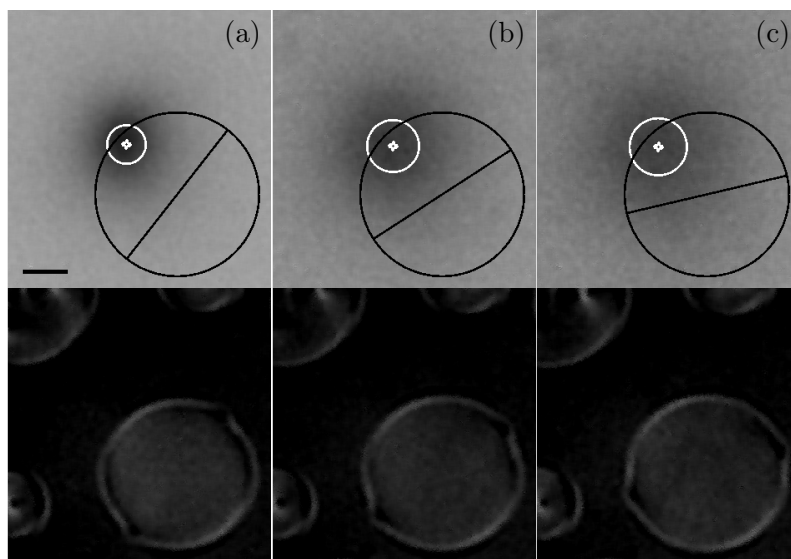


FIGURE 4.7 – Signal de fluorescence \hat{s} après photoblanchiment (images du dessus) et images en transmission entre polariseur et analyseur croisés en lumière blanche (images du dessous) pour $\Delta t = 0.5$ s (a), 10.17 s (b) et 19.84 s (c). La barre noire représente 10 μm . Le cercle noir représente l'interface de la goutte. La ligne noire oblique représente l'orientation de l'axe bipolaire. Le point blanc représente le centre $\vec{x}_0(t)$ du modèle gaussien s_g , et le cercle blanc représente le cercle d'équation $|\vec{x} - \vec{x}_0| = \sigma/2$. Mélange de CCN-37 + 5.9 % CC + 0.05 % NBD C6-ceramide, épaisseur de 21 μm , $\Delta T = 5$ K.

de R811 est de 0.63 %, le rayon de la goutte vaut $R \approx 28 \mu\text{m}$, le nombre de bandes est égal à 8 et la goutte tourne de $\sim 40^\circ$ pendant la durée d'acquisition (≈ 20 s). La même méthode d'analyse que précédemment montre que le centre de la tache est immobile (plus précisément, il a une trajectoire erratique et il ne bouge pas de plus de 2.4 μm). De plus, la tache reste axisymétrique comme on le voit sur la figure 4.6, ce qui montre qu'il n'y a pas d'écoulement visible à l'extérieur de la goutte.

Notre conclusion est donc que les gouttes CB ne tournent pas comme un solide, quel que soit le nombre de bandes à l'intérieur. Le désaccord avec le groupe japonais est peut-être dû à un artefact dans leurs mesures, particulièrement difficiles à interpréter lorsque la tache est créée à l'intérieur de la goutte, au milieu des bandes qui modulent son intensité, et lorsque la texture tourne aussi lentement que dans leur expérience ($\omega_g \approx 0.028$ rad/s).

4.2.2 Gouttes bipolaires torsadées

Nous présentons maintenant nos résultats obtenus avec des gouttes CTB dans un échantillon de CCN-37 + 5.9 % CC + 0.05 % NBD C6-ceramide d'épaisseur 21 μm . Notons que dans ce mélange, la biréfringence est extrêmement faible, de sorte que la texture interne de la goutte, visible en transmission en lumière naturelle, devient presque invisible en microscopie de fluorescence. En conséquence, il est possible de tirer à l'intérieur de la

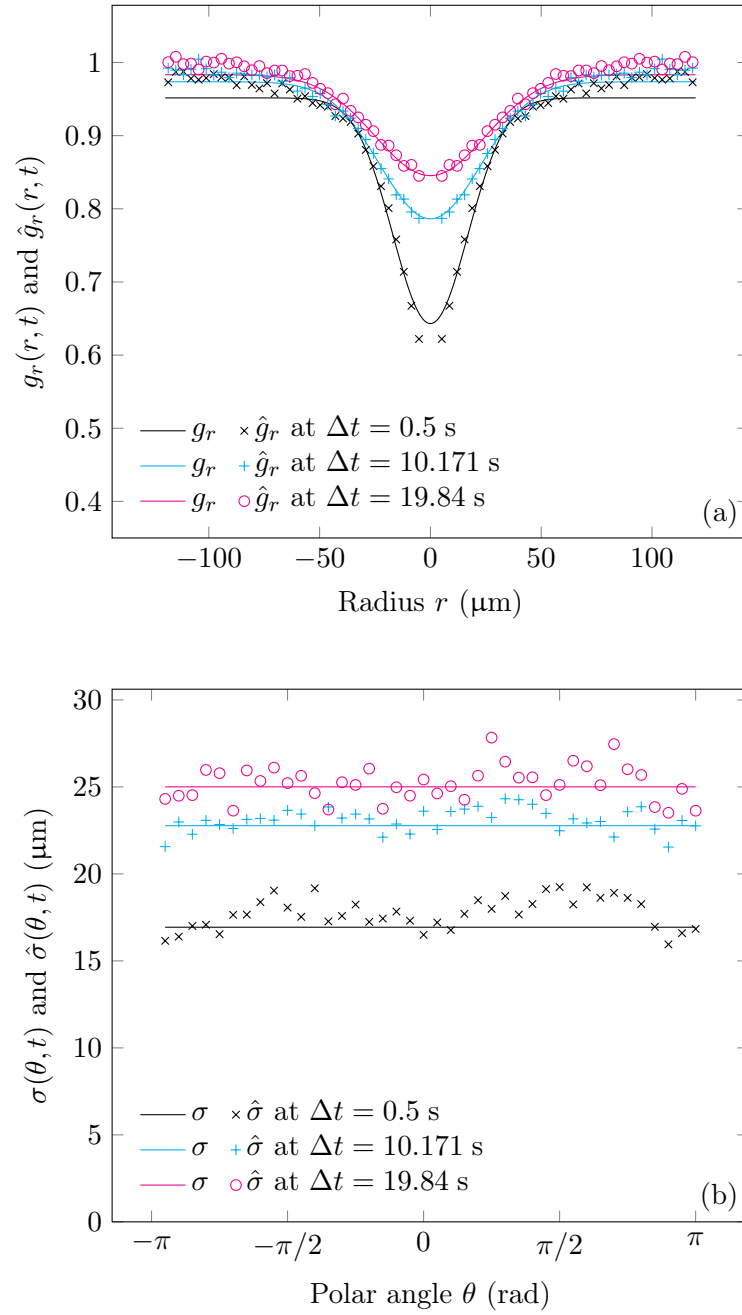


FIGURE 4.8 – Comme sur la figure 4.4 pour la goutte montrée sur la figure 4.7.

goutte et d'analyser la tache de blanchiment avec les mêmes outils que précédemment³.

La figure 4.7 montre un exemple de tir proche de l'interface d'une goutte de rayon $R \approx 35 \mu\text{m}$ ainsi que les résultats de la régression du signal \hat{s} avec la fonction gaussienne s_g . Cet exemple montre que le centre de la tache de blanchiment (marqué par un point blanc dans les images supérieures de la figure 4.7) ne bouge pas au bruit expérimental près pendant la rotation de la texture (voir aussi la vidéo SM8 <https://www.syncpoint.fr/#Work>). Ce résultat nous indique qu'il n'y a pas d'écoulement visible dans le plan de l'échantillon et donc que la goutte ne tourne pas comme un solide. Notons que, comme on le voit sur la figure 4.8, la tache reste circulaire au cours du temps avec une très bonne approximation. Cela vient du fait que l'orientation du directeur change au cœur de la tache et que le coefficient de diffusion moyen $(D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$ est très proche du coefficient de diffusion de la sonde dans le liquide isotrope D_I (cf. annexe 4.B)

4.3 Conclusion

Nous avons montré expérimentalement que dans l'effet Lehmann, la rotation de la texture est liée à une rotation sur place des molécules, et pas à une rotation solide de la goutte comme l'ont affirmé les japonais, que la texture soit en bandes ou bipolaire torsadée⁴.

Dans la partie suivante, nous utiliserons ce résultat pour négliger les écoulements dans une modélisation « à la Leslie » de l'effet Lehmann uniquement basée sur les effets thermomécaniques. Cela nous permettra en particulier d'analyser la pertinence des termes de type nématique d'Akopyan et Zel'dovich, ce qui n'avait jamais été fait auparavant.

3. En particulier, le signal \hat{s} de la tache peut cette fois-ci être calculé à la fois à l'intérieur et l'extérieur de la goutte en utilisant l'équation (4.1) puisque la texture interne de la goutte n'est pas visible.

4. Notons que nous sommes arrivés à la même conclusion pour des gouttes de CCN-37 orientées par un champ électrique. Nos résultats concordent avec ceux des japonais qui n'observent pas non plus d'écoulement dans ce type de gouttes où aucune bande ne vient perturber la mesure.

