



HAL
open science

Effet Leslie chimique dans les monocouches de Langmuir et les films libres de smectique C chiraux

Félix Bunel

► **To cite this version:**

Félix Bunel. Effet Leslie chimique dans les monocouches de Langmuir et les films libres de smectique C chiraux. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEN028 . tel-03344260

HAL Id: tel-03344260

<https://theses.hal.science/tel-03344260>

Submitted on 14 Sep 2021

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

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



Numéro National de Thèse : 2021LYSEN028

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée par
l'Ecole Normale Supérieure de Lyon

Ecole Doctorale N°52
Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 22/07/2021, par :
Félix BUNEL

Effet Leslie chimique
dans les monocouches de Langmuir
et les films libres de smectique C chiraux

Devant le jury composé de :

DEQUIDT, Alain	Maître de conférences	Université Clermont Auvergne	Rapporteur
LOPEZ-LEON, Teresa	Chargée de recherche	ESPCI Paris	Rapporteuse
BARENTIN, Catherine	Professeure	UCBL	Examinatrice
BLANC, Christophe	Chargé de recherche	Université de Montpellier	Examineur
IGNES-MULLOL, Jordi	Professeur	Universitat de Barcelona	Examineur
PIERANSKI, Pawel	Directeur de recherche	Université Paris Sud	Examineur
OSWALD, Patrick	Directeur de recherche	ENS de Lyon	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Patrick Oswald. Expérimentateur de génie, théoricien rigoureux, numéricien caché, il m'a transmis sa passion pour les expériences bien faites et son acharnement à en comprendre les moindres détails. Je garderai en mémoire tous les conseils qu'il a pu me donner, de science comme de vie. En particulier, la phrase «*Si c'était facile, ça aurait déjà été fait!*» guidera le reste de ma carrière.

Merci à Catherine Barentin, Christophe Blanc, Jordi Ignès-Mullol et Pawel Pieranski qui me font l'honneur de faire partie de mon jury de thèse ainsi qu'à Alain Dequidt et Teresa Lopez-Leon qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail.

Je remercie encore Jordi Ignès-Mullol ainsi que Francesc Sagués et toute l'équipe de Barcelone de m'avoir fait découvrir la physique des couches de Langmuir et de m'avoir chaleureusement accueilli dans leur laboratoire.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Guilhem Poy, pour ses précieux conseils sur la partie numérique, son aide dans le calcul des termes de Leslie, sa relecture du manuscrit et ses encouragements tout au long de cette thèse.

Je voudrais aussi remercier Andrzej Żywociński et Lubor Lejčák de nous avoir procuré les produits utilisés dans les couches de Langmuir.

Des remerciements particuliers s'adressent à Frank Vittoz et aux autres techniciens de l'atelier mécanique, pour leur aide dans le montage du système expérimental et leurs enseignements en matière de conception. Merci également à Artyom Petrosyan, pour tous ses conseils au petit atelier. J'accorde beaucoup de valeurs aux compétences techniques qu'ils ont partagées avec moi.

Merci aux informaticiens, Bertrand Louis-Lucas, Hervé Barroux et Denis Dupperay pour leur support technique, et aux secrétaires Laurence Mauduit, Nadine Clervaux, Fatiha Bouchneb et Laure Dumazel pour leur disponibilité.

Plus généralement, je souhaite remercier le Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon de m'avoir accueilli durant toutes ces années. Je remercie en particulier les directeurs Thierry Dauxois et Jean-Christophe Géminard de m'avoir permis de suivre une formation en fabrication additive. Merci également à mon école doctorale (ED 52 - PHAST) d'avoir pris en charge une partie du financement de cette formation.

Outre le travail de recherche scientifique, je souhaite remercier tout le corps enseignant de l'ENS pour la confiance qu'ils m'ont accordée. J'ai pris beaucoup de plaisir à

effectuer mon service d'enseignement. Merci donc à Christophe Winisdoerffer (agrégation de physique), Jérémy Ferrand (projets expérimentaux), Martin Vérot (TD Latex) et aux étudiants, pour toutes leurs questions inattendues mais enrichissantes.

Pour la bonne ambiance qui a toujours régné dans le bureau, un grand merci aux fouines, Lucile et Marine. Leur positivité comme leurs encouragements m'auront permis de survivre à cette thèse.

Je tiens aussi à saluer tous ceux qui m'ont supporté (dans les deux sens du mot) durant les trois dernières années. Merci à tous les Moustix pour les bons moments passés sur les terrains d'ultimate, merci aux PhDisc pour les bons moments passés en dehors. Merci à Hadriman, pour les moments de défoule. Merci aux boas, pour les voyages et les apéros.

Enfin, merci à mes parents, pour m'avoir soutenu durant mon parcours universitaire et avoir toujours manifesté un intérêt pour mes sujets de recherche. Mes réponses à leur question récurrente «*Mais concrètement, à quoi ça sert ?*» ne les ont peut-être toujours pas convaincus, mais ils ne l'ont jamais laissé transparaître.

Merci à Noémie, pour tout.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Rappels sur les cristaux liquides et l'effet Leslie	9
1.1 Généralités sur les cristaux liquides	9
1.2 Système de coordonnées et hypothèses de travail	12
1.3 Équations constitutives à l'équilibre	14
1.3.1 Termes élastiques	14
1.3.2 Termes électriques	19
1.3.3 Termes de surface	21
1.4 Équations constitutives hors équilibre	21
1.4.1 Termes visqueux	21
1.4.2 Termes de Leslie	25
1.5 Synthèse des équations	33
1.5.1 Équations dans les couches de Langmuir chirales	34
1.5.2 Équations dans les films libres	34
1.5.3 Solutions simples	38
Chapitre 2 : Effet Leslie dans les monocouches de Langmuir	43
2.1 Système expérimental	45
2.1.1 Produit utilisé	45
2.1.2 Dispositif de Langmuir	47
2.1.3 Contrôle de l'humidité	49
2.1.4 Champ électrique	50
2.1.5 Microscope à angle de Brewster	51
2.1.6 Méthode	54
2.2 Mesure de l'effet Leslie	56
2.2.1 Rotation Leslie non contrainte	56

2.2.2	Enroulement à l'équilibre	58
2.2.3	Compétition avec le champ électrique	60
2.3	Mesure des constantes K, γ_1 et P_s de la monocouche	63
2.3.1	Temps de réponse à une bascule du champ	63
2.3.2	Compression d'une paroi 2π sous champ électrique	65
2.3.3	Fluctuations thermiques d'orientation	67
2.3.4	Vitesse des défauts	69
2.4	Conclusions	70
2.4.1	Cohérence des résultats	70
2.4.2	Valeurs des constantes	71
2.A	Annexe : Calcul d'incertitudes	73
 Chapitre 3 : Effet Leslie dans les films libres : expériences		 75
3.1	Système expérimental	76
3.1.1	Produit utilisé	76
3.1.2	Four et cadre	76
3.1.3	Contrôle de la pression de vapeur de l'éthanol	77
3.1.4	Montage optique	79
3.1.5	Conditions aux bords et défauts d'orientation	81
3.1.6	Mesure de l'épaisseur	83
3.2	Enroulement dû au couple chimio-mécanique	88
3.2.1	Rotation Leslie	88
3.2.2	Présence d'écoulements et forme du motif	92
3.2.3	Texture à l'équilibre	93
3.2.4	Effets de l'épaisseur	96
3.2.5	Déroulement de la phase	98
3.2.6	Décrochement du défaut	101
3.3	Écoulements dus à la force chimio-hydrodynamique	102
3.3.1	Un équilibre surprenant	102
3.3.2	Profil d'orientation	103
3.3.3	Mesure des vitesses	105
3.3.4	Profil de vitesse	108
3.3.5	Variations avec la pression de vapeur	109
3.4	Conclusion	111
3.A	Annexe : Couche limite de diffusion	113

Chapitre 4 : Effet Leslie dans les films libres : théorie et simulations	115
4.1 Rôle de l'anisotropie lors de l'enroulement d'une cible	117
4.1.1 Résolution par optimisation	118
4.1.2 Résultats	120
4.1.3 Conclusion sur le rôle de l'anisotropie	124
4.2 Rôle des écoulements lors de l'enroulement d'une cible	124
4.2.1 Adimensionnement du système	126
4.2.2 Méthodes numériques	126
4.2.3 Résultats	130
4.2.4 Conclusion sur le rôle des écoulements	146
4.3 Écoulements autour du défaut	148
4.3.1 Découplage des équations	149
4.3.2 Un ensemble discret de solutions	150
4.3.3 Stabilité des solutions	154
4.3.4 Résultats	155
4.3.5 Conclusions sur les écoulements autour du défaut	162
4.A Détails sur la résolution avec anisotropie	165
4.B Détails sur la résolution avec écoulements	167
4.B.1 Tenseurs adimensionnés de l'équation des contraintes	167
4.B.2 Méthode de Newton pour l'équation des couples	168
4.B.3 Formulation faible de l'équation des contraintes	170
Conclusion	173
Bibliographie	179

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Bien que les premières observations de cristaux liquides datent du milieu du 19^{ème} siècle, ce n'est qu'au début du 20^{ème} qu'ils furent étudiés dans le détail par le physicien allemand Otto Lehmann. À l'aide d'une platine chauffante et d'un microscope polarisant, Lehmann réalisa que certains composés à base de cholestérol possédaient à la fois des propriétés caractéristiques des liquides et des solides. Il observa en effet que ces matériaux étaient fluides comme un liquide, mais également biréfringents comme un solide cristallin. Ces observations le poussèrent à nommer ces composés "fliessende Kristalle", cristaux coulants, ou "flüssige Kristalle", cristaux liquides, suivant leur viscosité.

Si c'est Lehmann qui attira l'attention sur les propriétés intéressantes de ces nouveaux matériaux, il ne parvint pas à les identifier correctement. C'est Georges Friedel qui, dans un traité intitulé "États mésomorphes de la matière" [1] publié en 1922, fut le premier à montrer l'existence de nouveaux états de la matière dans ces matériaux, séparés par des transitions de phase. Simultanément, il proposa une classification des états mésomorphes qu'il nomma successivement nématique, cholestérique et smectique.

Dans une phase nématique, les molécules ont des positions et des mouvements désordonnés, mais à cause de leur forme allongée, elles tendent à adopter une orientation commune en moyenne. Cet ordre à longue portée brise la symétrie d'orientation du liquide isotrope et confère à ces phases leurs propriétés anisotropes. En ajoutant ensuite des molécules chirales – non superposables à leur image dans un miroir – à un nématique, une phase cholestérique est obtenue. Dans cette nouvelle phase, les molécules s'organisent en hélice dans une direction unique de l'espace.

L'introduction de molécules chirales dans une phase cristalline liquide peut lui conférer des propriétés nouvelles puisque certaines symétries, dont les symétries miroir et le centre d'inversion, sont brisées. La première observation expérimentale de cette brisure de symétrie remonte aux expériences pionnières de Lehmann en 1900, qui observa la rotation de la texture interne de gouttes cholestériques lorsqu'elles sont soumises à un gradient de température [2]. Il remarqua également qu'en changeant d'impureté chirale, il était possible de changer à la fois le sens de l'hélice cholestérique et le sens de rotation des gouttes [3].

Si Lehmann comprit le rôle de la chiralité dans la rotation des gouttes, il ne parvint pas cependant à expliquer cet effet qui porte aujourd'hui son nom. Ce n'est que bien plus tard, en 1968, que Leslie proposa une première explication théorique à l'effet Lehmann. En

se basant sur les symétries de la phase cholestérique, ce dernier démontra l'existence d'un couple proportionnel au gradient local de température agissant sur les molécules du cristal liquide [4]. Selon Leslie, ce couple fait tourner les molécules, ce qui provoque la rotation de la texture interne des gouttes cholestériques observées par Lehmann. Cette explication fut à l'époque – et jusqu'à très récemment – unanimement acceptée par la communauté scientifique et devint un véritable paradigme.

Ce n'est pas moins de 40 ans après la découverte de Leslie que de nouvelles expériences sur l'effet Lehmann furent réalisées, en premier par Oswald et Dequidt [5, 6], puis quelques années après par les groupes de Tabe et Sano au Japon [7, 8]. Ces auteurs reproduisirent l'expérience originelle de Lehmann qu'ils interprétèrent d'abord dans le cadre de la théorie de Leslie [5, 6]. Mais c'est Oswald, qui par des études quantitatives plus poussées, montra ensuite que les vitesses de rotation des gouttes ne pouvaient s'expliquer par la théorie de Leslie. Il montra en particulier que les vitesses prédites par cette théorie étaient beaucoup trop petites [9, 10], et parfois même du mauvais signe dans certains mélanges cholestériques [11]. Mais le coup de grâce à la théorie de Leslie fut donné par Ignès-Mullol, Poy et Oswald lorsqu'ils découvrirent qu'il était possible de faire aussi tourner des gouttes de la phase nématique – donc achirale – d'un cristal liquide chromonique (pourvu, tout de même, que le champ de directeur à l'intérieur des gouttes soit torsadé, symétrie oblique) [12].

S'il est maintenant prouvé que le couple de Leslie ne permet pas d'expliquer quantitativement la rotation de la texture interne des gouttes de Lehmann, il est néanmoins certain qu'il existe. Oswald et Dequidt l'ont démontré en réalisant une expérience en échantillon planaire glissant [5], une géométrie initialement proposée par Leslie [4]. Dans cette expérience dynamique, le cholestérique est confiné entre deux plaques traitées en ancrage planaire sur lesquelles les molécules peuvent tourner librement. L'expérience montre qu'en présence d'un gradient thermique perpendiculaire aux plaques, l'hélice cholestérique se met à tourner à vitesse constante, conformément aux prédictions de Leslie [4]. Le coefficient thermo-mécanique de Leslie est ensuite déduit directement de la mesure de la vitesse de rotation de l'hélice, connaissant la viscosité rotationnelle du cristal liquide. Le couple de Leslie fut aussi mesuré de façon indirecte dans une expérience statique réalisée pour la première fois par Éber et Janossy en 1982 avec un cholestérique compensé [13-15], puis reproduite plus tard par Dequidt et Oswald [16, 17]. Dans cette expérience, le champ de directeur ne tourne pas de façon continue, mais est simplement déformé par le couple de Leslie. Le problème ici est qu'un autre couple, provenant de la variation avec la température des constantes élastiques et de la torsion spontanée du cholestérique, s'ajoute au couple thermo-mécanique, ce qui rend les interprétations délicates et sujettes à controverse.

Concluons ces rappels en soulignant que le nom d'effet Lehmann fut attribué sans distinction aux deux phénomènes pendant plus de 40 ans. Il en résulte une confusion profonde dans la littérature sur ce que sont l'effet Lehmann et l'effet Leslie, qui persiste encore aujourd'hui (on s'en rend compte en lisant l'article très récent de Katayama *et al.* [18]). C'est la raison pour laquelle nous insistons à nouveau sur la différence entre l'effet Lehmann – qui correspond à l'observation expérimentale de la rotation de gouttes

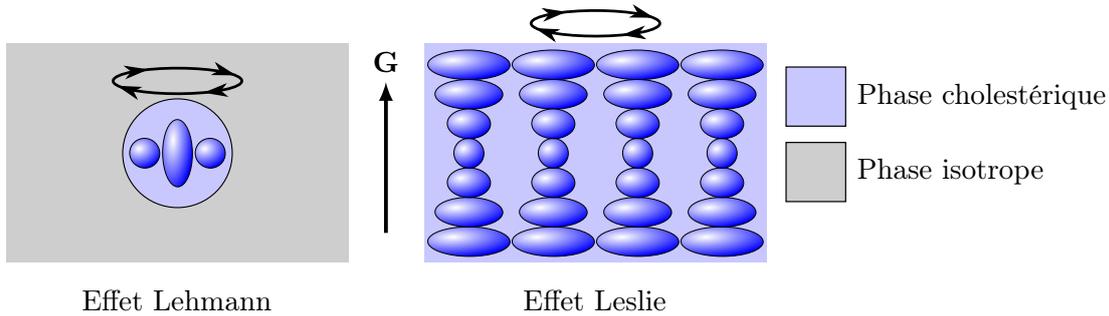


FIGURE 1 – Différence entre l’effet Lehmann et l’effet Leslie dans les cholestériques. Si les deux effets sont causés par un gradient de température, il est maintenant prouvé que le couple thermo-mécanique de Leslie joue peu de rôle dans l’effet Lehmann, qui correspond à la rotation de la texture interne de gouttes cholestériques (ou nématiques torsadées) dispersées dans un liquide isotrope. En revanche le couple de Leslie est directement responsable de la rotation de l’hélice dans les textures planaires des échantillons cholestériques traités en ancrage glissant (effet Leslie).

cholestériques sous l’effet d’un gradient de température – et l’effet thermo-mécanique de Leslie – qui se manifeste expérimentalement par une rotation de la texture sous l’action du couple de Leslie agissant sur les molécules chirales du cristal liquide en présence d’un flux (voir Figure 1). Ce point est rappelé dans deux articles de revue qui traitent séparément de l’effet Lehmann [19] et de l’effet Leslie [20].

Nous souhaitons maintenant souligner quelques points supplémentaires, mais importants en ce qui concerne l’effet Leslie.

Tout d’abord, la théorie de Leslie ne se limite pas aux cholestériques, mais s’applique à n’importe quelle phase cristal liquide chirale, en particulier à la phase smectique C chirale nommée SmC^* .

Ensuite, il n’y a pas un effet Leslie, mais plusieurs effets Leslie. Pour être plus précis, la théorie de Leslie fait intervenir deux coefficients, associés chacun à un phénomène différent. Le premier est le coefficient de Leslie thermo-mécanique. Il se manifeste sous la forme d’un couple appliqué aux molécules qui fait tourner spontanément leur direction. Le second est le coefficient de Leslie thermo-hydrodynamique. Il correspond à une force de volume pouvant créer des écoulements dans le cristal liquide. Si le couple thermo-mécanique a été mesuré précisément dans les cholestériques (pour une revue, voir [20]), ce n’est pas le cas de la force thermo-hydrodynamique qui n’a encore jamais été observée expérimentalement.

Enfin, bien qu’une majorité des articles sur l’effet Leslie porte sur la dynamique du cristal liquide soumis à un flux de chaleur, l’effet Leslie ne se limite pas au cas thermique. En effet, de Gennes explique dans son livre sur les cristaux liquides que l’effet Leslie est plus général et qu’il est également possible de l’observer avec un flux de particules ou un courant électrique [21]. Une mesure de l’effet Leslie électrique fut d’ailleurs tentée en 1993 par Padmini et Madhusudana [22] mais Dequidt et Oswald ont ensuite montré que leurs

observations sur la rotation des textures en présence d'un champ électrique étaient dues à un effet flexoélectrique, lequel masque l'effet Leslie électrique s'il existe [23].

L'effet Leslie chimique a, quant à lui, été étudié expérimentalement pour la première fois par Tabe et Yokoyama en 2003 dans des couches de Langmuir [24]¹. Dans leurs expériences, Tabe et Yokoyama déposent un cristal liquide chiral à la surface d'un mélange eau-glycérol. Les molécules, en couvrant la surface, forment alors une monocouche présentant un ordre orientationnel. Une observation au microscope à angle de Brewster polarisé permet ensuite d'étudier le champ d'orientation des molécules, l'intensité réfléchie étant directement reliée au directeur. Les images révèlent la formation d'anneaux concentriques dans de larges domaines de la monocouche lorsqu'elle est soumise au flux d'évaporation de l'eau de la sous-phase (voir Figure 2). Ces motifs en forme de cible peuvent être expliqués par l'effet Leslie, et plus précisément par le couple de Leslie chimio-mécanique. Les molécules au centre du motif tournent librement sous l'effet du couple de Leslie et initient la rotation qui se propage jusqu'au bord du domaine où la direction des molécules

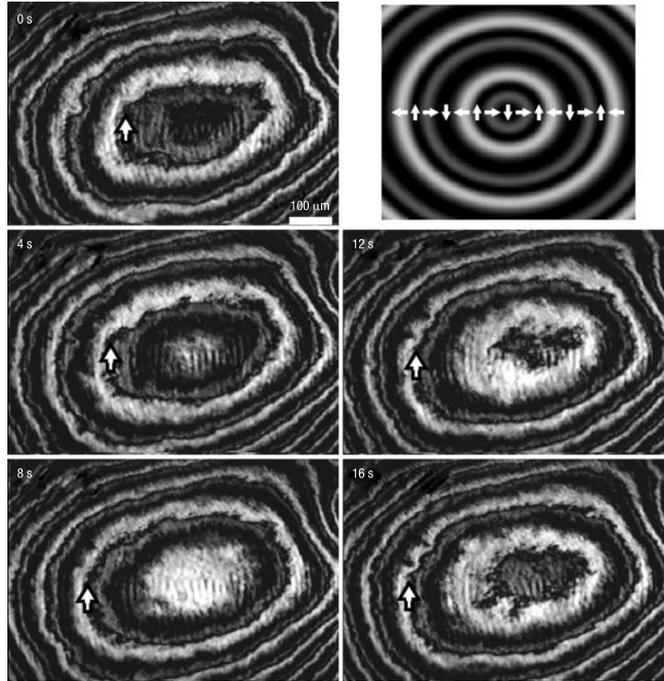


FIGURE 2 – Image au microscope à angle de Brewster polarisé d'une couche de Langmuir d'un cristal liquide chiral soumis à un flux d'évaporation. Les anneaux s'étendent et l'intensité au centre oscille avec une période de 30 s. Les flèches représentent la direction des molécules qui tournent de 2π entre deux franges blanches. Figure tirée de la référence [24].

1. La première observation de la rotation des molécules dans une couche de Langmuir chirale est cependant attribuée à Adams *et al.* en 1993 [25]. Mais ces auteurs ne parvinrent pas à en identifier la cause. Il est intéressant de noter que ces travaux ne sont pas mentionnés par Tabe et Yokoyama dans leur article séminal sur le sujet. Ils en avaient pourtant connaissance puisqu'ils les avaient déjà cités dans d'autres articles.

est bloquée. Dans leur papier, Tabe et Yokoyama montrent que la vitesse de rotation est proportionnelle au flux d'évaporation. Changer la direction du flux inverse également le sens de rotation des molécules. Ils indiquent également avoir testé 23 produits, 14 chiraux et 9 achiraux, et que seuls les composés chiraux ont manifesté la rotation. L'ensemble de ces observations montre clairement que la rotation est créée par l'interaction entre les molécules chirales de la monocouche et les molécules d'eau qui la traversent, et vient confirmer l'existence du couple de Leslie chimio-mécanique.

Les travaux de Tabe et Yokoyama inspirèrent de nombreux chercheurs à travailler sur l'effet Leslie chimique. Dans les années suivant cette première publication, le groupe de Tabe réalisa des simulations de dynamique moléculaire émulant des couches de Langmuir de différents composés chiraux [26, 27]. Tsori et de Gennes publièrent un article discutant du mouvement de défauts dans ces motifs en forme de cible [28]. Svenšek *et al.* réalisèrent des simulations numériques montrant l'influence des fluctuations thermiques sur le motif observé [29]. Ils prédirent également l'apparition de spirales lorsque la rotation commence avec un défaut au centre. Prédiction confirmée plus tard par les travaux expérimentaux de Gupta qui fut le premier à observer ces spirales [30]. Finalement, Nitoń *et al.* reproduisirent l'expérience de Tabe avec quatre nouveaux composés chiraux et trouvèrent la rotation pour seulement deux d'entre eux, venant contredire l'annonce initiale de Tabe suivant laquelle n'importe quel cristal liquide chiral devrait fonctionner [31, 32].

Malgré de nombreux articles théoriques et expérimentaux sur le sujet, une mesure précise du coefficient chimio-mécanique n'a pas encore été réalisée. Les mesures de Tabe et Nitoń sur les vitesses de rotation ne donnent en réalité que le rapport entre le coefficient de Leslie et la viscosité du cristal liquide. D'autre part, leurs mesures ont été réalisées sur des motifs en forme de cible, dans lesquels la rotation est ralentie par l'élasticité du cristal liquide lorsque les tours s'accumulent. La rotation s'arrête d'ailleurs après un certain temps lorsque le couple élastique équilibre le couple de Leslie. Pour toutes ces raisons, on ne trouve dans la littérature guère mieux qu'un ordre de grandeur du coefficient de Leslie chimio-mécanique.

Concernant l'effet chimio-hydrodynamique, qui prévoit l'existence d'écoulements dans le cristal liquide en présence d'un flux transverse, il n'est pas observé dans les couches de Langmuir. Ceci est principalement dû à la présence d'une sous-phase qui augmente considérablement la viscosité ordinaire de la monocouche, ce qui bloque les écoulements. En revanche, des écoulements furent mis en évidence dans un autre système par le groupe de Tabe. En 2011, Seki et Tabe réalisent de nouvelles expériences et étirent un cristal liquide chiral (smectique C*) sur un cadre pour former un film libre, similaire à un film de savon [33, 34]. En soumettant ce film à un flux de vapeur d'alcool, ils constatent que la rotation des molécules s'accompagne d'écoulements (voir Figure 3). Ils observent également l'advection de traceurs (petites particules solides) déposés sur le film et mesurent la force agissant sur eux à l'aide d'une pince optique. Cette méthode leur permet d'estimer l'efficacité du couplage chimio-hydrodynamique. Malheureusement, leurs résultats ne furent pas interprétés dans le cadre de la théorie de Leslie et le manque d'explications et de détails expérimentaux sur leurs mesures ne permet pas de le faire *a posteriori*.

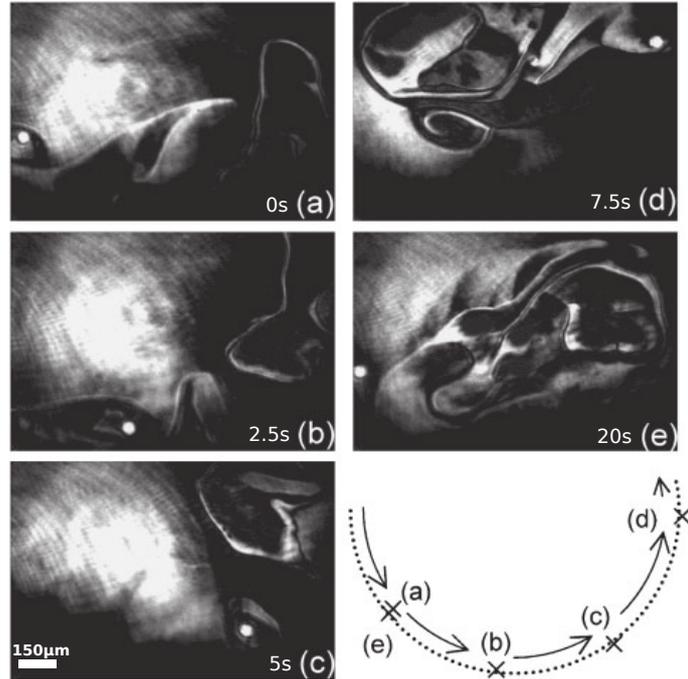


FIGURE 3 – Image au microscope à réflexion polarisé d’un film libre de Smectic C* (chiral) soumis à un flux de méthanol. Une particule suit une trajectoire quasi-circulaire à une vitesse de l’ordre de 0.3 mm/s. Figure tirée de la référence [33].

De notre lecture de la bibliographie sur l’effet Leslie chimique, nous avons tiré les conclusions suivantes qui nous ont permis de dégager plusieurs pistes de recherche :

- Il n’existe aucune mesure indépendante du coefficient chimio-mécanique. Cela est dû principalement au fait que les mesures précédentes font intervenir plusieurs autres paramètres comme la viscosité ou les coefficients d’élasticité, lesquels sont mal connus, ce qui empêche de tirer une valeur précise du coefficient de Leslie. Pour ces raisons, des expériences plus simples, et dans lesquelles tous ces paramètres sont mesurés ou contrôlés, sont donc nécessaires, tant dans les couches de Langmuir que dans les films libres de Smectique C*.
- L’effet chimio-hydrodynamique n’a pas encore été étudié de façon approfondie. Son existence et ses effets ont donc besoin d’être clarifiés. Quel rôle joue-t-il dans les écoulements observés, sachant que le couple chimio-mécanique peut aussi engendrer des écoulements par effet de *backflow* ? Est-il négligeable comme cela semble être le cas dans les cholestériques soumis à un gradient thermique ?
- Il n’existe quasiment rien dans la littérature concernant l’étude théorique de l’effet Leslie chimique appliqué aux couches de Langmuir et aux films de smectique C*. En s’inspirant des travaux déjà réalisés dans les cholestériques sous gradient thermique, il serait donc intéressant d’écrire, puis de résoudre, les équations complètes gouvernant la dynamique de ces nouveaux systèmes lorsqu’ils sont soumis aux effets chimio-mécanique et chimio-hydrodynamique.

Dans cette thèse, nous nous proposons de suivre point par point les pistes que nous venons d'évoquer. Notre plan s'organisera donc de la manière suivante.

Dans le chapitre 1, nous dériverons de manière rigoureuse les termes de couplage chimio-mécanique et chimio-hydrodynamique. Nous écrirons également les équations plus générales gouvernant la dynamique du cristal liquide et calculerons quelques solutions analytiques simples. Ce chapitre est important et servira de base théorique au reste du manuscrit.

Dans le chapitre 2, nous étudierons expérimentalement les effets du couplage chimio-mécanique dans les couches de Langmuir. Nous présenterons six expériences différentes permettant de mesurer de manière complémentaire – mais redondante – le coefficient chimio-mécanique ainsi que les autres paramètres entrant en jeu dans la dynamique de la monocouche.

Le chapitre 3 portera sur l'étude expérimentale des films de Smectique C*. Nous décrirons dans le détail les effets d'un flux d'éthanol sur le film, en identifiant séparément les contributions du couple chimio-mécanique et de la force chimio-hydrodynamique.

Dans le chapitre 4, nous simulerons la dynamique des films afin de reproduire numériquement les observations expérimentales. Nous étudierons en particulier le rôle de l'anisotropie élastique et des écoulements dans toutes les situations décrites dans le chapitre précédent. Ces simulations s'avéreront essentielles pour mieux comprendre nos expériences et tirer des conclusions sur les valeurs des coefficients de Leslie.

Enfin, nous résumerons l'ensemble de nos résultats dans une conclusion où nous proposerons plusieurs pistes de recherche qui pourraient être poursuivies dans le futur.

Chapitre 1

Rappels sur les cristaux liquides et l'effet Leslie

L'objectif de ce chapitre est de dériver de façon rigoureuse les équations qui gouvernent la dynamique d'une couche de Langmuir chirale ou d'un film libre de cristal liquide smectique C^* en présence d'un flux de particules. Ces équations seront ensuite utilisées pour calculer quelques solutions simples qui serviront de base à l'analyse des résultats expérimentaux présentés dans les deux chapitres suivants.