4.A Annexe : Estimation du signal de la tâche de blanchiment

Dans cette annexe, nous montrons comment traiter les images brutes enregistrées expérimentalement afin d'en extraire l'unique contribution de la tâche blanchie. En effet, à cause du photoblanchiment naturel par la lampe à vapeur de mercure, le fond non uniforme de l'image (variation typique de 5–10 % à l'intérieur de la ROI) a une évolution temporelle non triviale. Nous représentons la séquence d'acquisition par une fonction $I(\vec{x}, t)$, où \vec{x} est la position d'un point dans l'image et t l'instant d'acquisition de l'image. Comme cette séquence correspond à un signal de fluorescence, nous supposons que

$$I(\vec{x}, t) = \{1 - \chi_{[t_1, t_2]}(t)\} f_{\text{FL}}(\vec{x})c(\vec{x}, t) + b(\vec{x}, t), \quad (4.5)$$

où $f_{\text{FL}}(\vec{x})$ représente l'intensité reçue en \vec{x} de la lumière venant de la lampe, $c(\vec{x}, t)$ la concentration renormalisée de molécules fluorescentes avec $c(\vec{x}, 0) = 1$ et $b(\vec{x}, t)$ le bruit additif introduit par la caméra. La fonction $\chi_{[t_1, t_2]}$ est la fonction indicatrice de l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$ durant lequel le diaphragme du laser est ouvert et le diaphragme de la caméra fermé. Les quantités I et b sont sans unité mais dépendent des réglages de la caméra. Dans toutes nos expériences, nous avons travaillé en mode 12 bits, de telle sorte que la moyenne et la déviation standard du bruit valent respectivement $I_0 \equiv \mathbb{E}(b) \approx 201.4$ et $\text{std}(b) \approx 3.120$, la valeur maximale mesurée par la caméra étant de 4096. Ici, \mathbb{E} est l'espérance mathématique, estimée à l'aide d'une moyenne arithmétique d'un échantillon statistique, et la déviation standard est définie comme $\text{std}(b) \equiv [\mathbb{E}(b^2) - \mathbb{E}(b)^2]^{1/2}$.

La concentration en sonde doit satisfaire à l'équation de diffusion/advection, avec un terme additionnel de destruction correspondant au photoblanchiment :

$$\frac{dc}{dt} = D \vec{\nabla}^2 c - \alpha (f_{\text{FL}} + \chi_{[t_1, t_2]} f_{\text{PL}}) c, \quad (4.6)$$

où $d/dt = \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$ est la dérivée lagrangienne, D le coefficient de diffusion de la sonde dans le cristal liquide, α le taux de destruction de la sonde, tandis que f_{FL} (resp. f_{PL}) représente l'intensité locale reçue de la lampe (resp. du laser). En recherchant une solution à l'équation (4.6) sous la forme

$$c(\vec{x}, t) = s(\vec{x}, t)e^{-\alpha f_{\text{FL}}(\vec{x})t},$$

on arrive à l'équation suivante pour s :

$$\frac{ds}{dt} - \frac{s}{\tau} = D \left(\vec{\nabla}^2 s - k^2 s \right) - \alpha \chi_{[t_1, t_2]} f_{\text{PL}} s, \quad (4.7)$$

où $1/\tau = \alpha t (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) f_{\text{FL}}$ et $k^2 = \alpha t \nabla^2 f_{\text{FL}} - \left(\alpha t \vec{\nabla} f_{\text{FL}} \right)^2$.

La valeur de α peut être obtenue à partir d'une acquisition sans tir laser dans une région isotrope, donnant typiquement $\alpha \approx 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. De plus, comme $f_{\text{FL}}(\vec{x})$ représente un fond presque – mais pas parfaitement – uniforme, nous pouvons supposer que $|\vec{\nabla} f_{\text{FL}}| \ll |\vec{\nabla} s|$. En conséquence, nous pouvons négliger dans l'équation (4.7) les deux

termes proportionnels à s/τ et à k^2s pour une expérience d'une durée typique de 30 s. Nous pouvons ainsi écrire l'équation finale pour s sous la forme simplifiée :

$$\frac{ds}{dt} = D \vec{\nabla}^2 s - \alpha \chi_{[t_1, t_2]} f_{\text{PL}} s. \quad (4.8)$$

Cette équation est similaire à l'équation (4.6) sans f_{FL} . Pour cette raison, elle constitue une bonne approximation de la situation idéale où la lampe à vapeur de mercure ne provoque pas de photoblanchiment. Nous pouvons ainsi interpréter s comme la contribution de la tache blanchie au signal de fluorescence et $\exp[-\alpha f_{\text{FL}}(\vec{x})t]$ comme la contribution du fond non-uniforme, décroissant lentement à cause du photoblanchiment naturel par la lampe à vapeur de mercure.

Expérimentalement, nous n'avons accès qu'à $I(\vec{x}, t)$ et α . La grandeur s peut être estimée à partir de l'équation (4.5) :

$$s(\vec{x}, t) = \frac{\mathbb{E}[I(\vec{x}, t)] - I_0}{\mathbb{E}[I(\vec{x}, 0)] - I_0} e^{\alpha\{\mathbb{E}[I(\vec{x}, 0)] - I_0\}t}, \quad (4.9)$$

en utilisant le fait que $c(\vec{x}, 0) = 1$. Nous pouvons alors déduire l'estimation la plus simple \hat{s} de s en remplaçant $\mathbb{E}(I)$ par I (une approximation valide puisque la déviation standard du bruit est négligeable devant $I - I_0$) :

$$\hat{s}(\mathbf{x}, t) = \frac{I(\mathbf{x}, t) - I_0}{I(\mathbf{x}, 0) - I_0} e^{\alpha[I(\mathbf{x}, 0) - I_0]t},$$

Comme expliqué dans le corps principal du texte, cette formule n'est valide qu'à l'extérieur (et pas à l'intérieur) des gouttes CB de 7CB, tandis qu'elle s'applique à la fois à l'extérieur et à l'intérieur des gouttes CTB de CCN-37.

4.B Annexe : Mesure de l'anisotropie de diffusion de la sonde

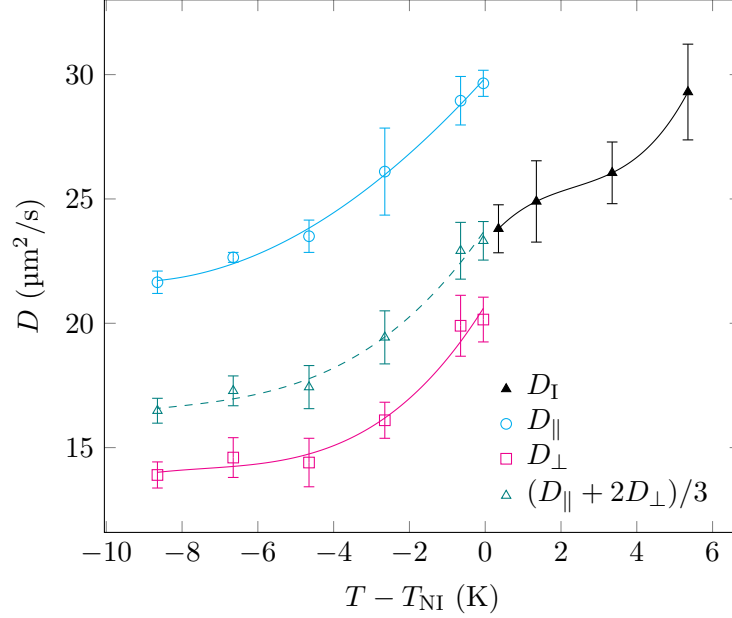


FIGURE 4.9 – Coefficients de diffusion mesurés par FRAP de la sonde fluorescente NBD C6-ceramide dans les phases nématique et isotrope du CCN-37. Les lignes solides et en traits pointillés sont des guides pour les yeux.

Nous avons mesuré par FRAP les coefficients de diffusion de la sonde fluorescente NBD C6-ceramide dans les phases nématique et isotrope du CCN-37. Pour cette expérience, nous avons préparé un échantillon d'épaisseur $21\ \mu\text{m}$ rempli avec le mélange CCN-37 + 0.05 % NBD C6-ceramide. Les deux lames de verre ont été traitées en ancrage planaire unidirectionnel le long de l'axe x . Cet ancrage est obtenu en déposant à la tournette (3000 tr/min pendant 90 s) une fine couche de polyimide Nissan 0825 préalablement dissout dans le solvant 25 de Nissan (5 % en masse). Cette couche est ensuite séchée pendant 1 min à $80\ ^\circ\text{C}$ puis recuite à $280\ ^\circ\text{C}$ pendant 30 min. L'ancrage unidirectionnel est obtenu en frottant la surface suivant l'axe x avec un tissu en feutre doux spécialement conçu pour cette application.

Le signal de fluorescence \hat{s} a été mesuré comme précédemment. Nous avons ensuite effectué une régression non-linéaire de ce signal avec un modèle gaussien du type

$$s(t) + \Delta s(t) \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma_{\parallel}(t)^2} - \frac{y^2}{2\sigma_{\perp}(t)^2} \right]$$

dans la phase nématique et du type

$$s(t) + \Delta s(t) \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma_{\text{I}}(t)^2} \right]$$

dans la phase isotrope.

Les coefficients de diffusion sont déduits d'une régression linéaire de $\sigma_\alpha^2(t) - \sigma_\alpha^2(0)$ avec une droite de pente $2D_\alpha$, où $\alpha = \text{I}, \parallel, \perp$. Nos résultats sont montrés sur la figure 4.9. À partir de ces données, nous calculons à la température de transition $(D_\parallel + 2D_\perp)/3 \approx 23.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$, ce qui est effectivement très proche de $D_{\text{I}} \approx 24 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

Chapitre 5

Sur l'importance des effets thermomécaniques dans l'effet Lehmann

Dans ce chapitre, nous proposons d'analyser théoriquement les mesures de vitesse de rotation des gouttes du chapitre 3. Le modèle que nous allons présenter n'est pas complètement nouveau puisqu'une version simplifiée, tenant compte uniquement du terme de Leslie, peut être trouvé dans la thèse d'Alain Dequidt [18] et dans la référence [17]. L'originalité ici est que les termes d'Akopyan et Zel'dovich décrits dans le chapitre 1 sont rajoutés. Ce point est essentiel si l'on veut expliquer l'effet Lehmann observé dans la phase nématique du cristal liquide chromonique, où l'explication de Leslie ne peut fonctionner puisque cette phase n'est pas chirale. Ce modèle s'appuiera en particulier sur nos calculs de texture du chapitre 2 ainsi que sur l'absence d'écoulement rotationnel démontrée dans le chapitre 4. De l'ajustement de nos mesures de vitesse de rotation avec ce modèle, nous concluons sur la pertinence des effets thermomécaniques dans l'effet Lehmann et la nécessité, ou non, de chercher un autre modèle.

Le travail de ce chapitre a donné lieu à la publication de deux articles [26, 27].

5.1 Modèle théorique de Leslie, Akopyan et Zel'dovich

5.1.1 Modèle général

Commençons par présenter le modèle thermomécanique de l'effet Lehmann. Nous supposons tout d'abord qu'il n'y a aucun écoulement hydrodynamique à l'intérieur de la goutte, et donc que l'équation des couples simplifiée (1.22) peut s'appliquer. Cette hypothèse est raisonnable compte tenu des résultats présentés dans le chapitre précédent, où nous avons montré que la goutte ne pouvait pas tourner comme un solide. Nous cherchons une solution en régime permanent de cette équation, *i.e.* associée à une texture qui tourne à vitesse angulaire constante ω_g autour de l'axe \vec{e}_z du gradient $\vec{G} = G \vec{e}_z$ supposé constant

et vertical. Dans ce cas, le champ vectoriel de directeur doit vérifier la relation suivante :

$$\vec{n}(\vec{r}, t) = \bar{\bar{R}}(\Theta) \vec{n} \left[\bar{\bar{R}}(-\Theta) \vec{r}, t' \right],$$

où $\Theta = \omega_g(t - t')$ est l'angle de rotation de la texture entre les instants t et t' , et $\bar{\bar{R}}(\Theta)$ est la matrice de rotation d'un angle Θ autour de \vec{e}_z . En dérivant l'expression précédente par rapport à t et en faisant tendre t' vers t , on arrive à l'expression suivante :

$$\frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \omega_g \left\{ \frac{\partial \bar{\bar{R}}}{\partial \Theta}(0) \vec{n} - \left[\left(\frac{\partial \bar{\bar{R}}}{\partial \Theta}(0) \vec{r} \right) \cdot \vec{\nabla} \right] \vec{n} \right\}.$$

Un calcul élémentaire montre que $\partial \bar{\bar{R}} / \partial \Theta(0) \vec{x} = \vec{e}_z \times \vec{x}$. L'équation précédente se simplifie donc sous la forme

$$\frac{\partial \vec{n}}{\partial t} = \omega_g \frac{D\vec{n}}{D\Theta},$$

où l'on a défini

$$\frac{D\vec{n}}{D\Theta} = \vec{e}_z \times \vec{n} - \left[(\vec{e}_z \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \right] \vec{n}.$$

Notons que cette dernière quantité peut être interprétée comme le taux de variation angulaire du directeur associé à une rotation solide et sans écoulement de la texture autour de l'axe \vec{e}_z . L'expression de $\partial \vec{n} / \partial t$ nous permet finalement de calculer l'expression du vecteur rotation $\vec{\omega}$ intervenant dans l'équation des couples (1.22) :

$$\vec{\omega} = \omega_g \left(\vec{n} \times \frac{D\vec{n}}{D\Theta} \right). \quad (5.1)$$

Comme la texture est préservée au cours de la rotation, l'énergie libre totale F est conservée au cours du temps¹ :

$$\frac{dF}{dt} = - \int_V \vec{\Gamma}_v \cdot \vec{\omega} dV = 0.$$

En effectuant l'opération $\int_V (1.22) \cdot \vec{\omega} dV$ et en utilisant l'équation précédente, on obtient la relation suivante :

$$\int_V \gamma_1 |\vec{\omega}|^2 dV = \int_V \vec{\Gamma}_{TM} \cdot \vec{\omega} dV.$$

En utilisant l'expression de $\vec{\omega}$ donnée dans l'équation (5.1), on peut ainsi exprimer la vitesse de rotation de la texture à l'aide de fonctionnelles du champ de directeur :

$$\omega_g = \frac{\int_V \left(\vec{\Gamma}_{TM} \times \vec{n} \right) \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV}{\int_V \left| \frac{D\vec{n}}{D\Theta} \right|^2 dV}. \quad (5.2)$$

1. Dans cette équation, $\vec{\Gamma}_s$ n'intervient pas, car l'équilibre des couples en surface impose $\vec{\Gamma}_s = 0$ en supposant que l'ancrage à l'interface cholestérique/isotrope est parfaitement glissant (pas de dissipation surfacique).

On retrouve ainsi une formule déjà donnée dans les références [17, 18]. À partir de l'expression de $\vec{\Gamma}_{\text{TM}}$ donnée dans l'équation (1.22), ω_g se réécrit sous la forme suivante :

$$\omega_g = \frac{I_\nu + \sum_{j=1}^4 I_j}{I_\gamma}, \quad (5.3)$$

avec

$$\begin{aligned} I_\gamma &= \int_V \gamma_1 \left| \frac{D\vec{n}}{D\Theta} \right|^2 dV, \\ I_\nu &= \int_V \nu (\vec{n} \times \vec{G}) \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV, \\ I_1 &= \int_V \bar{\xi}_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) \vec{G} \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV, \\ I_2 &= \int_V \bar{\xi}_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) (\vec{n} \times \vec{G}) \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV, \\ I_3 &= \int_V \bar{\xi}_3 (\vec{n} \cdot \vec{G}) \left([\vec{\nabla} \times \vec{n}] \times \vec{n} \right) \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV, \\ I_4 &= \int_V \bar{\xi}_4 \left\{ \vec{\nabla} \cdot \left([\vec{G} \cdot \vec{n}] \vec{I} - \vec{G} \otimes \vec{n} \right) \right\} \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV. \end{aligned}$$

Notons que le produit $I_\gamma \omega_g^2$ est la puissance dissipée dans la goutte associée à la viscosité rotationnelle γ_1 . Comme l'intégrale I_γ est directement proportionnelle aux distorsions du champ de directeur $|D\vec{n}/D\Theta|^2$, on retrouve théoriquement un résultat du chapitre 3 : une texture distordue dissipe plus d'énergie qu'une texture simple, et doit donc tourner plus lentement. En conséquence, ce modèle permet d'expliquer pourquoi les grosses gouttes CB tournent plus lentement que les petites, car elles possèdent plus de bandes que ces dernières.

5.1.2 Simplification du modèle

Afin de simplifier la formule précédente, nous supposons comme dans le chapitre 1 que toutes les constantes $\bar{\xi}_i$ sont égales à une constante typique $\bar{\xi}$, et faisons apparaître le coefficient effectif $\bar{\nu} = \nu - \bar{\xi} q$.

Dans le cas des gouttes cholestériques de 7CB et CCN-37, où $q \neq 0$, la vitesse de rotation de la texture s'exprime alors plus simplement comme

$$\frac{\gamma_1 \omega_g}{q G} = \frac{(\bar{\nu}/q) \bar{I}_\nu + \bar{\xi} \bar{I}_\xi}{\bar{I}_\gamma}, \quad (5.4)$$

avec

$$\begin{aligned} \bar{I}_\gamma &= \frac{1}{V} \int_V \left| \frac{D\vec{n}}{D\Theta} \right|^2 dV, \\ \bar{I}_\nu &= \frac{1}{V} \int_V (\vec{n} \times \vec{e}_z) \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV, \\ \bar{I}_\xi &= \frac{1}{qV} \int_V \left[(\vec{e}_z \cdot \vec{\nabla}) \vec{n} - q \vec{e}_z \times \vec{n} \right] \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV. \end{aligned}$$

Dans le cas des gouttes nématiques de SSY ($q = 0$ et $\nu = 0$), la vitesse de rotation peut s'écrire sous une forme similaire en utilisant la torsion effective $q_{\text{eff}} = \alpha_0/R$ définie dans le chapitre 3 :

$$\frac{\gamma_1 \omega_g}{q_{\text{eff}} G} = \frac{\bar{\xi} \bar{J}_\xi}{\bar{I}_\gamma}, \quad (5.5)$$

avec

$$\bar{J}_\xi = \frac{1}{q_{\text{eff}} V} \int_V [(\vec{e}_z \cdot \vec{\nabla}) \vec{n}] \cdot \frac{D\vec{n}}{D\Theta} dV.$$

Expérimentalement, nous obtenons toujours une relation linéaire entre ω_g et G . Ce résultat suggère que les fonctionnelles $\bar{I}_{\gamma,\nu,\xi}$ et \bar{J}_ξ peuvent être calculées à l'ordre 0 en G , c'est-à-dire en utilisant les textures d'équilibre calculées dans le chapitre 2 en l'absence de gradient thermique.

5.2 Comparaison avec l'expérience

Dans la section précédente, nous avons dérivé des formules théoriques permettant de prédire la vitesse de rotation de la texture des gouttes. Nous comparons ici ces formules aux mesures expérimentales du chapitre 3 afin de vérifier la validité de ce modèle.

5.2.1 Gouttes bipolaires torsadées nématiques

Nous commençons par traiter le cas des gouttes NTB de SSY. La formule théorique (5.5) apparaît prometteuse, car elle reproduit bien la loi expérimentale (3.4) présentée dans le chapitre 3 (et notamment le fait que ω_g varie comme l'inverse du rayon) à condition de supposer que les intégrales adimensionnées \bar{J}_ξ et \bar{I}_γ soient constantes et de poser :

$$\xi_L = -\frac{\bar{\xi} \bar{J}_\xi}{\bar{I}_\gamma}.$$

En particulier, notre modèle prédit correctement que le signe de la torsion de la texture fixe le sens de rotation, puisque \bar{J}_ξ et \bar{I}_γ sont invariant par réflexion dans tout plan miroir contenant \vec{e}_z ($q_{\text{eff}} \rightarrow -q_{\text{eff}}$, $D/D\Theta \rightarrow -D/D\Theta$ et $\vec{e}_z \cdot \vec{\nabla} \rightarrow \vec{e}_z \cdot \vec{\nabla}$).

En toute rigueur, les fonctionnelles \bar{J}_ξ et \bar{I}_γ dépendent du rapport adimensionné R/l_a . La dépendance linéaire entre la période de rotation et le rayon de la goutte semble donc indiquer que nous sommes en régime d'ancrage fort :

$$\bar{J}_\xi(R/l_a) \approx \bar{J}_\xi(\infty), \quad \bar{I}_\gamma(R/l_a) \approx \bar{I}_\gamma(\infty).$$

En utilisant la texture calculée dans le chapitre 2 en régime d'ancrage fort, nous avons calculé numériquement $\bar{J}_\xi \approx -0.20$ et $\bar{I}_\gamma \approx 0.35$. À partir de la valeur expérimentale de ξ_L , nous avons ainsi déduit $\bar{\xi} \approx 70$ pN/K. Soulignons que cette valeur est *3 ordres de grandeur supérieure* à la valeur de $\bar{\xi}$ mesurée dans le CCN-37 en dessous de la température de transition (cf. chapitre 1). En supposant que la valeur de $\bar{\xi}$ en dessous de la température de transition soit du même ordre de grandeur dans le SSY, cette discussion suggère que notre modèle thermomécanique est quantitativement incorrect, bien que qualitativement satisfaisant.