1.1 Généralités sur les cristaux liquides

Les cristaux liquides étudiés dans cette thèse sont composés de molécules allongées¹ et présentent une succession de phases classiques, allant de la phase isotrope à haute température à la phase smectique C^* autour de la température ambiante, en passant par une phase nématique et une phase smectique A.

Dans la phase liquide isotrope observée à haute température, les molécules ont des positions et des orientations aléatoires. En refroidissant en dessous d'une certaine température, l'agitation thermique est réduite et les molécules commencent à s'aligner à cause de leur forme allongée. On rentre alors dans la phase nématique (ou cholestérique si les molécules sont chirales), caractérisée par l'apparition d'un ordre orientationnel à longue portée. Cette phase est séparée du liquide isotrope par une transition de phase du premier ordre. Dans cette phase, l'ordre n'est qu'orientationnel, les centres de gravité des molécules ne présentant aucun ordre positionnel à longue portée à l'instar d'un liquide isotrope.

À plus basse température apparaissent les phases smectiques. Dans ces phases, les molécules conservent leur ordre orientationnel mais leurs centres de gravité s'organisent pour former des couches parallèles les unes aux autres. Les phases smectiques présentent donc un ordre de position dans une direction de l'espace. Nous pouvons donc parler d'un empilement "solide" de couches elles-mêmes "liquides".

1. Ces dernières sont souvent représentées par des bâtonnets, raison pour laquelle nous parlons ici de cristaux liquides calamitiques.

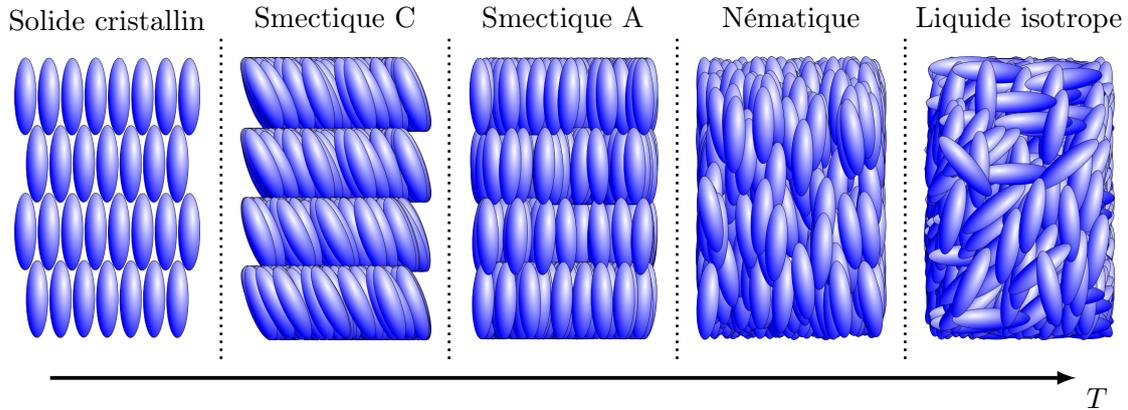


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l’organisation moléculaire à l’intérieur des phases usuellement observées lors du chauffage d’un cristal liquide non chiral. De gauche à droite sont présentés le cristal, la phase smectique C, la phase smectique A, la phase nématique et le liquide isotrope.

Notons maintenant qu’il existe différents types de phases smectiques. Dans la phase smectique A, la direction de la normale aux couches est identique à celles des molécules. Dans une phase smectique C, la symétrie de rotation par rapport à la normale aux couches est brisée, car les molécules sont penchées à l’intérieur des couches. Pour décrire cette phase, il sera donc important de préciser à la fois la normale aux couches, et l’orientation des molécules par rapport à cette dernière.

Comme spécifié dans le titre de cette thèse, nous allons nous concentrer exclusivement sur l’étude des smectiques C^* qui sont la version chirale des smectiques C décrits dans la Figure 1.1. Ces phases sont obtenues lorsque les molécules du cristal liquide sont elles-mêmes chirales. Si ce n’est pas le cas, il est aussi possible de rajouter une impureté chirale à un cristal liquide qui présente déjà une phase smectique C.

La chiralité de cette phase a plusieurs conséquences majeures en ce qui nous concerne. Tout d’abord, les molécules n’ont plus partout la même orientation. Plus précisément, la chiralité induit une torsion macroscopique dans le champ d’orientation des molécules qui vont décrire un cône lorsqu’on se déplace dans la direction normale aux couches (voir la Figure 1.2). La chiralité change aussi les symétries de la phase et autorise l’existence d’une polarisation spontanée. La phase smectique C^* est donc ferroélectrique² et sera donc fortement sensible à l’application d’un champ électrique. Cette propriété peut être utilisée pour orienter les molécules dans les films. Enfin, comme expliqué dans l’introduction, l’absence de symétrie miroir et de centre d’inversion dans le groupe de symétrie de la phase smectique C^* autorise l’existence des effets Leslie étudiés dans cette thèse.

En ce qui nous concerne, nous souhaitons étudier les effets Leslie chimiques qui apparaissent lorsque des molécules étrangères diffusent au travers du cristal liquide. Dans ce cas, il n’est plus possible, pour des raisons évidentes, d’utiliser des échantillons classiques

2. En toute rigueur héliélectrique, car la polarisation tourne avec les molécules.

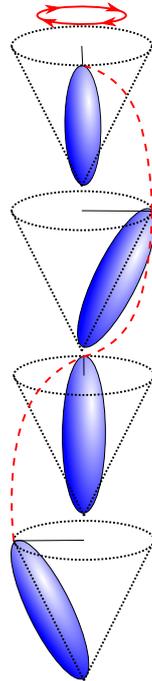


FIGURE 1.2 – Structure de la phase smectique C^* . D’une couche à l’autre, les molécules font un petit angle entre elles. Suivant la chiralité des molécules, la torsion dans un sens ou dans l’autre peut être obtenue.

préparés entre deux lames de verre, comme c’était le cas dans les études sur l’effet Leslie thermique. En revanche, il est possible de travailler avec des films, soit déposés sur un bain liquide, soit suspendus dans l’air puisque la structure lamellaire de la phase smectique C^* l’autorise. Une propriété déjà notée par G. Friedel dans son mémoire de 1922 [1]!

Dans le premier cas, quelques gouttes de cristal liquide sont déposées à la surface de l’eau. Si les molécules sont suffisamment hydrophiles, elles vont s’étaler à la surface de l’eau en formant une monocouche chirale (voir Figure 1.3a). Le flux d’évaporation de l’eau à travers cette monocouche peut ensuite être utilisé comme moteur de la rotation Leslie.

Dans le second cas, une goutte de smectique C^* est étirée avec une spatule sur un cadre pour obtenir un film semblable à un film de savon, mais composé de couches smectiques superposées (voir Figure 1.3b). Il suffit alors d’exposer ce film à de l’air plus ou moins saturé en solvant (de l’alcool éthylique dans nos expériences), avec des pressions partielles de solvant différentes de part et d’autre du film, pour engendrer un flux de particules au travers du film et observer les effets Leslie chimiques.

Il faut noter ici qu’une couche de Langmuir étant composée d’une épaisseur unique de molécules, nous avons affaire à un système parfaitement bidimensionnel. La situation est différente dans les films libres de smectique C^* , car ils sont constitués de plusieurs couches smectiques superposées et les molécules changent d’orientation d’une couche à l’autre. Ce changement d’orientation est cependant minime dans nos expériences, car l’épaisseur

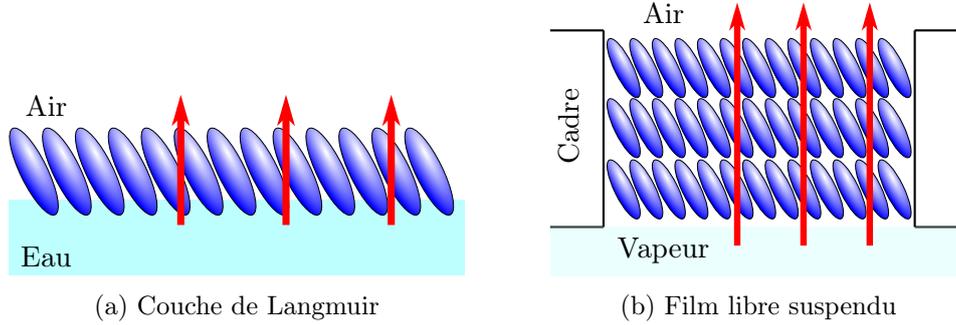


FIGURE 1.3 – Schémas représentant les deux systèmes aux quels nous allons nous intéresser. Les flèches représentent le flux de particules transverse aux films.

des films n'excède jamais quelques dizaines de nm^3 , ce qui est extrêmement petit devant le pas de la structure hélicoïdale (quelques μm [35]). Nous pourrons donc négliger cette variation angulaire d'orientation des molécules et considérer qu'elles sont toutes alignées dans la même direction dans l'épaisseur des films. En d'autres termes, nous traiterons nos films comme des systèmes bidimensionnels, à l'instar des monocouches de Langmuir.

Pour cette raison, nous utiliserons le même formalisme théorique pour traiter les films libres et les monocouches de Langmuir. Il faudra néanmoins faire très attention à un point concernant les symétries. En effet les deux côtés d'un film libre de smectique C^* étant similaires, le film sera invariant par rotation d'angle π autour d'un axe perpendiculaire aux molécules et parallèle au film. Cette symétrie est évidemment brisée dans une monocouche de Langmuir étalée sur l'eau, car les deux côtés de la monocouche sont différents. Il en résulte des différences notables entre les deux systèmes, notamment en ce qui concerne leur polarisation spontanée, sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Dans la suite, nous allons présenter un cadre théorique commun à l'étude de ces deux systèmes. Après avoir présenté notre système de coordonnées et fait quelques hypothèses simplificatrices, nous ferons des rappels sur les propriétés élastiques et visqueuses des smectiques C chiraux. Nous nous concentrerons ensuite sur la dérivation des termes de Leslie qui font l'objet de cette thèse. Nous finirons en rappelant les équations fondamentales qui régissent la dynamique des films et nous en chercherons quelques solutions simples. Cela nous permettra d'acquérir une première intuition physique sur le fonctionnement de ces systèmes.

1.2 Système de coordonnées et hypothèses de travail

Comme nous l'avons rappelé dans la partie précédente, un smectique C^* est un milieu à directeur puisqu'il possède de l'ordre orientationnel à longue distance. Par analogie avec les nématiques, le directeur \vec{n} est le vecteur unitaire qui donne en chaque point l'orientation moyenne des molécules. Comme les smectiques présentent une structure en couches, il est

3. Dans la plupart de nos expériences, les films ont une épaisseur comprise entre 3 et 20 couches.

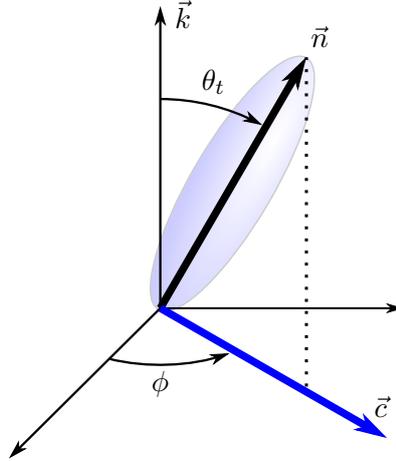


FIGURE 1.4 – Notations permettant de repérer l’orientation des molécules.

d’usage de décomposer \vec{n} en deux parties respectivement perpendiculaire et parallèle aux couches :

$$\vec{n} = \sin \theta_t \vec{c} + \cos \theta_t \vec{k} \quad (1.1)$$

Dans cette equation, θ_t est l’angle d’inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches, \vec{k} est un vecteur unitaire normal aux couches et \vec{c} est un vecteur unitaire dans le plan des couches, appelé \vec{c} -directeur dans la littérature (voir Figure 1.4).

Dans nos expériences, les films sont plans donc \vec{k} est connu puisqu’il est parallèle à l’axe z perpendiculaire au film. De plus, la température étant fixée, l’angle θ_t est constant pourvu qu’il ne varie pas quand le champ de directeur est déformé. C’est le cas si la température est éloignée de la température de transition vers la phase smectique A et si le champ de directeur est distordu de façon négligeable à l’échelle de l’épaisseur des couches. En dehors du cœur des lignes de disinclinaison $+1$, ces deux conditions sont satisfaites dans toutes nos expériences. En conséquence, nous nous intéresserons uniquement aux variations du \vec{c} -directeur, qui est le vecteur qui donne la direction des molécules dans le plan des couches (x, y) . Comme ce vecteur est unitaire par construction, nous pouvons écrire :

$$\vec{c} = \cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y \quad (1.2)$$

où ϕ est l’angle entre le \vec{c} -directeur et l’axe x dans le plan du film.

Soulignons ici que dans les couches de Langmuir, qui sont de véritables systèmes bi-dimensionnels, ϕ ne dépend que des coordonnées (x, y) . En revanche, dans les films de smectique C^* , ϕ dépend aussi de z à cause de la structure en hélice du champ de directeur. Mais comme nous l’avons déjà souligné, cette variation avec z est négligeable dans nos expériences. Dans la suite, et sauf mention contraire, nous supposons donc que ϕ ne dépend que des coordonnées (x, y) .

Notons par ailleurs qu’en faisant cela, nous supposons implicitement que toutes les couches sont identiques, c’est-à-dire de même épaisseur et avec le même angle d’inclinaison.

son θ_t . Cette condition n'est pas forcément satisfaite si les couches de surface diffèrent des couches de volume comme l'ont montré de nombreuses expériences sur les films smectiques (pour une revue, voir la référence [36]). En ce qui nous concerne, nous négligerons aussi ces effets, notamment parce nous avons toujours travaillé loin de la température de transition vers la phase smectique A. Cette hypothèse sera également justifiée expérimentalement par une mesure précise de l'épaisseur des couches présentée dans le chapitre 2 (voir Section 3.1.6).

Sans rentrer dans les détails ici, nous souhaitons mentionner ici qu'il est parfois difficile de connaître l'orientation du \vec{c} -directeur. En revanche, il est toujours possible en appliquant un champ électrique continu, de connaître l'orientation de la polarisation spontanée. Pour cette raison, il sera parfois utile de définir ϕ comme l'angle entre la polarisation et l'axe x .

Dans la section suivante, nous rappelons les équations constitutives qui permettent de calculer le champ de directeur \vec{c} à l'équilibre lorsqu'il est distordu par des contraintes extérieures.

1.3 Équations constitutives à l'équilibre

Dans son état d'énergie minimale, les molécules de la phase smectique C^* sont toutes alignées dans la même direction à l'intérieur des couches et l'hélice n'est pas déformée dans la direction perpendiculaire aux couches. Dans les films, cette configuration est rarement observée à cause des conditions d'ancrage particulières des molécules sur les bords du film. Nous pouvons également déformer le champ de directeur en imposant un champ électrique. Le champ \vec{c} est alors obtenu en résolvant des équations d'équilibre, elles-mêmes obtenues en minimisant l'énergie libre totale (élastique+électrique) du système. À ces équations sont associées des équations constitutives pour le couple et la contrainte élastique dont nous allons rappeler la démonstration.

1.3.1 Termes élastiques

1.3.1.1 Énergie élastique

Pour des raisons de symétrie nous distinguons ici le cas des films smectiques de celui des couches de Langmuir.