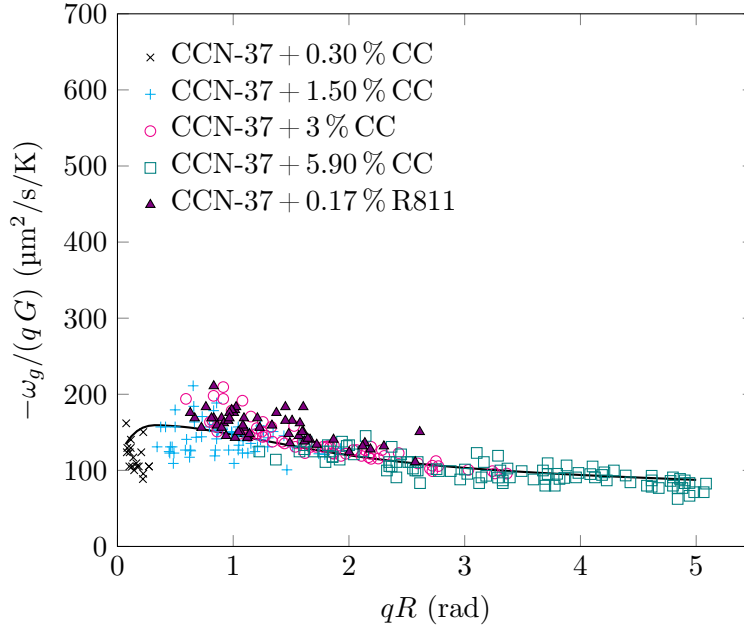


FIGURE 5.1 – Mêmes données que sur la figure 3.6. La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement avec le modèle thermomécanique.

5.2.2 Gouttes bipolaires torsadées cholestériques

Afin de confirmer définitivement que les couplages thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich ne peuvent pas expliquer l'effet Lehmann, nous avons comparé notre prédiction théorique (5.4) avec nos données expérimentales dans le CCN-37. Au premier abord, la loi expérimentale de dimensionnement (3.2) semble être équivalente à notre prédiction théorique à condition d'imposer

$$\xi_L = \lim_{R \rightarrow 0} \left[-\frac{(\bar{\nu}/q)\bar{I}_\nu + \bar{\xi}\bar{I}_\xi}{\bar{I}_\gamma} \right],$$

$$g(qR) = -\frac{(\bar{\nu}/q)\bar{I}_\nu + \bar{\xi}\bar{I}_\xi}{\xi_L \bar{I}_\gamma}.$$

Cependant, cette formule prédit que la vitesse de rotation doit être différente avec le CC et avec le R811, puisque les rapports $\bar{\nu}/q$ mesurés avec ces deux molécules chirales en dessous de la transition sont très différents, de l'ordre de 11 fN/K pour le CC et 3 fN/K pour le R811 (cf. chapitre 1). Cela n'est pas observé expérimentalement, puisque dans la figure 3.6 les données associées au R811 sont sur la même courbe maîtresse que celles associées au CC. Ce résultat suggère que le modèle thermomécanique ne marche pas dans ce mélange, car il n'explique pas pourquoi l'effet Lehmann ne dépend pas du choix de la molécule chirale mais seulement de la valeur de q .

Afin de confirmer ce point, nous avons ajusté les données expérimentales de la figure 3.6 avec l'équation (5.4) en prenant $\bar{\nu}/q$ et $\bar{\xi}$ comme paramètres libres. Comme la valeur

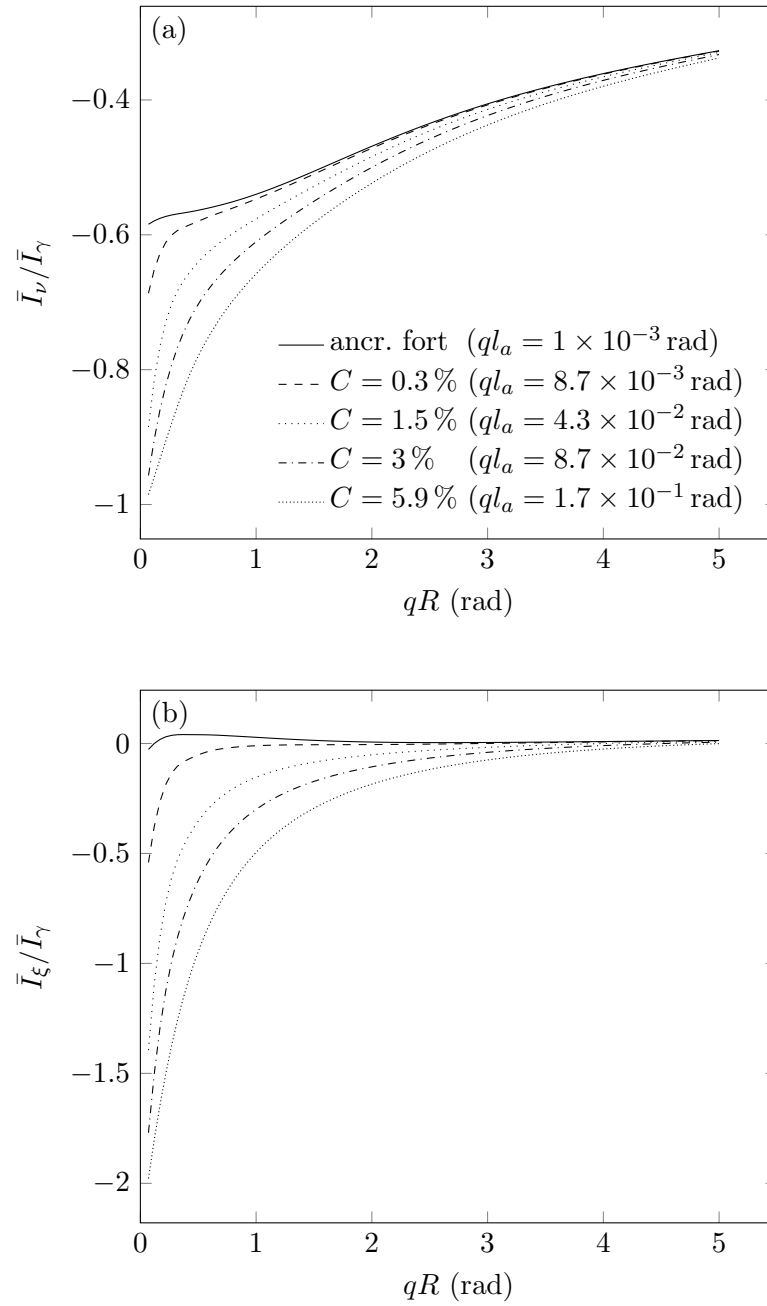


FIGURE 5.2 – Rapport $\bar{I}_\nu / \bar{I}_\gamma$ (a) et $\bar{I}_\xi / \bar{I}_\gamma$ (b) en fonction de qR pour des mélanges différents de CCN-37 + $C\%$ CC. La légende est commune aux deux graphes.

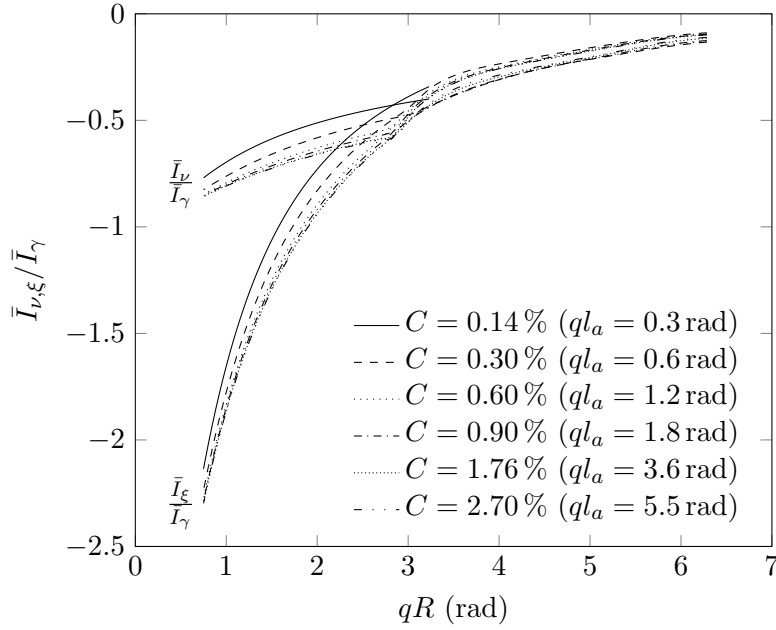


FIGURE 5.3 – Rapport $\bar{I}_{\nu} / \bar{I}_{\gamma}$ et $\bar{I}_{\xi} / \bar{I}_{\gamma}$ en fonction de qR pour des mélanges différents de 7CB + C % R811. Précisons que pour $qR \approx 3$ rad, la texture en bandes, stable pour les grands rayons, subit une transition structurale vers une texture doublement torsadée possédant un axe de symétrie C_{∞} (comme expliqué dans la note de bas de page p. 60). Nous supposons ici que l'axe de symétrie est perpendiculaire au gradient. Le lecteur remarquera que les courbes correspondant à $C = 0.14\%$ s'arrêtent à $qR \approx 3$ rad, car nous n'avons pas pu les calculer avec une précision suffisante au-delà de cette valeur.

de ql_a ne semble pas jouer de rôle expérimentalement, nous avons dans un premier temps ignoré le rôle de la longueur de pénétration d'ancrage et calculé les fonctionnelles $\bar{I}_{\nu, \xi, \gamma}$ en fonction de qR en imposant $ql_a = 1$ mrad dans notre code numérique (régime d'ancrage fort). Le meilleur ajustement des données expérimentales, montré sur la figure 5.1, donne $\bar{\nu}/q \approx 1.7$ pN/K et $\bar{\xi} \approx -3$ pN/K. Ces valeurs sont bien plus grandes, d'un facteur 100 typiquement, que celles mesurées dans le chapitre 1 à partir de la rotation des TICs. Cette différence d'ordre de grandeur montre donc que le modèle thermomécanique de Leslie, Akopyan et Zel'dovich ne peut expliquer quantitativement l'effet Lehmann.

Si l'on tient compte du rôle de la longueur de pénétration d'ancrage, la situation ne fait qu'empirer. En effet, nous avons calculé les fonctionnelles $\bar{I}_{\nu, \xi, \gamma}$ en fonction de qR pour chacun des mélanges de CCN-37 + CC de la figure 5.1 (ql_a allant de 8.7 mrad à 0.17 rad), et avons trouvé que celles-ci dépendent fortement de la valeur de ql_a . Cela est visible sur la figure 5.2, où nous avons tracé les rapports $\bar{I}_{\nu} / \bar{I}_{\gamma}$ et $\bar{I}_{\xi} / \bar{I}_{\gamma}$ en fonction de qR pour chaque mélange. On observe des variations d'un facteur 10 sur la valeur de $\bar{I}_{\xi} / \bar{I}_{\gamma}$ lorsque la fraction massique de CC varie de 0.3 % à 5.9 %, ce qui indique que le modèle thermomécanique est qualitativement faux puisqu'il ne prédit même pas la bonne loi d'échelle.

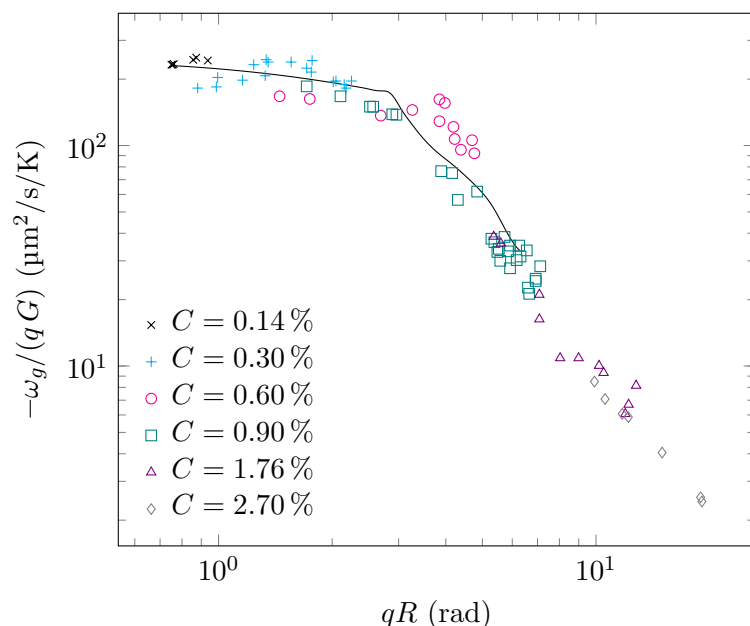


FIGURE 5.4 – Mêmes données que sur la figure 3.2. Seules les données associées aux gouttes non-confinées sont représentées. La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement avec le modèle thermomécanique en prenant pour valeurs des intégrales celles calculées avec $ql_a = 5.5$ rad.

5.2.3 Gouttes en bandes cholestériques

Le même type d'analyse peut être tenté pour les gouttes en bandes. Nous avons dans un premier temps calculé les rapports $\bar{I}_\nu/\bar{I}_\gamma$ et $\bar{I}_\xi/\bar{I}_\gamma$ en fonction de qR pour chacun des mélanges de 7CB + R811 de la figure 3.2. Notons que nous n'avons pas été capable de calculer les fonctionnelles lorsque $R/l_a \geq 10$ ou $qR \geq 2\pi$. En effet, dans le premier cas (resp. le deuxième cas) la boucle de disinclinaison sur la surface de la goutte (resp. l'hélice cholestérique) ne peut être résolue avec une précision suffisante sur le sixième cycle de raffinement de notre code numérique. Nos résultats sont tracés sur la figure 5.3. Contrairement au CCN-37, la valeur des fonctionnelles ne dépend que très peu de la longueur d'ancrage adimensionnée ql_a , ce qui montre qu'ici la théorie est en accord qualitatif avec la loi d'échelle expérimentale (3.2).

En revanche, les mêmes difficultés que précédemment subsistent. En particulier, le désaccord quantitatif entre les vitesses de rotation prédites et mesurées est toujours aussi impressionnant : le meilleur ajustement de nos données, montré sur la figure 5.4, donne $\bar{\nu}/q \approx 6.4$ pN/K et $\bar{\xi} \approx -0.4$ pN/K, valeurs incompatibles avec l'ordre de grandeur des coefficients thermomécaniques, et en particulier avec la valeur du coefficient Leslie dans la phase cholestérique. Ce point a déjà été soulevé à plusieurs reprises dans les références [20, 21, 24].

5.3 Conclusion

En résumé, nous avons montré que le modèle thermomécanique complet ne peut pas expliquer l'effet Lehmann. Si ce point avait déjà été souligné précédemment pour le modèle simplifié ne tenant compte que du terme de Leslie, la nouveauté ici est que nous avons considéré tous les termes pouvant intervenir dans ce modèle, sous réserve qu'il n'y ait pas d'écoulement. Le désaccord dans ce cas est non seulement quantitatif, puisqu'il existe plusieurs ordres de grandeur entre les coefficients mesurés avec les gouttes et ceux mesurés en phase cholestérique, mais aussi qualitatif puisque le modèle ne conduit même pas au bonnes lois d'échelle et au bon comportement global. Pour preuve l'indépendance de nos données expérimentales avec le choix de la molécule chirale et avec la longueur d'ancrage adimensionnée ql_a dès qu'elle est plus petite que 0.3 (ce qui correspond à un régime où l'ancrage commence à devenir fort), alors que le modèle prévoit une forte dépendance avec ces paramètres. Ce chapitre infirme donc le paradigme de Leslie suivant lequel l'effet Lehmann serait uniquement dû aux termes de couplage thermomécanique. Reste à comprendre quelles sont les véritables mécanismes mis en jeu dans l'effet Lehmann qui, après plus d'un siècle d'effort, reste toujours aussi mystérieux.

Conclusion

Pour conclure, nous allons résumer nos principaux résultats avant d'ouvrir quelques pistes de réflexion qui pourraient servir de base à des recherches ultérieures sur l'effet Lehmann.

Tout d'abord nous avons clarifié la situation, plutôt confuse dans la littérature, à propos des termes de couplage thermomécanique d'Akopyan et Zel'dovich. Plus précisément, nous avons montré l'équivalence du calcul d'Akopyan et Zel'dovich avec celui de Pleiner et Brand. Puis nous avons généralisé le calcul au cas cholestérique dans le cadre de l'approximation uniaxe et montré qu'il n'existe pas de termes supplémentaires par rapport à une phase nématique ordinaire. Enfin, nous avons mesuré, en comparant les vitesses de rotation des TICs mixte et planaire, l'ordre de grandeur typique des constantes de couplage thermomécanique $\bar{\xi}_{1-4}$.

Un autre résultat important est d'avoir réussi à montrer que l'effet Lehmann peut être observé dans une phase nématique achirale. En utilisant un cristal liquide lyotrope chromonique, nous avons créé des gouttes nématiques naturellement torsadées à cause de l'anisotropie élastique géante de ce produit. Comme la phase nématique est achirale, le signe de la torsion dans les gouttes est aléatoire. Lorsqu'elles sont soumises à un gradient de température, les gouttes de torsion opposées tournent dans des sens différents. Ce résultat fondamental montre que l'effet Lehmann n'est pas dû à la chiralité de la phase ou des molécules, mais à la chiralité macroscopique du champ de directeur.

Autre résultat essentiel, nous avons précisé le rôle des écoulements dans l'effet Lehmann en reproduisant, avec un montage légèrement différent, une expérience de Yoshioka *et al.* Cette expérience consiste à suivre des taches de sondes fluorescentes blanchies avec un laser au voisinage ou à l'intérieur de gouttes en rotation. En analysant rigoureusement le signal de fluorescence, nous avons trouvé que le centre des taches ne se déplaçait jamais, qu'il s'agisse de gouttes en bandes ou de gouttes bipolaires. Nous en avons déduit que ces gouttes ne tournent pas comme un solide et donc que la rotation de la texture dans l'effet Lehmann est due à une rotation sur place des molécules (comme le soutenait Lehmann en son temps) et pas à une rotation de la goutte elle-même. Nos résultats sont en complet désaccord avec ceux de Yoshioka *et al.* qui prétendent avoir observé une rotation de type solide, au moins dans le cas des gouttes en bandes. Nous pensons qu'il s'agit d'un artefact dans leur expérience.