Cas du smectique C^*

Un smectique C^* est un milieu à directeur \vec{n} . Comme dans la phase nématique ordinaire, où l'énergie élastique est donnée par la formule classique de Frank-Oseen, \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents : c'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons représenté nos molécules par des ellipsoïdes allongés⁴. En revanche, les molécules décrivent ici un cône dans la direction normale aux couches, ce qui signifie que le champ du directeur \vec{n} est non

4. Soulignons, en passant, que nous avons aussi supposé que ces ellipsoïdes avaient la symétrie de révolution autour de leur grand axe, ce qui revient à négliger la biaxialité du milieu.

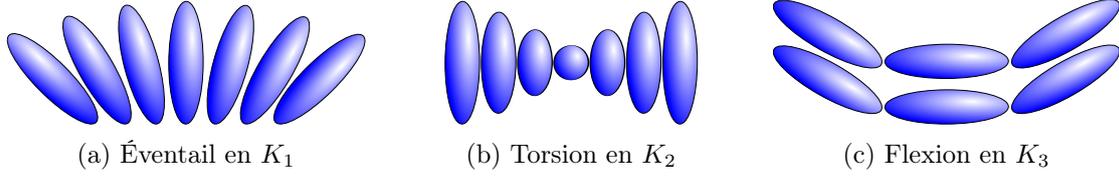


FIGURE 1.5 – Modes de déformation dans une phase smectique C*.

seulement spontanément tordu, mais aussi courbé. Pour tenir compte de cette conformation particulière des molécules, deux paramètres supplémentaires q et \vec{B} sont introduits dans l'énergie libre de Frank-Oseen des phases nématiques, qui devient dans le cas de la phase smectique C* [37] :

$$\mathcal{F}_f = \frac{1}{2}K_1 \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2}K_2 \left(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} + q \right)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} - \vec{B} \right)^2 \quad (1.3)$$

Dans cette expression décrivant les déformations du champ \vec{n} , apparaissent trois constantes élastiques bien connues : la constante K_1 associée aux déformations en éventail du champ \vec{n} , la constante K_2 correspondant aux déformations de torsion et la constante K_3 décrivant les déformations de flexion. Une représentation schématique de ces modes est donnée dans la Figure 1.5. Le constante q décrit la torsion spontanée du champ de directeur (comme dans un cholestérique) et le vecteur \vec{B} rend compte de la courbure spontanée des lignes de champ du directeur en smectique C*, visible sur le dessin de la Figure 1.2.

En pratique, nous travaillons avec des films plans ce qui permet de simplifier l'expression de l'énergie élastique. En décomposant \vec{n} sur \vec{c} et \vec{k} , nous trouvons :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \sin \theta_t \vec{\nabla} \cdot \vec{c} \quad (1.4)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = \sin^2 \theta_t \vec{c} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{c} + \sin \theta_t \cos \theta_t \vec{k} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{c} \quad (1.5)$$

$$\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} = \sin^2 \theta_t \vec{c} \times \vec{\nabla} \times \vec{c} + \sin \theta_t \cos \theta_t \vec{k} \times \vec{\nabla} \times \vec{c} \quad (1.6)$$

Comme nous l'avons souligné plus haut, l'angle θ_t varie peu dans l'épaisseur du film, car les distorsions observées sont à grande échelle devant l'épaisseur des couches. Pour les mêmes raisons, nous pourrions également supposer que l'hélice n'est pas déformée dans l'épaisseur du film. Il en résulte que dans les formules précédentes, nous pourrions prendre ⁵

$$\sin^2 \theta_t \vec{c} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{c} = -q \quad (1.7)$$

$$\sin \theta_t \cos \theta_t \vec{k} \times \vec{\nabla} \times \vec{c} = \vec{B} \quad (1.8)$$

ce qui donne en remplaçant dans l'équation (1.3)

$$\mathcal{F}_f = \frac{1}{2}K_1 \sin^2 \theta_t \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{c} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(K_3 \sin^4 \theta_t + K_2 \sin^2 \theta_t \cos^2 \theta_t \right) \left(\vec{\nabla} \times \vec{c} \right)^2 \quad (1.9)$$

5. Notons que le pas de l'hélice dans la direction normale aux couches vaut ici $P = \frac{2\pi}{q \sin^2 \theta_t}$.

En intégrant cette expression dans l'épaisseur H du film, et en négligeant la rotation du directeur dans cette direction, nous obtenons finalement l'énergie de déformation élastique du film par unité de surface :

$$f[\vec{c}] = \frac{1}{2}K_S (\vec{\nabla} \cdot \vec{c})^2 + \frac{1}{2}K_B (\vec{\nabla} \times \vec{c})^2 \quad (1.10)$$

où nous avons posé :

$$K_S = K_1 H \sin^2 \theta_t \quad (1.11)$$

$$K_B = K_3 H \sin^4 \theta_t + K_2 H \sin^2 \theta_t \cos^2 \theta_t \quad (1.12)$$

Au final, il ne reste donc que deux constantes élastiques : K_S (uniquement fonction de K_1) qui décrit les déformations en éventail du champ \vec{c} et K_B (fonction de K_2 et K_3) qui décrit ses déformations de flexion. Dans la suite nous poserons :

$$K = \frac{K_S + K_B}{2} \quad (1.13)$$

qui donne la constante élastique moyenne du milieu et nous introduirons le facteur :

$$\epsilon = \frac{K_B - K_S}{K_B + K_S} \quad (1.14)$$

qui décrit l'anisotropie élastique du milieu. Avec ces notations, l'énergie se décompose en deux parties :

$$f[\vec{c}] = f^i[\vec{c}] + f^a[\vec{c}] \quad (1.15)$$

La première partie "isotrope" s'écrit simplement en fonction de ϕ (qui donne ici l'orientation moyenne des molécules dans l'épaisseur du film) sous la forme :

$$f^i[\phi] = \frac{1}{2}K (\vec{\nabla} \phi)^2 \quad (1.16)$$

La seconde, proportionnelle à ϵ , correspond aux termes anisotropes. Son expression est plus compliquée et sera donnée plus tard dans ce manuscrit.

Cas des couches de Langmuir

Dans le smectique C^* , l'énergie doit être invariante dans la transformation $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$ ou dans la transformation $(\vec{k}, \vec{c}) \rightarrow (-\vec{k}, -\vec{c})$, ce qui revient au même. C'est bien le cas dans l'expression précédente (1.10).

Dans une monocouche de Langmuir, cette symétrie est brisée puisque les molécules ont leur extrémité hydrophile au contact de l'eau. Rien n'interdit donc la présence d'un terme de la forme $K_{SB} \vec{\nabla} \cdot \vec{c} \{ (\vec{\nabla} \times \vec{c}) \cdot \vec{k} \}$ comme l'ont montré Langer et Sethna [38]. Dans ce cas, la positivité de l'énergie volumique implique que $K_{SB} < 4K_S K_B$. En toute rigueur, nous pourrions aussi avoir un terme en $\vec{\nabla} \cdot \vec{c}$ (en plus d'un terme en $\vec{\nabla} \cdot (\vec{c} \times \vec{k})$) qui serait aussi autorisé dans un film libre de smectique C^*) dans l'expression (1.10) de l'énergie libre.

Dans la suite nous négligerons tous les termes en divergence, aussi bien dans les couches de Langmuir que dans les films libres de smectique C^* , car ils n'interviennent pas dans l'équation d'équilibre des couples en volume. De plus nous fixerons toujours l'orientation des molécules sur les bords du film dans nos calculs, conformément aux observations expérimentales, ce qui permettra d'ignorer les termes élastiques de surface. Quant au terme en K_{SB} nous le prendrons égal à 0 dans l'étude des couches de Langmuir où nous supposons également que $K_S = K_B$. Ces approximations seront justifiées *a posteriori* dans la mesure où elles permettent d'expliquer quantitativement l'ensemble des observations dans les couches de Langmuir.

1.3.1.2 Couple élastique

Pour calculer le couple élastique qui agit sur le directeur \vec{c} , nous calculons la variation δF de l'énergie élastique du système au cours d'une rotation locale du directeur d'un angle $\delta\phi$. En écrivant que $\delta F = \iint \delta f \, dS$ avec

$$\begin{aligned} \delta f &= \frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \delta \phi_{,j} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \delta \phi \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \delta \phi \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \right) \delta \phi + \frac{\partial f}{\partial \phi} \delta \phi \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \delta \phi \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \right) \right) \delta \phi \end{aligned}$$

Nous trouvons, après intégration par parties :

$$\delta F = \int \frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \nu_j \delta \phi \, dl + \iint \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \right) \right) \delta \phi \, dS \quad (1.17)$$

où $\vec{\nu}$ est le vecteur unitaire perpendiculaire au bord du film et dirigé vers l'extérieur du film. D'après le premier principe de la thermodynamique, cette variation d'énergie libre est égale au travail des couples extérieurs, volumique et surfacique, qui agissent sur le directeur lorsqu'il tourne de $\delta\phi$. En écrivant δF sous la forme :

$$\delta F = \iint -\Gamma \delta \phi \, dS + \int -\Gamma^S \delta \phi \, dl \quad (1.18)$$

avec

$$\Gamma = -\frac{\partial f}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \right) \quad (1.19)$$

et

$$\Gamma^S = -\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \nu_j \quad (1.20)$$

on en déduit que nous devons avoir à l'équilibre $\Gamma + \Gamma_{\text{ext}} = 0$ et $\Gamma^S + \Gamma_{\text{ext}}^S = 0$, en notant Γ_{ext} le couple extérieur qui agit sur le directeur en volume (en pratique un couple électrique ou magnétique) et Γ_{ext}^S le couple extérieur qui agit sur le directeur en surface (en pratique un couple d'ancrage). Ces deux équations traduisent l'équilibre des couples en

volume et en surface. Elles permettent d'interpréter Γ et Γ^S comme les couples volumique et surfacique qu'exercent le milieu sur son propre directeur. Notons juste ici que le couple Γ est homogène à un couple par unité de surface et le couple Γ^S homogène à un couple par unité de longueur puisque l'énergie a été intégrée sur l'épaisseur du film.

Soulignons encore que dans le cas isotrope ($\epsilon = 0$) les couples Γ et Γ^S prennent les formes simples :

$$\Gamma = K\nabla^2\phi \quad (1.21)$$

$$\Gamma^S = -K \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\nu_x + \frac{\partial\phi}{\partial y}\nu_y \right) \quad (1.22)$$

1.3.1.3 Tenseur des contraintes élastiques

En plus d'un couple élastique, les déformations du champ de \vec{c} -directeur génèrent aussi des contraintes élastiques dans le milieu. Le tenseur associé σ^E se calcule en cherchant de combien varie l'énergie élastique du milieu lors d'un déplacement élémentaire $\delta u_i = x'_i - x_i$ d'une particule fluide du cristal liquide d'une position x_i à une position voisine x'_i . D'après le premier principe de la thermodynamique, nous avons $\delta f = \sigma_{ij}^E \delta u_{i,j}$. En supposant que l'orientation du directeur reste localement inchangée lors de ce déplacement, cette variation d'énergie vaut :

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \delta \phi_{,j} \quad (1.23)$$

Reste à exprimer $\delta \phi_{,j}$ en fonction du déplacement $\delta u_i = x'_i - x_i$ réalisé :

$$\begin{aligned} \delta \phi_{,j} &= \frac{\partial \phi}{\partial x'_j} - \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \\ &= \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial x'_j} - \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \\ &= \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \left(\delta_{i,j} - \frac{\partial \delta u_i}{\partial x'_j} \right) - \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \\ &= - \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j} \end{aligned}$$

Par identification nous obtenons finalement :

$$\sigma_{ij}^E = - \frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (1.24)$$

ce qui donne en élasticité isotrope :

$$\sigma_{xx}^E = -K \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \quad (1.25)$$

$$\sigma_{yy}^E = -K \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \quad (1.26)$$

$$\sigma_{xy}^E = \sigma_{yx}^E = -K \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (1.27)$$

Dans la suite, nous aurons également besoin de la composante $\sigma_{\theta r}$ de ce tenseur dans les coordonnées cylindriques :

$$\sigma_{\theta r}^E = -\frac{K}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \quad (1.28)$$

1.3.2 Termes électriques

À la différence de la phase smectique C (achirale) qui ne possède pas de polarisation spontanée pour des raisons de symétrie évidentes (voir la Figure 1.6), la phase smectique C* et les monocouches de Langmuir chirales possèdent une polarisation spontanée. Ce sont des phases ferroélectriques. Cette polarisation provient de la brisure de la symétrie miroir par rapport au plan σ due à la chiralité des molécules. À cause de cette brisure, la polarisation spontanée n'est plus nécessairement dans ce plan. Elle doit par contre satisfaire aux autres symétries, ce qui nous amène à distinguer le cas des films libres de smectique C* de celui des couches de Langmuir.

Cas des films libres de smectique C*

Dans la phase volumique d'un smectique C*, il existe un axe de symétrie C_2 perpendiculaire aux molécules (comme en smectique C). La polarisation devant être invariante par rotation de 180° autour de cet axe, elle est donc nécessairement dirigée le long de cet axe. Dans un film libre de smectique C* les deux milieux de part et d'autre du film sont identiques. Cette symétrie n'est donc pas brisée. Il en résulte que, dans les films, la polarisation spontanée est dans le plan du film et perpendiculaire au \vec{c} -directeur ce qui

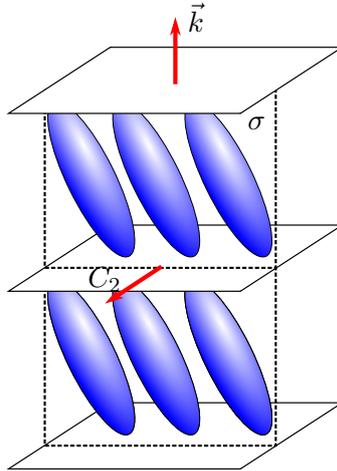


FIGURE 1.6 – Éléments de symétrie de la phase smectique C. Une symétrie miroir par rapport à σ (plan contenant les molécules) et une rotation de 180° autour de l'axe C_2 perpendiculaire à ce plan laissent la phase inchangée. Il en résulte que la polarisation spontanée doit être nulle puisqu'elle doit être dans le plan σ et invariante par rotation de π dans ce plan.

permet d'écrire :

$$\vec{P} = P \vec{c} \times \vec{k} \quad (1.29)$$

Il en résulte une contribution électrique à l'énergie libre volumique d'expression

$$\mathcal{F}^e = -\vec{P} \cdot \vec{E} \quad (1.30)$$

Dans cette expression, \vec{E} désigne la composante du champ électrique dans le plan du film. Notons que nous avons omis d'écrire la composante diélectrique dans l'énergie libre, négligeable dans nos systèmes où la polarisation spontanée est très grande. En intégrant dans l'épaisseur l'expression précédente, nous obtenons l'expression de l'énergie libre électrique par unité de surface du film :

$$f^e[\phi] = P_s E \sin(\Phi_E - \phi) \quad (1.31)$$

Dans cette équation, Φ_E repère la direction du champ électrique par rapport à l'axe x et $P_s = HP$ désigne la polarisation par unité de surface du film. Cette énergie est minimale lorsque la polarisation est alignée avec le champ. Dans ce cas, les molécules font un angle de $\pi/2$ avec le champ.

À partir de cette énergie d'interaction, le couple appliqué aux molécules lorsqu'elles ne sont pas alignées avec le champ peut être calculé. Par un calcul similaire à celui du couple élastique nous obtenons :

$$\Gamma^e = P_s E \cos(\Phi_E - \phi) \quad (1.32)$$

Cas des couches de Langmuir

Dans une couche de Langmuir, les molécules sont accrochées à la surface de l'eau du côté hydrophile de la molécule. Les molécules sont pratiquement toutes dans le même sens à l'échelle moléculaire et le système n'est plus invariant par rotation autour de C_2 . Aucune hypothèse ne peut donc être faite sur l'orientation de la polarisation spontanée par rapport à celle de l'axe de la molécule.