Enfin, nous avons généralisé le modèle thermomécanique "à la Leslie" de l'effet Lehmann en incluant les couples d'Akopyan et Zel'dovich en ξ_{1-4} . Malheureusement, ce modèle est dans l'incapacité d'expliquer l'effet Lehmann. Le désaccord est tout d'abord quan-

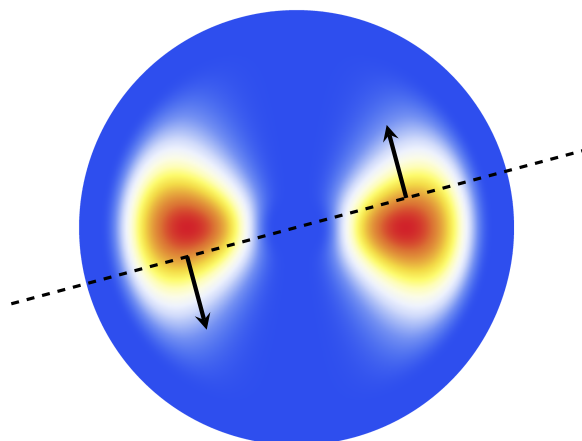


FIGURE 5.5 – Représentation schématisée du champ scalaire d'énergie libre dans un plan horizontal de la goutte. Ici, les inhomogénéités d'énergie proviennent de la variation des constantes élastiques avec la température dans le plan horizontal – l'anisotropie de diffusion de la chaleur dans la goutte crée en effet un gradient horizontal de température. Afin de diminuer son énergie libre, la goutte essaie de d'aligner son axe principal de symétrie (en trait pointillé) sur les zones de basse énergie (en bleu). En tournant, la goutte emporte avec elle les deux « vagues » de chaleur (en rouge), et la rotation peut ainsi continuer indéfiniment.

titatif, puisque les valeurs des coefficients thermomécaniques $\bar{\nu}/q$ et $\bar{\xi}$ sont de 100 à 1000 fois trop petites pour expliquer l'ordre de grandeur des vitesses de rotation observées dans l'expérience de Lehmann. Le désaccord est aussi qualitatif, le modèle thermomécanique ne prédisant pas les bonnes lois d'échelle lorsque l'ancrage sur la surface des gouttes est modérément fort, et n'expliquant pas non plus pourquoi les vitesses de rotation ne dépendent pas du choix de la molécule chirale.

La recherche d'une explication à l'effet Lehmann est donc loin d'avoir abouti et le mystère reste entier. Mais une chose est sûre à l'issue de notre travail : le paradigme de Leslie doit être abandonné, tout comme sa généralisation incluant les termes d'Akopyan et Zel'dovich.

Restent à explorer d'autres pistes dont certaines pourraient ressortir de questions que nous nous sommes posées, mais que nous n'avons pas encore résolues.

La première de ces questions est la suivante : est-ce que les constantes élastiques varient avec la température dans la zone de coexistence thermodynamique entre la phase cholestérique et la phase isotrope ? Si la réponse à cette question est affirmative, alors il existe un couplage entre la dérivée de l'énergie libre avec la température (proportionnelle à la dérivée des constantes élastiques avec la température) et le gradient horizontal de température (non nul à cause de l'anisotropie de conductivité de la chaleur dans la goutte). Ce mécanisme mis en lumière par Alain Dequidt [26] a déjà permis d'expliquer qualitativement la dérive des doigts cholestériques près d'une transition cholestérique-smectique [62] dans une région où les constantes élastiques varient fortement avec la température. Dans

ce cas, le doigt crée une vague de chaleur sur lequel il se déplace pour minimiser son énergie comme un surfeur sur une vague. Mais cette vague est créée par le surfeur lui-même, ce qui rend ce mécanisme unique. Un processus analogue pourrait-il s'appliquer aux gouttes de Lehmann ? Si c'était le cas la goutte "surferait" sur une vague de chaleur tournante qu'elle générerait elle-même afin de minimiser son énergie, tournant sans cesse en essayant de la rattraper. La figure 5.5 tente de représenter ce processus de manière schématique. Il est clair que seule une simulation numérique dans un formalisme à la Landau-Ginzburg utilisant un paramètre d'ordre tensoriel permettra de savoir si ce mécanisme peut jouer un rôle dans l'effet Lehmann. Nous projetons d'écrire un tel code dans les gouttes CTB pour tester l'efficacité de ce mécanisme et savoir s'il est compatible avec les lois d'échelle observées expérimentalement.

Une deuxième question nous intrigue et nous paraît importante à souligner : pourquoi, dans un gradient de température, les gouttes de cristaux liquides nématiques ou cholestériques conservent-elles une forme d'équilibre sphérique ? Cette question peut sembler anodine, mais un simple calcul basé sur la relation de Gibbs-Thomson montre que la situation est beaucoup plus complexe qu'il n'y paraît. D'après la référence [28], cette relation s'écrit :

$$T_0 + Gz = mC_s + T_c(1 - d_c \mathcal{C}),$$

où T_0 est la température en bas de la goutte, C_s la concentration en impuretés dans le liquide isotrope sur la surface, m la pente du *liquidus* dans le diagramme de phase (C, T) , T_c la température de fusion du corps pur, $d_c = \gamma_0/L$ la longueur capillaire avec γ_0 la tension de surface et L la chaleur latente de transition par unité de volume, et \mathcal{C} la courbure totale de l'interface. En développant l'expression de la courbure pour une surface axisymétrique et en recherchant une solution à concentration constante d'impuretés le long de l'interface², il est possible de montrer que les grosses gouttes sont aplaties par le gradient de température, de même que la gravité aplatit une goutte d'eau à l'air libre. Plus précisément, on peut montrer que l'épaisseur maximale des gouttes est de l'ordre de $l_c = 2\sqrt{d_c(T_c/G)}$.

En utilisant des valeurs typiques des grandeurs mises en jeu ($T_c \approx 300$ K, $G \approx 10$ K/mm – avec notre montage expérimental cela correspondrait à une différence de température de 6–7 °C entre les fours – et $d_0 \approx 0.1$ Å [28]), on trouve une épaisseur maximale de 1 µm pour les gouttes, en complet désaccord avec les observations expérimentales !

De fait, le seul moyen d'obtenir une goutte sphérique à partir de la relation de Gibbs-Thomson serait d'autoriser un gradient d'impuretés proportionnel au gradient de température. Si un tel gradient existe, son origine et sa stabilité au cours du temps apparaissent peu claires, et nécessitent une étude plus approfondie.

En dernier lieu, il serait intéressant de vérifier expérimentalement un résultat (non publié à ce jour) présenté par Yoshioka lors d'une communication orale à la conférence internationale sur les cristaux liquides en 2016 à Kent. Si Yoshioka semble avoir admis qu'il n'y a pas de rotation solide des gouttes – contrairement à ce qui est écrit dans son article original [25] – il observe maintenant des rouleaux de convection autour de la goutte

2. Le temps de diffusion des impuretés sur une épaisseur de 20 µm est typiquement de 5 s, ce qui est bien plus court que le temps d'observation des gouttes qui peuvent rester stables pendant des dizaines minutes

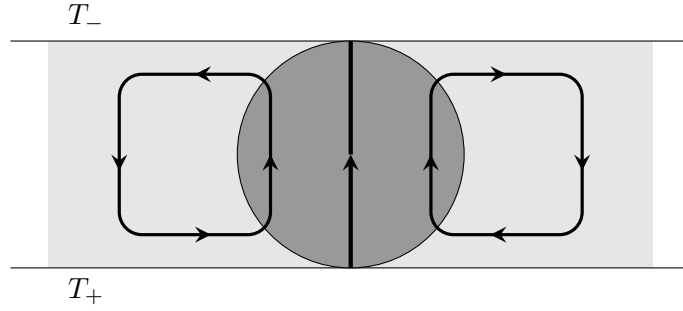


FIGURE 5.6 – Représentation schématique de rouleaux de convection observée expérimentalement par Yoshioka et al. avec une expérience de photoblanchiment en microscopie confocale, permettant de suivre les écoulements dans chaque plan horizontal de l'échantillon.

à l'aide d'un montage de photoblanchiment en microscopie confocale qui lui permet de traquer les écoulements dans chaque plan horizontal de l'échantillon. Une représentation schématique de ces rouleaux est montrée sur la figure 5.6. Précisons que si ces rouleaux existent vraiment, alors ils devraient étirer radialement la tache de blanchiment dans notre expérience du chapitre 4, ce que nous ne voyons pas à la précision de nos mesures. Cependant, il est facile de vérifier que cet effet d'étirement est assez faible même si la vitesse typique v_0 de l'écoulement est de l'ordre du micromètre par seconde. Plus précisément, supposons qu'il existe un écoulement de cisaillement du type $\vec{v}(z, t) = v_0(2z/d - 1)\vec{e}_x$ et que la concentration de molécule fluorescente s'écrive sous la forme³ :

$$c(x, y, z, t) = \frac{N}{4\pi dDt} \exp \left\{ -\frac{[x - v(z, t)t]^2 + y^2}{4Dt} \right\},$$

où D est le coefficient de diffusion de la sonde fluorescente. Le profil de concentration moyenné suivant z – mesuré expérimentalement avec le signal d'intensité de fluorescence – se calcule alors analytiquement :

$$\hat{c}(x, y, t) = \frac{N}{4dv_0t\sqrt{4\pi Dt}} \left(\operatorname{erf} \left[\frac{x + v_0t}{\sqrt{4Dt}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{x - v_0t}{\sqrt{4Dt}} \right] \right) \exp \left[-\frac{y^2}{4Dt} \right]$$

En calculant ensuite les moments d'ordre 2 de ce profil, on en déduit les variances σ_x^2 et σ_y^2 de la tache suivant les axes x et y :

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 &= 2Dt \\ \sigma_x^2 &= \sigma_y^2 + \frac{(v_0t)^2}{3} \end{aligned}$$

Avec un écoulement typique de $1 \mu\text{m/s}$ et $D \approx 25 \mu\text{m}^2/\text{s}$ (cf. chapitre 4), on en déduit que l'anisotropie de la tache – définie comme $(\sigma_x - \sigma_y)/\sigma_y$ – ne dépasse pas 7% même

3. Notons que cette solution serait exacte s'il n'y avait pas de diffusion suivant z .

après 20 s d'observation, ce qui correspond à la précision de nos mesures. Il n'est donc pas impossible que des rouleaux de convection existent dans l'expérience de Lehmann, mais s'ils existent, la vitesse typique de l'écoulement ne devrait pas dépasser $1 \mu\text{m/s}$. Soulignons que de tels écoulements devraient entraîner la goutte verticalement. La goutte restant fixe dans le gradient, cela signifierait qu'elle fond du côté chaud tandis qu'elle recristallise du côté froid. Cet entraînement couplé à un phénomène de fusion-recristallisation pourrait expliquer la rotation de la texture interne de la goutte à condition qu'il y ait de la torsion dans la direction du gradient.

Quant à l'origine même de ces écoulements, ils pourraient provenir d'un effet de type Marangoni – à supposer que la tension de surface varie avec la température dans la zone de coexistence – ou d'un couplage de type thermohydrodynamique faisant intervenir des termes de la forme $\zeta_{ijklm} n_{k,l} G_m$ dans le tenseur des contraintes σ_{ij} . Ces termes, introduit par Akopyan et Zel'dovich dans la référence [6], ont été systématiquement négligés dans notre analyse car nous avons négligé la présence d'écoulements – n'en ayant jamais observés. Cela ne veut pas dire qu'ils n'existent pas dans l'épaisseur de l'échantillon, difficile à sonder sans microscope confocal. Une façon de les observer serait de refaire l'expérience de photoblanchiment dans un échantillon soumis à un gradient horizontal plutôt que vertical. Cela permettrait d'observer la goutte dans un plan contenant l'axe de rotation de la texture. Une telle expérience est projetée dans le futur.

Notations

Liste non exhaustive.

Delta de Kronecker	δ_{ij}
Symbole de Levi-Civita	ϵ_{ijk}
Vecteur « physique » 3D	\vec{v}
Vecteur de dimension arbitraire	\mathbf{v}
Matrice « physique » 3D	$\vec{\vec{M}}$
Matrice de dimension arbitraire	\mathbf{M}
Produit vectoriel	$[\vec{v} \times \vec{w}]_i \equiv \sum_j \epsilon_{ijk} v_j w_k$
Produit tensoriel de deux vecteurs	$[\vec{v} \otimes \vec{w}]_{ij} \equiv v_i w_j$
Contraction de deux matrices	$\vec{\vec{M}} : \vec{\vec{N}} \equiv \sum_{i,j} M_{ij} N_{ij}$
Produit scalaire de deux vecteurs	$\vec{v} \cdot \vec{w} \equiv \sum_i v_i w_i$
	$\mathbf{v}^\top \mathbf{w} \equiv \sum_i v_i w_i$
Produit matrice-matrice	$[\vec{\vec{M}} \vec{\vec{N}}]_{ij} \equiv \sum_k M_{ik} N_{kj}$
	$[\mathbf{M} \mathbf{N}]_{ij} \equiv \sum_k M_{ik} N_{kj}$
Produit matrice-vecteur	$[\vec{\vec{M}} \vec{v}]_i \equiv \sum_j M_{ij} v_j$
	$[\mathbf{M} \mathbf{v}]_i \equiv \sum_j M_{ij} v_j$
Dérivées spatiales	$f_{,i} \equiv \partial f / \partial x_i$
Opérateur rotationnel	$[\vec{\nabla} \times \vec{v}]_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} v_{k,j}$
Opérateur gradient	$[\vec{\nabla} f]_i \equiv f_{,i}$
	$[\vec{\nabla} \vec{v}]_{ij} \equiv v_{j,i}$
Opérateur divergence	$[\vec{\nabla} \cdot \vec{v}] \equiv \sum_i v_{i,i}$
	$[\vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{M}}]_i \equiv \sum_j M_{ij,j}$

NOTATIONS

TIC	Translationally Invariant Configuration
HTP	Helical Twist Power
LRP	Leslie Rotatory Power
LCLC	Lyotropic Chromonic Liquid Crystal
CB	Cholesteric Banded
CTB	Cholesteric Twisted Bipolar
NTB	Nematic Twisted Bipolar
TCG	Truncated Conjugate Gradient
AMG	Algebraic Multigrid
SPD	Symmetric Positive Definite
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching

Bibliographie

- [1] G. FRIEDEL, « The Mesomorphic states of matter », *Annales de Physique* **18**, 273 (1922) (cf. p. 1).
- [2] O. LEHMANN, « Structur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen », *Annalen der Physik* **307**, 649-705 (1900) (cf. p. 2, 3).
- [3] O. LEHMANN, *Flüssige Krystalle und ihr scheinbares Leben* (Verlag von Leopod Voss, 1921) (cf. p. 3).
- [4] F. M. LESLIE, « Some Thermal Effects in Cholesteric Liquid Crystals », *Proceedings of the Royal Society A* **307**, 359-372 (1968) (cf. p. 3, 13).
- [5] H. PLEINER et H. BRAND, « Nonlinear dissipative effects in the hydrodynamics of liquid crystals », *Physical Review A* **25**, 995 (1982) (cf. p. 4, 16).
- [6] R. S. AKOPYAN et B. Y. ZELDOVICH, « Thermomechanical effects in deformed nematics », *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **87**, 1660-1669 (1984) (cf. p. 4, 16, 31, 125).
- [7] H. PLEINER et H. R. BRAND, « Hydrodynamics and Electrohydrodynamics of Liquid Crystals », in *Pattern Formation in Liquid Crystals*, sous la dir. d'A. BUKA et L. KRAMER (Springer New York, 1996), p. 15-67 (cf. p. 4, 11, 13, 16, 17).
- [8] N. ÉBER et I. JÁNOSSY, « An experiment on the thermomechanical coupling in cholesterics », *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **72**, 233-238 (1982) (cf. p. 4, 5).
- [9] N. ÉBER et I. JÁNOSSY, « Thermomechanical Coupling in Compensated Cholesterics », *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **102**, 311-316 (1984) (cf. p. 4).
- [10] N. ÉBER et I. JÁNOSSY, « Note on "Macroscopic Description of Compensated Cholesteric and Chiral Smectic Liquid Crystals" », *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters* **5**, 81-86 (1988) (cf. p. 4).
- [11] S. SARMAN, « Molecular theory of thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals », *The Journal of Chemical Physics* **110**, 12218-12225 (1999) (cf. p. 4).
- [12] S. SARMAN, « Molecular dynamics simulation of thermomechanical coupling in cholesteric liquid crystals », *Molecular Physics* **98**, 27-35 (2000) (cf. p. 4).
- [13] S. SARMAN, « Transport properties of cholesteric liquid crystals studied by molecular dynamics simulation », *Molecular Physics* **99**, 1235-1247 (2001) (cf. p. 4).

- [14] S. SARMAN et A. LAAKSONEN, « Thermomechanical coupling, heat conduction and director rotation in cholesteric liquid crystals studied by molecular dynamics simulation », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3442-3453 (2013) (cf. p. 4).
- [15] S. SARMAN, Y.-L. WANG et A. LAAKSONEN, « Thermomechanical coupling in coarse grained cholesteric liquid crystal model systems with pitches of realistic length », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16822-16829 (2016) (cf. p. 4).
- [16] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Lehmann effect in compensated cholesteric liquid crystals », *Europhysics Letters* **80**, 26001 (2007) (cf. p. 4, 5).
- [17] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Measurement of the Continuous Lehmann Rotation of Cholesteric Droplets Subjected to a Temperature Gradient », *Physical Review Letters* **100**, 217802 (2008) (cf. p. 4, 5, 23, 111, 113).
- [18] A. DEQUIDT, « Effet Lehmann dans les cristaux liquides cholestériques », *thèse de doct. (Ecole normale supérieure de lyon, 2008)* (cf. p. 4, 111, 113).
- [19] P. OSWALD, « Lehmann rotation of cholesteric droplets subjected to a temperature gradient: Role of the concentration of chiral molecules », *The European Physical Journal E* **28**, 377-383 (2009) (cf. p. 4, 5).
- [20] P. OSWALD, « Microscopic vs. macroscopic origin of the Lehmann effect in cholesteric liquid crystals », *The European Physical Journal E* **35** (2012) (cf. p. 4, 5, 47, 118).
- [21] P. OSWALD, « Leslie thermomechanical power in diluted cholesteric liquid crystals », *Europhysics Letters* **108**, 36001 (2014) (cf. p. 5, 23, 29, 46, 82, 118).
- [22] P. OSWALD, L. JØRGENSEN et A. ŻYWOCIŃSKI, « Lehmann rotatory power: a new concept in cholesteric liquid crystals », *Liquid Crystals* **38**, 601-613 (2011) (cf. p. 5, 85, 89).
- [23] P. OSWALD et A. DEQUIDT, « Direct measurement of the thermomechanical Lehmann coefficient in a compensated cholesteric liquid crystal », *Europhysics Letters* **83**, 16005 (2008) (cf. p. 5, 26).
- [24] P. OSWALD, « About the Leslie explanation of the Lehmann effect in cholesteric liquid crystals », *Europhysics Letters* **97**, 36006 (2012) (cf. p. 5, 118).
- [25] J. YOSHIOKA, F. ITO, Y. SUZUKI, H. TAKAHASHI, H. TAKIZAWA et Y. TABE, « Director/barycentric rotation in cholesteric droplets under temperature gradient », *Soft Matter* **10**, 5869-5877 (2014) (cf. p. 5, 47, 63, 93, 101, 123).
- [26] A. DEQUIDT, G. POY et P. OSWALD, « Generalized drift velocity of a cholesteric texture in a temperature gradient », *Soft Matter* (2016) (cf. p. 7, 18, 111, 122).
- [27] P. OSWALD, G. POY et A. DEQUIDT, « Lehmann rotation of twisted bipolar cholesteric droplets: role of Leslie, Akopyan and Zel'dovich thermomechanical coupling terms of nematodynamics », *Liquid Crystals*, 1-20 (2016) (cf. p. 7, 24, 28, 48, 59, 75, 81, 86, 88, 94, 111).
- [28] P. OSWALD et P. PIERANSKI, *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments* (CRC press, 2006) (cf. p. 8, 9, 11, 123).