Contrairement au cas des films libres, la polarisation a donc maintenant deux composantes : une composante normale à la surface et une composante tangentielle dans le plan de la monocouche. Ne connaissant *a priori* pas la direction de la composante tangentielle par rapport à l'orientation du \vec{c} -directeur, nous choisirons de prendre pour angle ϕ , l'angle que fait la composante tangentielle de la polarisation avec l'axe x . Avec ce choix, l'énergie d'interaction avec le champ s'écrit :

$$f^e[\phi] = -P_s E \cos(\Phi_E - \phi) \quad (1.33)$$

et le couple associé vaut :

$$\Gamma^e = P_s E \sin(\Phi_E - \phi) \quad (1.34)$$

où $P_s = HP_{\perp}$ est la polarisation dans le plan de la monocouche par unité de surface. Cette énergie est bien entendu minimale lorsque la composante tangentielle de la polarisation est alignée avec le champ : $\phi = \Phi_E$.

Notons qu'avec ce choix d'angle ϕ , les formules permettant de calculer le couple et la contrainte élastique restent inchangées uniquement à condition de travailler en élasticité isotrope. Cela se voit immédiatement à partir des équations (1.21) et (1.25)-(1.28) où changer ϕ en $\phi + \text{constante}$ ne change rien. Nous ferons cette hypothèse dans notre analyse des couches de Langmuir, ce qui nous permettra de travailler avec cette définition de ϕ .

1.3.3 Termes de surface

Techniquement, il faudrait aussi rajouter l'énergie d'ancrage des molécules sur le bord des films. Dans les monocouches de Langmuir, les domaines où la phase cristal liquide est observée sont souvent bordés par des restes de phase isotrope ou des impuretés. À ce niveau, l'orientation des molécules est contrainte et toute rotation est bloquée. De même, dans un film libre de smectique C^* , les molécules ne peuvent pas tourner librement au niveau du ménisque qui raccorde le film à son support. Dans ces deux systèmes, la direction des molécules est donc fixée de manière quasi rigide aux bords. Pour cette raison, nous supposons dans tous nos calculs que l'angle ϕ est fixé sur le bord des domaines, ce qui correspond mathématiquement à des conditions aux limites de type Dirichlet pour la variable ϕ .

1.4 Équations constitutives hors équilibre

Dans la section précédente, nous avons donné les expressions du couple et de la contrainte élastiques qui permettent de calculer l'état d'équilibre du système lorsqu'il est déformé par des contraintes extérieures. Dans ce cas, le champ ϕ est obtenu en résolvant l'équation d'équilibre des couples $\vec{\Gamma} + \vec{\Gamma}^e = 0$ et la pression dans le film est donnée par l'équation de Cauchy $\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^E = \vec{\nabla} P$.

Nous souhaitons maintenant nous intéresser à l'évolution des films lorsqu'une perturbation extérieure les écarte de l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas le champ du \vec{c} -directeur évolue au cours du temps et des écoulements peuvent apparaître. Dans la suite nous prendrons la vitesse sous la forme $\vec{v} = u \vec{e}_x + v \vec{e}_y$.

1.4.1 Termes visqueux

1.4.1.1 Tenseur des contraintes visqueuses

Dans un fluide isotrope, des gradients de vitesse locaux entraînent de la dissipation dans le système. Le tenseur des contraintes $\underline{\sigma}^V$ est donc fonction des gradients de vitesse $\partial v_i / \partial x_j$. Dans les cristaux liquides, la rotation sur place des molécules à $\vec{v} = \vec{0}$ est également source de dissipation. Dans notre cas, le tenseur des contraintes est donc à la fois fonction des gradients de vitesse mais aussi du taux de rotation des molécules. Dans un

film de smectique C^* , la forme la plus générale de ce tenseur est [39]

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^V = & \mu_0 A_{ij} \\ & + \mu_3 (c_k A_{kl} c_l) c_i c_j \\ & + \lambda_2 (c_i C_j + c_j C_i) + \lambda_5 (c_i C_j - c_j C_i) \\ & + \mu_4 (c_i c_k A_{kj} + c_j c_k A_{ki}) + \lambda_2 (c_i c_k A_{kj} - c_j c_k A_{ki})\end{aligned}\quad (1.35)$$

que nous pouvons récrire sous une forme analogue à celle des nématiques :

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^V = & \alpha_4 A_{ij} \\ & + \alpha_1 (c_k A_{kl} c_l) c_i c_j \\ & + \alpha_2 c_j C_i + \alpha_3 c_i C_j \\ & + \alpha_5 c_j c_k A_{ki} + \alpha_6 c_i c_k A_{kj}\end{aligned}\quad (1.36)$$

en posant :

$$\alpha_1 = \mu_3 \quad (1.37)$$

$$\alpha_2 = \lambda_2 - \lambda_5 \quad (1.38)$$

$$\alpha_3 = \lambda_2 + \lambda_5 \quad (1.39)$$

$$\alpha_4 = \mu_0 \quad (1.40)$$

$$\alpha_5 = \mu_4 - \lambda_2 \quad (1.41)$$

$$\alpha_6 = \mu_4 + \lambda_2 \quad (1.42)$$

Dans ces expressions, A_{ij} représente la partie symétrique du tenseur des gradients de vitesse :

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.43)$$

et \vec{C} donne la vitesse de rotation du directeur par rapport au fluide :

$$\vec{C} = \frac{D\vec{c}}{Dt} - \vec{\Omega} \times \vec{c} \quad (1.44)$$

Ici, D/Dt désigne la dérivée particulière par rapport au temps et $\vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{v}$ est le vecteur rotation locale de composantes Ω_k telles que $\Omega_{ij} = -\epsilon_{ijk} \Omega_k$ où Ω_{ij} est la partie anti-symétrique du tenseur des gradients de vitesse :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.45)$$

Dans la suite, nous intégrerons ces équations dans l'épaisseur du film de sorte que toutes nos coefficients de viscosité α_i seront proportionnels à l'épaisseur du film H ($\alpha_i \equiv \alpha_i H$). Cette expression montre qu'il y a, comme dans les nématiques, six coefficients de viscosité, le coefficient α_4 correspondant à la viscosité ordinaire. L'application des relations d'Onsager montre néanmoins qu'elles ne sont pas toutes indépendantes et doivent satisfaire, comme dans les nématiques, à la relation de Parodi [40] :

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 \quad (1.46)$$

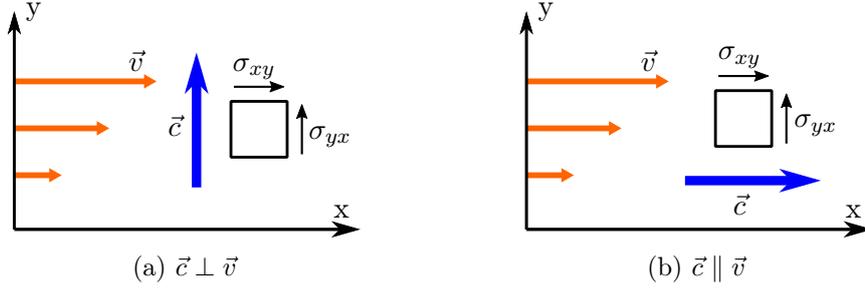


FIGURE 1.7 – Écoulement de Couette dans deux géométries différentes. Dans un cristal liquide, les composantes du tenseur $\underline{\sigma}$ dépendent de l'orientation du \vec{c} -directeur par rapport à la vitesse et au gradient de vitesse.

Soulignons encore que, par construction, la contrainte visqueuse s'annule pour une rotation solide, puisque dans ce cas $A_{ij} = 0$ et $\vec{C} = 0$. Notons aussi que ce tenseur est bien invariant par la transformation $(\vec{k}, \vec{c}) \rightarrow (-\vec{k}, -\vec{c})$.

L'expression du tenseur $\underline{\sigma}^V$ développée en fonction de ϕ sera donnée dans le chapitre 4. En coordonnées cylindriques (r, θ) nous aurons bientôt besoin de la composante $\sigma_{\theta r}$. En supposant que \vec{v} soit invariant par rapport à la coordonnée θ , cette composante s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_{\theta r}^V = & \left(\frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{2} \cos^2(\theta - \phi) + \frac{\alpha_6}{2} \sin^2(\theta - \phi) + \frac{\alpha_1}{4} \sin^2(2(\theta - \phi)) \right) \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \\ & + (\alpha_2 \cos^2(\theta - \phi) - \alpha_3 \sin^2(\theta - \phi)) \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

Pour mieux comprendre le rôle de chacune des viscosités, regardons maintenant la forme de ce tenseur dans un écoulement de type Couette (voir Figure 1.7). Dans cette géométrie, la viscosité mesurée est donnée par le rapport de la contrainte de cisaillement sur le gradient de vitesse :

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\frac{\partial u}{\partial y}} \quad (1.48)$$

Dans un cristal liquide, le tenseur des contraintes dépend de l'orientation des molécules par rapport à la vitesse et au gradient de vitesse.

Dans la géométrie de la Figure 1.7a, qui correspond au cas où le \vec{c} -directeur est perpendiculaire à \vec{v} et parallèle à $\vec{\nabla}u$, nous calculons :

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{2} (\alpha_4 - \alpha_2 + \alpha_5) \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.49)$$

$$\sigma_{yx} = \frac{1}{2} (\alpha_4 - \alpha_3 + \alpha_6) \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.50)$$

La viscosité mesurée vaut donc ici :

$$\eta_c = \frac{1}{2} (\alpha_4 - \alpha_2 + \alpha_5) \quad (1.51)$$

En se plaçant maintenant dans le cas où le \vec{c} -directeur est parallèle à \vec{v} et perpendiculaire à $\vec{\nabla}u$ (voir Figure 1.7b), le tenseur des contraintes devient :

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_3 + \alpha_6) \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.52)$$

$$\sigma_{yx} = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_2 + \alpha_5) \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.53)$$

et la viscosité mesurée vaut :

$$\eta_b = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_3 + \alpha_6) \quad (1.54)$$

Les viscosités mesurées dans ces deux configurations sont donc différentes puisqu'à la contribution isotrope $\alpha_4/2$ s'ajoute une contribution dépendante de l'orientation des molécules. Nous remarquerons aussi que α_3 et α_6 interviennent sous cisaillement parallèle au \vec{c} -directeur tandis que α_2 et α_5 interviennent sous cisaillement perpendiculaire au \vec{c} -directeur.

Nous reviendrons dans la suite sur ce tenseur et sur ses différentes composantes lorsque nous essaierons de calculer numériquement les écoulements à l'intérieur des films libres de smectique C*.

1.4.1.2 Couples visqueux

Dans un liquide isotrope, aucun couple ne résulte du tenseur des contraintes visqueuses puisque ce dernier est symétrique. Dans un cristal liquide, il en va différemment puisque ce tenseur n'est pas symétrique. Cela se voit dans le calcul précédent qui montre que $\sigma_{xy} \neq \sigma_{yx}$. L'écoulement exerce donc un couple sur la particule de fluide et sur le \vec{c} -directeur. Dans les géométries simples présentées ci-dessus, nous avons d'ailleurs :

$$\text{Pour } \vec{c} \perp \vec{v} \text{ (Figure 1.7a) : } \quad \Gamma^V = \sigma_{yx} - \sigma_{xy} = \alpha_2 \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.55)$$

$$\text{Pour } \vec{c} \parallel \vec{v} \text{ (Figure 1.7b) : } \quad \Gamma^V = \sigma_{yx} - \sigma_{xy} = -\alpha_3 \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.56)$$

En regardant de plus près la Figure 1.7a, nous pouvons nous attendre intuitivement à ce que $\Gamma < 0$ dans cette géométrie, ce qui impliquerait $\alpha_2 < 0$. La mesure des viscosités nous donne raison, car α_2 est toujours trouvé négatif expérimentalement. Concernant la géométrie où $\vec{c} \parallel \vec{v}$ (Figure 1.7b), les choses sont moins évidentes. Si α_3 est souvent positif dans les nématiques, il change parfois de signe expérimentalement, notamment au voisinage de la transition nématique-smectique A⁶.

Nous souhaitons maintenant obtenir une expression générale de ce couple. L'application du théorème du moment cinétique à un volume quelconque de fluide permet de montrer que le couple visqueux associé à la partie antisymétrique du tenseur des contraintes

6. Dans ce cas, la formation de groupes cybotactiques allongés dans la direction perpendiculaire au directeur est responsable de ce changement de signe. Il est peu probable que ce type d'organisation puisse apparaître dans une couche de smectique C où α_3 est vraisemblablement positif.

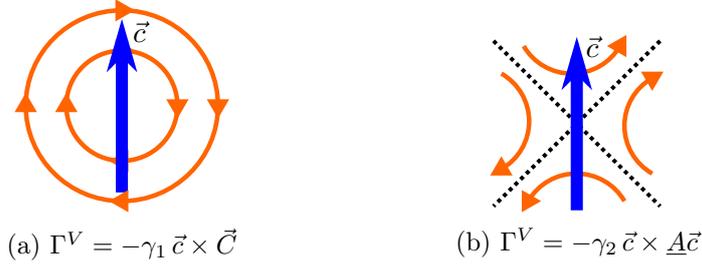


FIGURE 1.8 – Couples visqueux intervenant dans un écoulement rotationnel et irrotationnel.

visqueuses est donné par l'expression $\Gamma_i^V = -\epsilon_{ijk}\sigma^V$. En utilisant l'équation (1.36), nous calculons [41] :

$$\vec{\Gamma}^V = -\gamma_1 \vec{c} \times \vec{C} - \gamma_2 \vec{c} \times \underline{A}\vec{c} \quad (1.57)$$

En fonction de ϕ , nous trouvons en coordonnées cartésiennes :

$$\Gamma_z^V = -\gamma_1 \left(\frac{D\phi}{Dt} + \frac{1}{2} (u_{,y} - v_{,x}) \right) - \frac{\gamma_2}{2} (\cos(2\phi) (u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi) (v_{,y} - u_{,x})) \quad (1.58)$$

et en coordonnées cylindriques (r, θ, z) :

$$\Gamma_z^V = -\gamma_1 \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \right) - \frac{\gamma_2}{2} \cos(2(\theta - \phi)) \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \quad (1.59)$$

avec :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \alpha_3 - \alpha_2 \\ \gamma_2 &= \alpha_3 + \alpha_2 = \alpha_6 - \alpha_5 \end{aligned}$$

où nous avons encore supposé que \vec{v} était invariant par rapport à la coordonnée θ .

D'un point de vue physique, le premier terme en γ_1 est sensible à la composante rotationnelle du champ de vitesse représentée sur la Figure 1.8a. Il disparaît lorsque $\vec{C} = \vec{0}$, à savoir quand le directeur tourne à la même vitesse que le liquide. Notons qu'en l'absence d'écoulement, nous avons simplement :

$$\Gamma^V = -\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (1.60)$$

Le second terme est, quant à lui, sensible à la composante irrotationnelle de l'écoulement représentée sur la Figure 1.8b. Dans cet écoulement, le couple s'annule pour certaines orientations du \vec{c} -directeur, lorsque ce dernier est aligné avec les asymptotes des hyperboles formées par les lignes de courant (représentées en pointillés sur la Figure 1.8b).

1.4.2 Termes de Leslie

Dans cette section, nous nous intéressons aux termes supplémentaires qui interviennent dans la théorie de Leslie quand le film est traversé par un flux de particules.