-
- [29] S. R. de GROOT et P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics* (Dover, 1984) (cf. p. 11, 12).
- [30] P. G. de GENNES et J. PROST, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford, 1993) (cf. p. 12).
- [31] J. BAUDRY, M. BRAZOVSKAIA, L. LEJCEK, P. OSWALD et S. PIRKL, « Arch-texture in cholesteric liquid crystals », *Liquid Crystals* **21**, 893-901 (1996) (cf. p. 23, 27).
- [32] P. PIERANSKI, M. H. GODINHO et S. ČOPAR, « Persistent quasiplanar nematic texture: Its properties and topological defects », *Physical Review E* **94** (2016) (cf. p. 24).
- [33] P. OSWALD, « Easy axis memorization with active control of the azimuthal anchoring energy in nematic liquid crystals », *Europhysics Letters* **107**, 26003 (2014) (cf. p. 24).
- [34] B. Y. ZEL'DOVICH, « The Polarization Properties of Light Spontaneously Scattered in a Liquid (Phenomenological Analysis) », *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **36** (1973) (cf. p. 31).
- [35] G. POY, F. BUNEL et P. OSWALD, « Role of anchoring energy on the texture of cholesteric droplets: Finite-element simulations and experiments », *Physical Review E* **96** (2017) (cf. p. 45, 59, 63).
- [36] F. GRANDJEAN, « Les propriétés optiques de certaines structures de liquides anisotropes », *Bulletin de la Société Française de Minéralogie* **42**, 42 (1919) (cf. p. 46).
- [37] S. FAETTI et V. PALLESCHI, « Nematic-isotropic interface of some members of the homologous series of 4-cyano-4'-(n-alkyl) biphenyl liquid crystals », *Physical Review A* **30**, 3241 (1984) (cf. p. 47, 48, 59).
- [38] J. IGNÉS-MULLOL, G. POY et P. OSWALD, « Continuous Rotation of Achiral Nematic Liquid Crystal Droplets Driven by Heat Flux », *Physical Review Letters* **117** (2016) (cf. p. 49, 81).
- [39] S. ZHOU, Y. A. NASTISHIN, M. M. OMELCHENKO, L. TORTORA, V. G. NAZARENKO, O. P. BOIKO, T. OSTAPENKO, T. HU, C. C. ALMASAN, S. N. SPRUNT, J. T. GLEESON et O. D. LAVRENTOVICH, « Elasticity of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals Probed by Director Reorientation in a Magnetic Field », *Physical Review Letters* **109** (2012) (cf. p. 49, 59, 90, 91).
- [40] V. R. HOROWITZ, L. A. JANOWITZ, A. L. MODIC, P. A. HEINEY et P. J. COLLINGS, « Aggregation behavior and chromonic liquid crystal properties of an anionic monoazo dye », *Physical Review E* **72** (2005) (cf. p. 49).
- [41] G. POSNJAK, S. ČOPAR et MUŠEVIČ, I., « Points, skyrmions and torons in chiral nematic droplets », *Scientific Reports* **6**, 26361 (2016) (cf. p. 50).
- [42] L. GIL et J. M. GILLI, « Surprising dynamics of some cholesteric liquid crystal patterns », *Physical review letters* **80**, 5742 (1998) (cf. p. 51).
- [43] J. H. ADLER, D. B. EMERSON, S. P. MACLACHLAN et T. A. MANTEUFFEL, « Constrained Optimization for Liquid Crystal Equilibria », *SIAM Journal on Scientific Computing* **38**, B50-B76 (2016) (cf. p. 51).

- [44] E. C. GARTLAND et A. RAMAGE, « A Renormalized Newton Method for Liquid Crystal Director Modeling », [SIAM Journal on Numerical Analysis](#) **53**, 251-278 (2015) (cf. p. 51, 54, 56).
- [45] D. P. BERTSEKAS, *Nonlinear Programming* (Athena scientific Belmont, 1999) (cf. p. 54).
- [46] T. STEIHAUG, « The conjugate gradient method and trust regions in large scale optimization », [SIAM Journal on Numerical Analysis](#) **20**, 626-637 (1983) (cf. p. 56).
- [47] M. W. GEE, C. M. SIEFERT, J. J. HU, R. S. TUMINARO et M. G. SALA, *ML 5.0 smoothed aggregation user's guide*, rapp. tech. SAND2006-2649 (Sandia National Laboratories, 2006) (cf. p. 57).
- [48] W. BANGERTH, D. DAVYDOV, T. HEISTER, L. HELTAI, G. KANSCHAT, M. KRONBICHLER, M. MAIER, B. TURCK SIN et D. WELLS, « The deal. II library, version 8.4 », [Journal of Numerical Mathematics](#) **24**, 135-141 (2016) (cf. p. 58).
- [49] N. V. MADHUSUDANA et R. PRATIBHA, « Elasticity and Orientational Order in Some Cyanobiphenyls: Part IV. Reanalysis of the Data », [Molecular Crystals and Liquid Crystals](#) **89**, 249-257 (1982) (cf. p. 59).
- [50] J. NEHRING et A. SAUPE, « On the Elastic Theory of Uniaxial Liquid Crystals », [The Journal of Chemical Physics](#) **54**, 337-343 (1971) (cf. p. 59).
- [51] H. YOKOYAMA, S. KOBAYASHI et H. KAMEI, « Measurement of Director Orientation at the Nematic—Isotropic Interface Using a Substrate-Nucleated Nematic Film », [Molecular Crystals and Liquid Crystals](#) **107**, 311-331 (1984) (cf. p. 59).
- [52] J. YOSHIOKA, F. ITO et Y. TABE, « Stability of a double twisted structure in spherical cholesteric droplets », [Soft Matter](#) **12**, 2400-2407 (2016) (cf. p. 63).
- [53] G. K. AUERNHAMMER, J. ZHAO, B. ULLRICH et D. VOLLMER, « Frequency-dependent deformation of liquid crystal droplets in an external electric field », [The European Physical Journal E](#) **30**, 387-394 (2009) (cf. p. 77).
- [54] P. OSWALD, « Elasto- and electro-capillary instabilities of a nematic-isotropic interface: Experimental results », [The European Physical Journal E](#) **33**, 69-79 (2010) (cf. p. 77).
- [55] T. YAMAMOTO, M. KURODA et M. SANO, « Three-dimensional analysis of thermo-mechanically rotating cholesteric liquid crystal droplets under a temperature gradient », [Europhysics Letters](#) **109**, 46001 (2015) (cf. p. 77, 101).
- [56] J. L. ERICKSEN, « Inequalities in Liquid Crystal Theory », [Physics of Fluids](#) **9**, 1205 (1966) (cf. p. 79).
- [57] P. OSWALD et G. POY, « Lehmann rotation of cholesteric droplets: Role of the sample thickness and of the concentration of chiral molecules », [Physical Review E](#) **91** (2015) (cf. p. 81).
- [58] M. J. ASSAEL, S. BOTSIOS, K. GIALOU et I. N. METAXA, « Thermal Conductivity of Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Borosilicate Crown Glass BK7 », [International Journal of Thermophysics](#) **26**, 1595-1605 (2005) (cf. p. 81).

- [59] M. MARINELLI, F. MERCURI, U. ZAMMIT et F. SCUDIERI, « Thermal conductivity and thermal diffusivity of the cyanobiphenyl (n CB) homologous series », [Physical Review E](#) **58**, 5860 (1998) (cf. p. 81).
- [60] P. OSWALD, G. POY, F. VITTOZ et V. POPA-NITA, « Experimental relationship between surface and bulk rotational viscosities in nematic liquid crystals », [Liquid Crystals](#) **40**, 734-744 (2013) (cf. p. 85, 90).
- [61] G. POY et P. OSWALD, « Do Lehmann cholesteric droplets subjected to a temperature gradient rotate as rigid bodies? », [Soft Matter](#) **12**, 2604-2611 (2016) (cf. p. 94).
- [62] P. OSWALD, « Experimental study of the growth of cholesteric fingers subjected to an AC electric field and a temperature gradient », [Liquid Crystals](#) **36**, 967-975 (2009) (cf. p. 122).

Résumé

Cette thèse porte sur l'effet Lehmann, un effet hors d'équilibre couplant un gradient de température avec la rotation de la texture de gouttes cholestériques ou nématiques coexistant avec la phase isotrope.

Nous avons d'abord caractérisé les couplages thermomécaniques de Leslie, Akopyan et Zel'dovich en mesurant en phase cholestérique la vitesse de rotation des molécules dans deux configurations invariantes par translation avec des orientations différentes.

Nous avons ensuite caractérisé la texture des gouttes observées dans l'expérience de Lehmann en nous basant sur des observations optiques et des simulations numériques. Plus important, nous avons montré pour la première fois qu'il est possible d'observer l'effet Lehmann dans des gouttes nématiques achirales, à condition que la texture interne soit torsadée. Nous avons aussi utilisé un montage de photoblanchiment afin de montrer qu'il n'y a pas d'écoulements visibles au voisinage des gouttes. Ceci montre que la rotation observée est due à une rotation locale des molécules – pas à une rotation solide des gouttes.

Enfin, nous avons proposé un modèle théorique « à la Leslie » de l'effet Lehmann incluant les termes de couplage thermomécanique d'Akopyan et Zel'dovich. En appliquant ce modèle généralisé aux textures calculées numériquement, nous avons ajusté les vitesses de rotation mesurées expérimentalement et avons trouvé des valeurs pour les constantes de couplage thermomécanique bien plus grandes que celles mesurées en dessous de la transition cholestérique/isotrope. Cela montre que ce modèle est faux et que le paradigme de Leslie doit être définitivement abandonné.

Mots clés : Cristaux liquides, chiralité, couplage thermomécanique, effet Lehmann.

Summary

This thesis is focused on the Lehmann effect, an out-of-equilibrium effect which couples a temperature gradient with the rotation of the internal texture of liquid crystal droplets in coexistence with the isotropic phase.

First, we characterized the thermomechanical couplings of Leslie, Akopyan and Zel'dovich by measuring the rotation velocity of the molecules in two translationally invariant configurations with different orientations, below the cholesteric/isotropic transition.

Then, we characterized the texture of the droplets observed in the Lehmann experiment, both using optical observations and numerical simulations. More important, we showed for the first time that it is possible to observe the Lehmann effect in achiral nematic droplets, providing that the internal texture is chiral. We also used a photobleaching experiment to show that there is no visible flow in the vicinity of the droplet, which implies that the texture rotation is due to a local rotation of the molecules – not to a solid rotation of the droplet.

Finally, we proposed a theoretical model of the Lehmann effect based on the thermomechanical coupling of Leslie, Akopyan and Zel'dovich. By applying this model to the numerically computed textures, we fitted the measured rotation velocities and found values for the thermomechanical coupling constants much bigger than those measured below the cholesteric/isotropic transition. This shows that this model is incorrect and that the Leslie paradigm must be abandoned.

Keyword: Liquid crystals, chirality, thermomechanical coupling, Lehmann effect.