1.4.2.1 Retour sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles

Jusqu'à maintenant, nous avons supposé que les films étaient homogènes aussi bien en température que chimiquement. Nous allons maintenant nous intéresser à leur comportement lorsqu'ils sont traversés par un flux de diffusion de molécules étrangères (dans nos expériences, des molécules d'eau ou d'alcool). Dans ce cas apparaissent de nouveaux phénomènes décrits pour la première fois par Leslie dans son article séminal de 1968 [4]. Dans cet article, Leslie considérait le cas d'un flux thermique, mais de Gennes a fait remarquer qu'un flux de particules pouvait produire des effets semblables [21]. Pour cette raison, nous parlerons d'effets Leslie chimio-mécaniques par analogie avec les effets Leslie thermo-mécaniques.

Mais avant de rentrer dans le vif du sujet, prenons un peu de distance pour contempler une des lois fondamentales de la physique qu'est le second principe. Ce dernier énonce que toute transformation d'un système fermé s'effectue avec une augmentation de l'entropie. La compréhension du second principe dépend fortement de notre vision de l'entropie. En voyant l'entropie comme une mesure du désordre, le second principe acquiert un caractère terrifiant : tout système tend vers le désordre et l'univers entier évolue vers le chaos ! En considérant maintenant l'entropie comme une mesure de l'homogénéité d'un système, les conséquences du second principe semblent beaucoup moins catastrophiques. Elles peuvent même apparaître ennuyeuses aux yeux de certains : toute inhomogénéité, toute excentricité d'un système est vouée à disparaître avec le temps. Une distribution de température non-homogène dans un système résultera en un flux de chaleur qui viendra atténuer ces variations (loi de Fourier) :

$$\vec{J}_T = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (1.61)$$

Une différence de potentiel électrique entraînera un courant dans un circuit (loi d'Ohm) :

$$I = \frac{1}{R} \Delta U \quad (1.62)$$

Un gradient de concentration dans un milieu provoquera un flux de particules (loi de Fick) :

$$\vec{J}_P = -D \vec{\nabla} c \quad (1.63)$$

La physique n'aime donc pas les inhomogénéités et présente de nombreuses lois de transport qui tendent à les faire disparaître. Ces lois s'écrivent généralement sous la forme :

$$\vec{J} = -\gamma \vec{F} = -\gamma \vec{\nabla} X \quad (1.64)$$

avec J le flux, F la force du gradient, X la quantité transportée et γ le coefficient de transport associé.

Si la plupart de ces lois ont été découvertes de manière expérimentale dans le passé, il est possible de les retrouver à partir de la thermodynamique des processus irréversibles. Cette théorie prédit de plus l'existence d'effets croisés dans lesquels les différents phénomènes de transport interfèrent les uns avec les autres. Deux exemples d'effets croisés bien connus sont les effets Seebeck et Peltier. Dans l'effet Seebeck, un gradient de température peut induire une différence de potentiel électrique. L'effet Peltier correspond à

l'observation inverse qu'un courant électrique peut induire un flux de chaleur. Il n'est pas nécessaire d'énumérer les multiples applications pratiques de ces deux effets.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à deux effets croisés observés dans des cristaux liquide chiraux soumis à un flux de particules \vec{J} . Nous les nommerons effets Leslie chimiques, par analogie avec les effets thermiques que Leslie décrit dans son article de base de 1968. Comme nous venons de le mentionner, ces effets peuvent être décrits par la thermodynamique des processus irréversibles dont le point de départ est la production irréversible d'entropie $T \overset{\circ}{s}$. Dans notre cas, elle prend la forme générale :

$$T \overset{\circ}{s} = \underline{\sigma}_{\text{he}}^s : \underline{A} - \vec{\Gamma}_{\text{he}} \cdot \vec{\omega} - \vec{J} \cdot \vec{G} \quad (1.65)$$

où l'indice "he" indique qu'il s'agit de quantités hors équilibre tandis que l'exposant "s" indique qu'il s'agit de la partie symétrique du tenseur. La notation $\underline{M} : \underline{N} = M_{ij}N_{ij}$ représente la contraction des deux tenseurs \underline{M} et \underline{N} . Dans cette expression, \vec{G} représente le gradient de potentiel chimique des particules qui diffusent au travers du film, $\vec{\omega} = \vec{c} \times \vec{C}$ est le vecteur taux de rotation du \vec{c} -directeur par rapport au fluide et \underline{A} est le tenseur des taux de déformation, deux quantités qui s'annulent par construction pour une rotation solide. Les quantités conjuguées sont, respectivement, le flux de particules \vec{J} , la partie hors d'équilibre $\vec{\Gamma}^{\text{he}}$ du couple volumique qui agit sur le \vec{c} -directeur et la partie symétrique $\underline{\sigma}_{\text{he}}^s$ de la partie hors d'équilibre du tenseur des contraintes.

Le principe de la méthode pour obtenir les lois de comportement dynamique du matériau consiste dans un premier temps à choisir des forces avec leurs flux associés et à écrire les relations linéaires les plus générales entre les forces et les flux. Ces lois doivent cependant rester compatibles avec les symétries de la phase et respecter les relations d'Onsager (lesquelles dérivent de la réversibilité dans le temps des équations microscopiques).

Dans la Figure 1.9, les forces choisies sont $(\underline{A}, \vec{G}, \vec{\omega})$ et les flux associés sont $(\underline{\sigma}_{\text{he}}^s, -\vec{J}, -\vec{\Gamma}^{\text{he}})$. Il en résulte trois effets directs décrits par les flèches bleues. Décrivons-les successivement.

Le premier effet direct (flèche bleue à gauche) correspond à la relation entre $\underline{\sigma}_{\text{he}}^s$ et \underline{A} . Il décrit le comportement visqueux du milieu sous écoulement. C'est une généralisation de la loi de viscosité de Newton applicable aux fluides newtoniens. Sans refaire ici la démonstration, nous voyons ici que le tenseur $\underline{\sigma}_{\text{he}}^s$ s'identifie avec la partie symétrique du tenseur visqueux $\underline{\sigma}^V$ donné dans la section précédente. Les coefficients de transport impliqués sont donc ici les coefficients de viscosité α_1, α_4 et les combinaisons $(\alpha_2 + \alpha_3)/2$ et $(\alpha_5 + \alpha_6)/2$.

Le deuxième effet direct (flèche bleue du milieu) correspond à la loi de transport entre le flux de particules \vec{J} et la différence de concentration en particules de part et d'autre du film. Cette loi décrit donc le passage naturel des particules à travers le film :

$$\vec{J} = -D_\mu \vec{G} \quad (1.66)$$

où nous avons noté D_μ le coefficient de passage. Pour les couches de Langmuir, nous analyserons nos résultats en fonction de la différence de potentiel chimique entre les deux

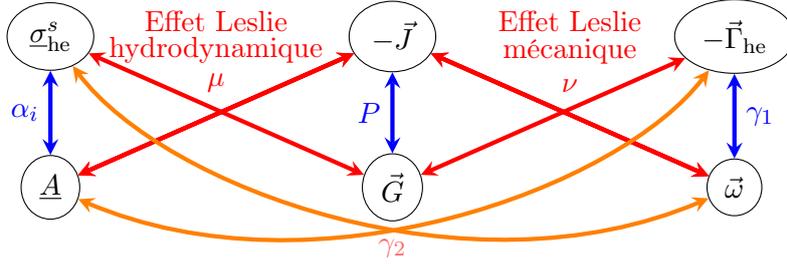


FIGURE 1.9 – Effets directs et effets croisés dans un cristal liquide chiral soumis à un flux de particules.

côtés de la monocouche $\vec{G} = \Delta\mu \vec{k}$. Dans les films libres, notre variable de contrôle sera la différence de pression partielle en vapeur $\vec{G} = \Delta P \vec{k}$. Avec ces notations, le coefficient de passage D_μ est inversement proportionnel à l'épaisseur du film de sorte que le flux de particule \vec{J} est proportionnel au gradient de concentration dans la direction transverse au film.

Le troisième effet direct (flèche bleue à droite) correspond à la relation entre le couple $\vec{\Gamma}^{\text{he}}$ exercé sur le directeur lorsque ce dernier tourne à la vitesse de rotation angulaire $\vec{\omega} = \vec{c} \times \vec{C}$. Cet effet correspond au premier terme du couple visqueux $\vec{\Gamma}^V$ donné dans la section précédente :

$$\vec{\Gamma}^{\text{he}} = -\gamma_1 \vec{\omega} \quad (1.67)$$

où γ_1 est la première viscosité rotationnelle du milieu.

Viennent ensuite les deux effets croisés décrits par les flèches oranges. Le premier entre σ_{he}^s et $\vec{\omega}$ conduit à la partie antisymétrique du tenseur des contraintes visqueuses complet $\underline{\sigma}^V$. Ce terme provenant d'un couple, il n'est pas surprenant qu'il conduise à des termes non symétriques. L'autre effet croisé entre $\vec{\Gamma}^{\text{he}}$ et \underline{A} conduit au deuxième terme en γ_2 dans l'expression de $\vec{\Gamma}^V$ à savoir $-\gamma_2 \vec{c} \times \underline{A}\vec{c}$.

Cette théorie permet de retrouver les résultats déjà établis, notamment les relations entre les viscosités rotationnelles γ_1 et γ_2 et les coefficients de viscosité α_i . Nous pouvons démontrer en plus la relation de Parodi entre les coefficients de viscosité, laquelle résulte des relations d'Onsager.

Restent les termes croisés avec le flux de particules qui sont au coeur de cette thèse. Ils sont représentés par les flèches rouges sur le diagramme de la Figure 1.9. Dans les deux paragraphes qui suivent, nous allons dériver de façon rigoureuse les équations phénoménologiques qui leur sont associées, en commençant par l'effet chimio-mécanique (à droite du diagramme).

1.4.2.2 Effet Leslie chimio-mécanique

La méthode utilisée pour dériver ces termes croisés a été proposée par Poy & Oswald en 2018 [42]. Nous allons l'appliquer ici de façon rigoureuse, en particulier pour déterminer si les lois sont les mêmes dans les films et dans les monocouches de Langmuir.

Pour cet effet croisé, les forces F et les flux J impliqués sont :

$$\begin{aligned} F^\alpha &= \vec{G} & J^\alpha &= -\vec{J} \\ F^\beta &= \vec{\omega} & J^\beta &= -\vec{\Gamma}^{\text{he}} \end{aligned}$$

Ici l'exposant α indique que la force (respectivement, le flux associé) est symétrique (respectivement, antisymétrique) dans la transformation $t \rightarrow -t$. Inversement, l'exposant β indique que la force (respectivement, le flux associé) est antisymétrique (respectivement, symétrique) dans la transformation $t \rightarrow -t$. L'effet chimio-mécanique de Leslie apparaît donc ici, avec ce choix de forces et de flux, comme un couplage réversible (donc non dissipatif) de type $\alpha\beta$. Dans ce cas, Poy et Oswald ont montré que les équations constitutives qui lient les flux J^α et J^β aux forces F^α et F^β sont données par des équations du type

$$J^\beta = \frac{\partial \mathcal{R}_r}{\partial F^\beta} \quad (1.68)$$

$$J^\alpha = -\frac{\partial \mathcal{R}_r}{\partial F^\alpha} \quad (1.69)$$

où \mathcal{R}_r est la forme bilinéaire la plus générale possible de F^α et F^β , compatible avec les symétries du milieu.

Dans notre cas nous noterons cette fonction $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ (avec l'exposant "cm" pour chimio-mécanique, le "r" en indice rappelant qu'il s'agit d'un couplage réversible). Pour constituer cette fonction de \vec{G} et $\vec{\omega}$ nous nous plaçons dans la base orthonormée $(\vec{e}, \vec{k}, \vec{e} \times \vec{k})$ et nous cherchons tous les termes possibles avec lesquels nous pouvons construire cette forme bilinéaire :

$$\vec{G} \cdot \vec{e} \quad \vec{G} \cdot \vec{k} \quad \vec{G} \cdot (\vec{e} \times \vec{k}) \quad \vec{\omega} \cdot \vec{e} \quad \vec{\omega} \cdot \vec{k} \quad \vec{\omega} \cdot (\vec{e} \times \vec{k})$$

Suivant le système considéré, les symétries à respecter pour construire $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ ne sont pas les mêmes. Dans les films libres suspendus, le système est inchangé par la transformation $(\vec{k}, \vec{e}) \rightarrow (-\vec{k}, -\vec{e})$ et cette invariance doit être retrouvée dans $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$. Pour les couches de Langmuir, la présence de la sous-phase brise cette symétrie et les restrictions à l'écriture de $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ sont *a priori* plus faibles.

Néanmoins, dans toutes nos expériences, nous pourrions supposer que la concentration de particules est homogène de part et d'autre du film. Il en résulte que le gradient \vec{G} est parallèle à \vec{k} . Le seul terme non nul qui dépend de \vec{G} est donc $\vec{G} \cdot \vec{k}$. Dans les deux systèmes également, les molécules tournent uniquement dans le plan du film ce qui veut dire que $\vec{\omega} \parallel \vec{k}$. Le seul terme non nul dépendant de $\vec{\omega}$ est donc $\vec{\omega} \cdot \vec{k}$. Avec ces restrictions, l'expression la plus générale de $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ est donc, au final, la même pour les films libres et les monocouches de Langmuir et s'écrit :

$$\mathcal{R}_r^{\text{cm}} = -\nu \left(\vec{G} \cdot \vec{k} \right) \left(\vec{\omega} \cdot \vec{k} \right) \quad (1.70)$$

où ν est un coefficient qui peut être positif ou négatif suivant l'énantiomère choisi⁷.

7. Notons que nous avons choisi de mettre un signe moins devant l'expression de $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ afin que le couple $\vec{\Gamma}^{\text{cm}}$ s'écrive $+\nu\vec{G}$ plutôt que $-\nu\vec{G}$. Cette convention est différente de celle utilisée jusqu'à présent dans le cas thermo-mécanique.

En appliquant les équations (1.68) et (1.69), nous obtenons finalement :

$$-\vec{\Gamma}^{\text{cm}} = \frac{\partial \mathcal{R}_r^{\text{cm}}}{\partial \vec{\omega}} = -\nu \vec{G} \quad (1.71)$$

$$-\vec{J}^{\text{cm}} = -\frac{\partial \mathcal{R}_r^{\text{cm}}}{\partial \vec{G}} = \nu \vec{\omega} \quad (1.72)$$

Notons encore qu'au couple $\vec{\Gamma}^{\text{cm}}$ est associé un tenseur antisymétrique de composantes $\sigma_{ij}^{\text{cm}} = -\frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\Gamma_k^{\text{cm}}$, ce qui donne après calcul :

$$\underline{\sigma}^{\text{cm}} = \frac{\nu G}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.73)$$

Ce tenseur résultant uniquement d'un couple, il ne génère aucun écoulement et sa force associée est nulle : $\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{\text{cm}} = \vec{0}$.

Les équations présentées ci-dessus décrivent donc deux effets croisés que nous pourrions qualifier de direct et inverse.

Le premier, décrit par l'équation (1.71) correspond à l'effet Leslie chimio-mécanique direct. L'application d'un gradient de concentration en particules provoque un couple sur les molécules qui les fait tourner sur place. Cet effet se comprend bien par analogie avec une éolienne : l'application d'un vent de particules fait tourner l'éolienne moléculaire.

Le second effet croisé est l'effet inverse décrit par l'équation (1.72) : la rotation des molécules provoquée par un phénomène extérieur (par exemple, un champ électrique tournant) entraîne un flux de particules à travers le film. Ce fonctionnement s'apparente à celui d'un ventilateur.

Notons que le coefficient de proportionnalité ν , que nous appellerons *coefficient de Leslie chimio-mécanique* par la suite, est le même dans les deux cas. La mesure de ce coefficient dans l'effet direct permet donc de prédire l'efficacité de l'effet inverse et réciproquement.

Remarquons finalement qu'un signe négatif est placé devant la dérivée de l'équation (1.69) et non devant celle de l'équation (1.68). Ce signe est indispensable pour tenir compte du fait que le couplage $\alpha\beta$ considéré ici est réversible⁸ comme l'ont montré Poy et Oswald [42]. Ce signe pourrait sembler bizarre, mais il est possible de comprendre son origine intuitivement en utilisant l'analogie avec les ventilateurs et les éoliennes. Pour une configuration des pales (et donc une chiralité des molécules) et un sens du vent donnés, nous nous attendons en effet à ce que la rotation se fasse toujours dans le même sens. Et ce, que la rotation soit à l'origine du vent, comme dans un ventilateur (effet chimio-mécanique inverse) pour lequel :

$$\vec{\omega} = -\frac{1}{\nu} \vec{J}^{\text{cm}} \quad (1.74)$$

8. Ce que plusieurs auteurs, comme Akopyan et Zel'dovich [43], qui ont inspiré cette méthode aux auteurs de la référence [42], ont oublié en confondant la fonction \mathcal{R}_r avec la fonction de dissipation de Rayleigh.

ou qu'elle en soit la conséquence, comme dans le cas d'une éolienne (effet chimio-mécanique direct) pour laquelle :

$$\vec{\omega} = -\frac{1}{\gamma_1} \vec{\Gamma}^V = \frac{1}{\gamma_1} \vec{\Gamma}^{\text{cm}} = -\frac{\nu}{\gamma_1} \vec{G} = -\frac{\nu}{\gamma_1 D_\mu} \vec{J} \quad (1.75)$$

Notons que nous avons utilisé ici l'équation d'équilibre des couples $\vec{\Gamma}^V + \vec{\Gamma}^{\text{cm}} = \vec{0}$, valide en l'absence de champ électrique et de distorsions élastiques. Soulignons également que notre raisonnement tient parce que γ_1 et D_μ sont des quantités toujours positives en vertu du second principe ($T \dot{s} \geq 0$).

Bien entendu, il est possible d'observer une rotation dans un sens ou dans l'autre suivant l'orientation des pales (ou la chiralité des molécules). Le coefficient ν peut donc être positif ou négatif suivant les produits. Son signe peut être facilement déterminé en regardant le sens de rotation des molécules soumises au couple $\vec{\Gamma}^{\text{cm}}$.

Dernier point important, cette discussion montre que ν est un pseudoscalaire et s'annule donc dans une phase non chirale, en l'occurrence ici la phase smectique C. Dans ce cas, la phase possède en effet une symétrie miroir par rapport au plan σ . Dans cette symétrie $\vec{\omega}$ change en $-\vec{\omega}$ mais les autres quantités dans la fonction $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ restent inchangées. Cette fonction devant rester inchangée dans cette opération, il en découle que ν est nécessairement nul dans une phase smectique C. Nous arriverions à la même conclusion en utilisant la symétrie d'inversion. Dans cette symétrie \vec{G} et \vec{k} changent de signe, mais pas $\vec{\omega} = \vec{c} \times \vec{C}$, puisque \vec{c} et \vec{C} changent tous les deux de signe, si bien que $\mathcal{R}_r^{\text{cm}}$ change de signe. D'où la conclusion que ν est nécessairement nul dans une phase smectique C qui possède cette symétrie.

1.4.2.3 Effet Leslie chimio-hydrodynamique

Ces effets correspondent aux flèches rouges à gauche du diagramme de la Figure 1.9. La méthode est la même pour obtenir les termes couplant les écoulements hydrodynamiques au flux de particules puisqu'il s'agit ici encore d'un couplage réversible $\alpha\beta$. Comme nous n'observons pas d'écoulement dans les monocouches de Langmuir, nous ferons ici uniquement ce calcul dans le cas des films libres de smectique C*.

Dans ce cas, les forces et les flux mis en jeu sont :

$$\begin{aligned} F^\alpha &= \vec{G} & J^\alpha &= -\vec{J} \\ F^\beta &= \underline{A} & J^\beta &= \underline{\sigma}_{\text{he}}^s \end{aligned}$$

Reste maintenant à trouver l'expression de la forme bilinéaire $\mathcal{R}_r^{\text{ch}}$ (avec ch pour chimio-hydrodynamique) la plus générale possible fonction de \vec{G} et \underline{A} qui respecte les symétries. Comme \underline{A} est un tenseur symétrique et que les vitesses sont uniquement dans le plan des couches, les seuls termes pertinents pour construire cette fonction sont les suivants :

$$\vec{G} \cdot \vec{c} \quad \vec{G} \cdot \vec{k} \quad \vec{G} \cdot (\vec{c} \times \vec{k}) \quad \underline{A} : \{[\vec{c} \times \vec{k}] \otimes \vec{c}\} \quad \underline{A} : [\vec{c} \otimes \vec{c}] \quad \underline{A} : \{[\vec{c} \times \vec{k}] \otimes \{\vec{c} \times \vec{k}\}\}$$

Ici, nous utilisons le produit dyadique $\vec{a} \otimes \vec{b}$ qui est un tenseur de composantes $a_i b_j$. Notons que le terme $\underline{A} : [\vec{c} \otimes \{\vec{c} \times \vec{k}\}]$ a été volontairement omis puisqu'il est égal au terme $\underline{A} : [\{\vec{c} \times \vec{k}\} \otimes \vec{c}]$. Le tenseur \underline{A} étant symétrique, la contraction $\underline{A} : \underline{B}$ ne fait en effet intervenir que la partie symétrique de \underline{B} et ces deux termes sont donc strictement identiques. Dans notre cas où $\vec{G} \parallel \vec{k}$, il s'agit d'ailleurs des seuls termes non nuls compatibles avec l'invariance $(\vec{k}, \vec{c}) \rightarrow (-\vec{k}, -\vec{c})$. Il en résulte que pour un smectique C^* , nous avons⁹ :

$$\mathcal{R}_r^{\text{ch}} = \mu \left(\vec{G} \cdot \vec{k} \right) \left(\underline{A} : [\{\vec{c} \times \vec{k}\} \otimes \vec{c}] \right) \quad (1.76)$$

qui peut se réécrire sous la forme :

$$\mathcal{R}_r^{\text{ch}} = \frac{\mu}{2} \left(\vec{G} \cdot \vec{k} \right) \left(\left(\underline{A} : [\{\vec{c} \times \vec{k}\} \otimes \vec{c}] \right) + \left(\underline{A} : [\vec{c} \otimes \{\vec{c} \times \vec{k}\}] \right) \right) \quad (1.77)$$

Dans la suite le coefficient μ sera appelé le *coefficient de Leslie chimio-hydrodynamique*. Il peut être positif ou négatif suivant l'énantiomère choisi.

Les équations constitutives associées à ces effets croisés sont obtenues en appliquant les équations (1.68) et (1.69) :

$$\underline{\sigma}^{\text{ch}} = \frac{\partial \mathcal{R}_r^{\text{ch}}}{\partial \underline{A}} = \frac{\mu G}{2} ([\vec{c} \times \vec{k}] \otimes \vec{c} + \vec{c} \otimes [\vec{c} \times \vec{k}]) \quad (1.78)$$

$$-\vec{j}^{\text{ch}} = -\frac{\partial \mathcal{R}_r^{\text{ch}}}{\partial \vec{G}} = -\mu \left(\underline{A} : [\{\vec{c} \times \vec{k}\} \otimes \vec{c}] \right) \vec{k} \quad (1.79)$$

ce qui donne en utilisant la variable ϕ donnant l'orientation du \vec{c} -directeur :

$$\underline{\sigma}^{\text{ch}} = \frac{\mu G}{2} \begin{pmatrix} \sin(2\phi) & -\cos(2\phi) \\ -\cos(2\phi) & -\sin(2\phi) \end{pmatrix} \quad (1.80)$$

Dans la base cylindrique $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{k})$ ce tenseur se réécrit sous la forme :

$$\underline{\sigma}^{\text{ch}} = \frac{\mu G}{2} \begin{pmatrix} \sin(2(\phi - \theta)) & -\cos(2(\phi - \theta)) \\ -\cos(2(\phi - \theta)) & -\sin(2(\phi - \theta)) \end{pmatrix} \quad (1.81)$$

Remarquons que pour un défaut +1 en configuration radiale dans laquelle $\phi = \theta$, les termes diagonaux sont nuls :

$$\underline{\sigma}^{\text{ch}} = -\frac{\mu G}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.82)$$

Cette formule montre que, dans cette configuration particulière, des écoulements orthoradiaux vont apparaître autour du défaut avec une intensité proportionnelle à la contrainte de cisaillement :

$$\sigma_{\theta r}^{\text{ch}} = -\frac{\mu G}{2} \quad (1.83)$$

9. Notons ici que si nous étudions cet effet pour une couche de Langmuir qui ne doit pas respecter cette invariance, nous aurions deux autres termes en $(\vec{G} \cdot \vec{k}) (\underline{A} : [\vec{c} \otimes \vec{c}])$ et en $(\vec{G} \cdot \vec{k}) (\underline{A} : [\{\vec{c} \times \vec{k}\} \otimes \{\vec{c} \times \vec{k}\}])$

Pour une configuration circulaire où $\phi = \theta + \pi/2$, la contrainte de cisaillement créée est de signe opposé :

$$\sigma_{\theta r}^{\text{ch}} = \frac{\mu G}{2} \quad (1.84)$$

Nous verrons dans le chapitre 3 que cette différence de signe est importante et bien visible dans nos expériences.

Concernant le terme inverse \vec{J}^{ch} , couplant les écoulements dans le cristal liquide au flux de particules, nous remarquons qu'il s'écrit plus simplement sous la forme :

$$\vec{J}^{\text{ch}} = \mu \vec{c} \times \underline{A} \vec{c} \quad (1.85)$$

La forme de ce terme de flux est identique à celle du terme de couple visqueux en γ_2 (voir équation (1.57)) ce qui est, somme toute, logique car ces deux termes proviennent d'un effet croisé avec le même flux \underline{A} . La forme de la fonction bilinéaire \mathcal{R}^{10} est donc la même dans les deux cas, si bien que le flux croisé obtenu en dérivant cette fonction s'écrit de la même manière.

Terminons en soulignant que μ est encore un pseudoscalaire qui doit s'annuler en phase smectique C puisque la fonction $\mathcal{R}_r^{\text{ch}}$ change de signe dans la symétrie miroir par rapport au plan σ ou dans la symétrie d'inversion (dans ce cas, \vec{c} , \vec{k} et \vec{G} changent de signe, mais pas \underline{A} (puisque $\vec{v} \rightarrow -\vec{v}$ et $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ et $z \rightarrow -z$), si bien que $\mathcal{R}_r^{\text{ch}}$ change de signe).

1.4.2.4 Conclusion sur les effets Leslie

Dans cette partie, nous avons montré qu'il existe des effets croisés qui couplent le flux de particules à la dynamique de la monocouche. Ils se manifestent sous deux formes :

1. un effet chimio-mécanique qui génère un couple faisant tourner les molécules sur place :

$$\vec{\Gamma}^{\text{cm}} = \nu \vec{G} \quad (1.86)$$

2. un effet chimio-hydrodynamique qui génère des contraintes de cisaillement responsables de l'apparition d'écoulements dans le film :

$$\underline{\sigma}^{\text{ch}} = \frac{\mu G}{2} \begin{pmatrix} \sin(2\phi) & -\cos(2\phi) \\ -\cos(2\phi) & -\sin(2\phi) \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

À ces deux effets sont associés deux effets inverses qui transforment le film en véritable pompe à particules.

1.5 Synthèse des équations

Il est maintenant temps de faire la synthèse des équations gouvernant la dynamique des films. Pour des raisons pratiques, nous allons différencier le cas des couches de Langmuir de celui des films libres.

10. Dans ce cas, toutefois, la forme bilinéaire à considérer est la fonction de dissipation de Rayleigh \mathcal{R}_d , puisqu'il s'agit d'un couplage dissipatif de type $\alpha\alpha$, et le signe $-$ dans l'équation (1.69) disparaît.

1.5.1 Équations dans les couches de Langmuir chirales

L'étude théorique des couches de Langmuir est relativement simple puisqu'il est possible de négliger les écoulements. L'effet chimio-hydrodynamique ainsi que tous les termes dépendant du champ de vitesse peuvent donc être ignorés. Nous ferons également l'approximation d'élasticité isotrope ($K_S = K_B$), ce qui simplifiera encore davantage l'analyse tout en permettant un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux.

La résolution de la dynamique de la monocouche se limite donc à la résolution de l'équation des couples dont la seule inconnue est le champ d'orientation ϕ . Rappelons que dans notre analyse des couches de Langmuir, nous avons choisi pour ϕ l'angle entre la polarisation spontanée et l'axe x . Avec ce choix, l'équation des couples en présence d'un champ électrique s'écrit sous la forme :

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K \Delta \phi + P_s E \sin(\Phi_E - \phi) + \nu G \quad (1.88)$$

Ici n'interviennent que la viscosité rotationnelle γ_1 , la constante élastique moyenne K , la polarisation spontanée P_s et le coefficient de Leslie chimio-mécanique ν . Le chapitre 2 sera consacré à la mesure précise de ces quatre constantes.

1.5.2 Équations dans les films libres

1.5.2.1 Résolution en coordonnées cartésiennes

Dans les films libres, les équations sont plus compliquées, car elles font intervenir à la fois le champ d'orientation ϕ , le champ des vitesses \vec{v} et le champ de pression P . Résoudre la dynamique du film revient donc à calculer les quatre inconnues (ϕ, u, v, P). Pour cela, nous aurons besoin de quatre équations indépendantes.

La première est celle des couples qui porte principalement sur ϕ :

$$\begin{aligned} \gamma_1 \frac{D\phi}{Dt} = & K \Delta \phi + P_s E \cos(\Phi_E - \phi) + \nu G \\ & - \frac{\gamma_1}{2} (u_{,y} - v_{,x}) - \frac{\gamma_2}{2} (\cos(2\phi) (u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi) (v_{,y} - u_{,x})) \end{aligned} \quad (1.89)$$

L'équation est ici écrite dans le cas simplifié de l'élasticité isotrope¹¹. Elle tient compte, en revanche, du couplage avec le champ de vitesse. Ce couplage se manifeste *via* la dérivée particulière $D\phi/Dt$ qui indique que les variations de ϕ sont advectées par les écoulements. Les écoulements rotationnels et irrotationnels peuvent également faire tourner le directeur par le biais des viscosités γ_1 et γ_2 .

Les seconde et troisième équations donnent les composantes u et v de la vitesse et dérivent de l'équation de Navier-Stokes généralisée, qui s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^V + \vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^E + \vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{\text{ch}} - \vec{\nabla} P = \vec{0} \quad (1.90)$$

11. Nous nous pencherons sur le rôle de l'anisotropie dans le chapitre 4, mais avec une approche différente qui ne nécessite pas le calcul explicite du couple élastique.

Dans cette équation, ce sont les termes visqueux qui couplent le champ de vitesse \vec{v} au champ ϕ . Cette équation montre qu'un écoulement va modifier le champ de directeur et que, réciproquement, une déformation du champ de directeur peut créer un écoulement, un effet nommé *backflow* dans les nématiques, mais qui existe aussi dans les films de smectique C (ou C*) comme l'ont montré plusieurs auteurs [44]. Notons que nous avons négligé le terme inertiel $\rho D\vec{v}/Dt$ dans cette équation, car le nombre de Reynolds dans nos expériences est de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} , ce qui reste petit devant 1. D'un point de vue physique, cela signifie que le champ de vitesse répond instantanément aux variations du champ du directeur. À un champ ϕ donné est donc associé un champ \vec{v} unique, indépendamment de l'histoire du système.

La quatrième équation, qui donne le champ de pression, est l'équation d'incompressibilité :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1.91)$$

Ce système d'équations est complexe à résoudre. La première raison à cela est que ces équations sont couplées : les vitesses apparaissent dans l'équation sur l'angle ϕ et l'angle apparaît dans l'équation des vitesses. Il nous faudra donc trouver une manière de les découpler ou de les résoudre l'une après l'autre par approximations successives. Une autre difficulté réside dans la présence de non-linéarités sous la forme de termes oscillants en $\cos(2\phi)$ et $\sin(2\phi)$.

Il n'est donc pas facile de prévoir de façon analytique la dynamique d'un film à partir de ces équations, sauf en faisant des approximations importantes. C'est ce que nous ferons à la fin de ce chapitre où nous calculerons quelques solutions particulières à ces équations. En revanche, l'intégralité du chapitre 4 sera consacrée à des méthodes numériques permettant de résoudre ces équations dans le cas général afin d'interpréter quantitativement les expériences du chapitre 3.

1.5.2.2 Résolution en coordonnées cylindriques

Les cadres sur lesquels nous étendons les films étant circulaires, il est parfois plus simple de travailler en coordonnées cylindriques (r, θ) plutôt que cartésiennes (x, y) . C'est notamment le cas lorsqu'on souhaite étudier analytiquement les solutions plutôt que numériquement. Les équations se simplifient de façon considérable lorsque les variables \vec{v} et P ne dépendent que de r . Pour le champ ϕ , il est relativement simple à obtenir quand il ne dépend que de r ou quand il prend la forme d'un défaut $+1$ (correspondant à $\phi(r, \theta, t) = \theta + \psi(r, t)$). Dans ce dernier cas, le système présente la symétrie de révolution autour de l'axe z . Des exemples de tels champs sont représentés sur la Figure 1.10. Nous verrons que ces hypothèses sont soutenues par les observations expérimentales.

Regardons d'abord les conséquences de ces approximations sur le champ de vitesse et l'équation d'incompressibilité. Cette dernière s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (1.92)$$

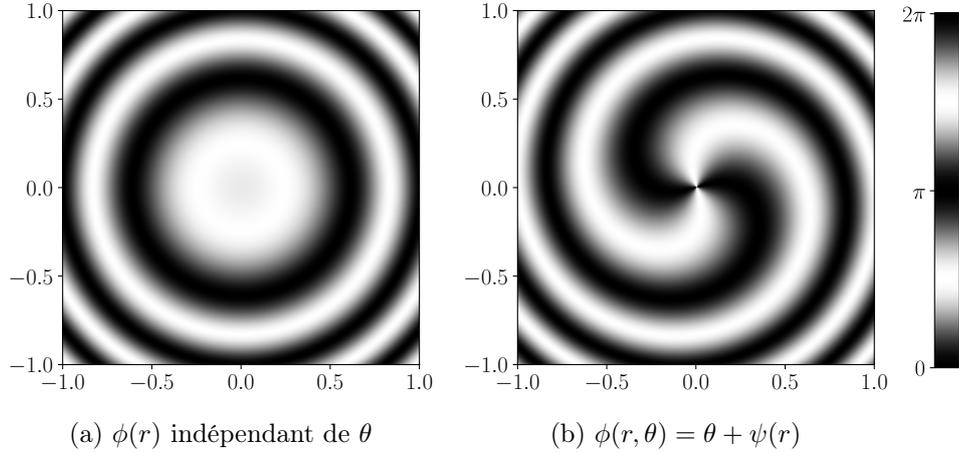


FIGURE 1.10 – Aspect entre polariseurs légèrement décroisés des deux types de champ d’orientation considérés pour résoudre notre système d’équations de manière analytique. L’intensité locale I est calculée en prenant $I = \sin^2 \phi$ (et non $I = \sin^2(2\phi)$ comme ce serait le cas entre polariseurs parfaitement croisés), ce qui suppose que les polariseurs sont légèrement décroisés. C’est la raison pour laquelle il n’y a que deux branches d’extinction (au lieu de quatre) dans le schéma (b) représentant un défaut $+1$.

ce qui donne en supposant que la vitesse est indépendante de θ :

$$\frac{\partial (rv_r)}{\partial r} = 0 \quad (1.93)$$

Il en résulte que $v_r(r, t) = C(t)/r$. Comme la vitesse normale est nulle au bord du cadre $v_r(R, t) = 0$, ce qui implique $C(t) = 0$ et donc $v_r = 0$. La vitesse a donc uniquement une composante orthoradiale ne dépendant que de r et du temps, ce qui permet d’écrire :

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = v_\theta(r, t) \vec{e}_\theta \quad (1.94)$$

Il nous reste donc maintenant à écrire deux équations pour trouver ϕ et v_θ . La première est l’équation des couples. En l’absence de champ électrique, cette équation s’écrit :

$$\begin{aligned} \gamma_1 \frac{D\phi}{Dt} = & K \Delta \phi + \nu G \\ & + \frac{\gamma_1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{\gamma_2}{2} \cos(2(\theta - \phi)) \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \end{aligned} \quad (1.95)$$

Pour seconde équation, nous pourrions utiliser l’équation de Cauchy (ou de Navier-Stokes généralisée) mais les calculs sont lourds avec cette approche. Une façon plus astucieuse de s’en sortir, qui évite de calculer le champ de pression, consiste à utiliser une forme intégrale de cette équation. Elle peut être obtenue en faisant un bilan des couples qui agissent sur un disque de rayon r centré sur l’axe z comme dans la référence [45]. Ce disque est soumis à des forces tangentielles extérieures, données par les composantes

$\sigma_{\theta r}$ des tenseurs des contraintes impliquées, mais aussi à un couple élastique de surface exercé par la partie du film à l'extérieur du disque. Ce couple peut être calculé en utilisant l'équation (1.20) en faisant bien attention de prendre pour $\vec{\nu}$ le vecteur unitaire normal au disque, mais dirigé vers l'intérieur du disque. En écrivant que la somme des moments est nulle en l'absence de champ extérieur¹² nous obtenons l'équation intégrale :

$$\int_0^{2\pi} r (\sigma_{\theta r}^V + \sigma_{\theta r}^E + \sigma_{\theta r}^{cm} + \sigma_{\theta r}^{ch}) r d\theta + \int_0^{2\pi} K \frac{\partial \phi}{\partial r} r d\theta = 0 \quad (1.96)$$

Ici, la composante $\sigma_{\theta r}$ de chacun des tenseurs est multipliée par le bras de levier r , puis intégrée sur le bord du disque, tandis que le couple de surface est directement intégré sur le bord du disque. En remplaçant les différents tenseurs par leurs expressions et en intégrant lorsque cela est possible nous obtenons l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{2} \cos^2(\theta - \phi) + \frac{\alpha_6}{2} \sin^2(\theta - \phi) + \frac{\alpha_1}{4} \sin^2(2(\theta - \phi)) \right) d\theta \\ & + \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \right) \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\alpha_2 \cos^2(\theta - \phi) - \alpha_3 \sin^2(\theta - \phi)) d\theta \\ & + \frac{\nu G}{2} - \frac{\mu G}{2} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(2(\theta - \phi)) d\theta \\ & + \frac{K}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \left(1 - \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (1.97)$$

À partir de là, il devient nécessaire de préciser avec quel type de champ ϕ nous travaillons.

S'il s'agit d'un champ indépendant de θ (comme sur la Figure 1.10a), le terme en γ_2 dans l'équation des couples est nul en moyenne sur θ et peut être négligé. Un autre point important est que le forçage chimio-hydrodynamique n'intervient pas dans ce cas. Notons finalement que $D\phi/Dt = \partial\phi/\partial t$ puisque les molécules sont advectées vers des zones de même orientation. Enfin les intégrales peuvent être calculées explicitement dans l'équation des moments. Au final, nous obtenons comme système d'équations :

$$\begin{cases} \gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K \Delta \phi + \nu G + \frac{\gamma_1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) & (1.98) \\ \bar{\beta} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) - \frac{\gamma_1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \right) + \frac{\nu G}{2} + \frac{K}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 & (1.99) \end{cases}$$

où nous avons introduit la viscosité

$$\bar{\beta} = \frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{4} + \frac{\alpha_6}{4} + \frac{\alpha_1}{8} \quad (1.100)$$

12. on néglige ici les termes inertiels

Si, par contre, nous travaillons dans une configuration avec un défaut +1 au centre (comme dans la Figure 1.10b), nous aurons $\phi(r, \theta, t) = \theta + \psi(r, t)$. Dans ce cas, l'advection par v_θ joue un rôle puisque nous avons maintenant $D\psi/Dt = \partial\phi/\partial t + v_\theta/r$. Dans l'équation des moments, les termes sinusoïdaux se calculent directement. Au final, nous obtenons le système d'équations suivant pour la variable ψ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 \frac{\partial\psi}{\partial t} = K\Delta\psi + \nu G + \frac{\bar{\gamma}_1(\psi)}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \\ \bar{\beta}(\psi) \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) - \frac{\bar{\gamma}_1(\psi)}{2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \right) + \frac{\nu G}{2} - \frac{\mu G}{2} \cos(2\psi) = 0 \end{array} \right. \quad (1.101)$$

où nous avons posé les fonctions :

$$\bar{\beta}(\psi) = \frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{2} \cos^2 \psi + \frac{\alpha_6}{2} \sin^2 \psi + \frac{\alpha_1}{4} \sin^2 (2\psi) \quad (1.103)$$

$$= \frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{4} + \frac{\alpha_6}{4} - \frac{\gamma_2}{4} \cos(2\psi) + \frac{\alpha_1}{4} (1 - \cos^2(2\psi)) \quad (1.104)$$

et

$$\bar{\gamma}_1(\psi) = 2(\alpha_3 \sin^2 \psi - \alpha_2 \cos^2 \psi) \quad (1.105)$$

$$= \gamma_1 - \gamma_2 \cos(2\psi) \quad (1.106)$$

1.5.3 Solutions simples

Nous souhaitons maintenant résoudre ces équations dans des cas simples afin de mieux comprendre comment fonctionnent ces systèmes. Deux situations doivent être considérées suivant qu'il existe ou non un défaut au centre du film. Dans ces deux cas, les comportements seront très différents, puisque nous observerons un enroulement du \vec{c} -directeur sans écoulements significatifs ou, au contraire, un écoulement sans enroulement.

1.5.3.1 Enroulement sans écoulement

La première étude que nous allons réaliser est celle de l'enroulement de la phase sous l'effet du coefficient de Leslie chimio-mécanique lorsqu'il n'y a pas de défaut au centre du film. Dans ce cas, nous supposons qu'aucun champ électrique extérieur n'est appliqué. Nous avons rencontré cette situation dans les monocouches de Langmuir et dans les films libres, à condition de pouvoir négliger l'action des écoulements. Nous voulons donc résoudre l'équation des couples :

$$\gamma_1 \frac{\partial\phi}{\partial t} = K\nabla^2\phi + \nu G \quad (1.107)$$

Cette équation a la forme d'une équation de diffusion avec un terme source. En résolvant cette équation sur un espace infini et en prenant pour condition initiale $\phi(\vec{r}, t = 0) = 0$, nous trouvons :

$$\phi(\vec{r}, t) = 2\pi ft \quad (1.108)$$

avec

$$f = \frac{\nu G}{2\pi\gamma_1} \quad (1.109)$$

Le directeur tourne partout avec une fréquence constante.

Les systèmes réels ne sont pas de taille infinie, mais possèdent des bords où l'orientation des molécules est fixée. Prenons, par exemple, un domaine circulaire de rayon R au bord duquel $\phi(r = R, t) = 0$. Nous pouvons encore résoudre l'équation (1.107) analytiquement à l'aide de fonctions de Bessel, mais la solution est un peu compliquée. Pour cette raison, il est plus simple de résoudre numériquement cette équation par éléments finis. Les détails techniques sur ces simulations seront donnés dans le chapitre 4, et nous nous contenterons ici de présenter la solution.

Les variations de ϕ avec le temps sont montrées sur la Figure 1.11a et des profils spatiaux de l'angle ϕ à différents temps sont présentés sur la Figure 1.11b. Ce calcul montre qu'en partant d'un état uniforme, une augmentation linéaire de ϕ est toujours observée au début. En revanche, la rotation ralentit dès que les inhomogénéités d'orientation entre le centre du motif et les bords se font sentir. Finalement, un état d'équilibre où le directeur s'arrête de tourner est atteint. Le couple élastique compense alors parfaitement la force motrice de Leslie et nous avons :

$$0 = K\nabla^2\phi + \nu G \quad (1.110)$$

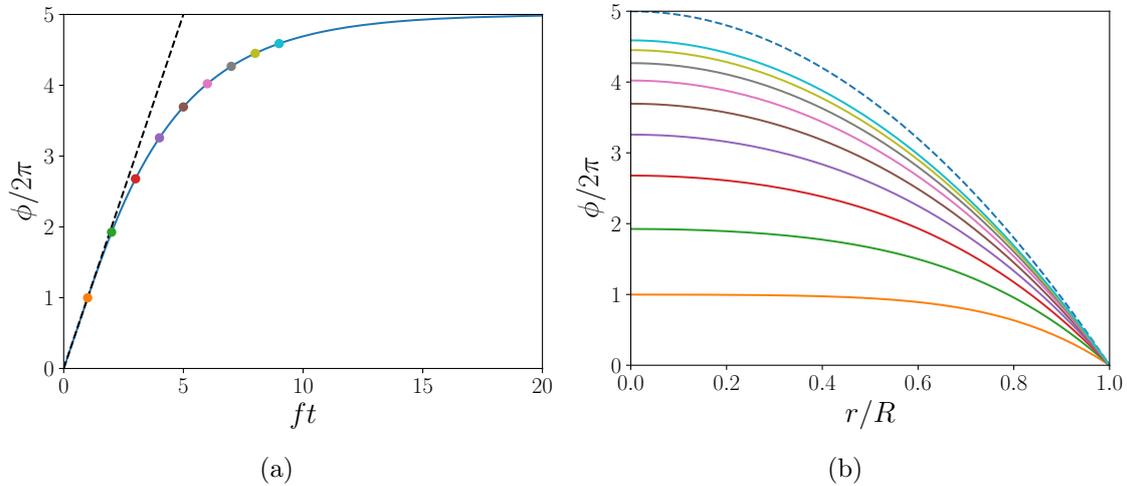


FIGURE 1.11 – Solution de l'équation (1.107) pour un enroulement final de $n = 5$ tours. (a) Enroulement au centre en fonction du temps. Les temps sont adimensionnés en utilisant la fréquence naturelle de rotation de l'effet Leslie donnée par l'équation (1.109). En l'absence d'effets élastiques, nous aurions le comportement linéaire décrit par la courbe en tirets et nous trouverions $\phi = 5 \times 2\pi$ lorsque $ft = 5$. (b) Profils radiaux de ϕ pour différents temps allant de $ft = 1$ à $ft = 9$. Chaque courbe en couleur correspond à un point de la même couleur dans (a). La courbe en tirets correspond à l'équilibre obtenu aux temps longs. Elle est donnée par équation (1.111).

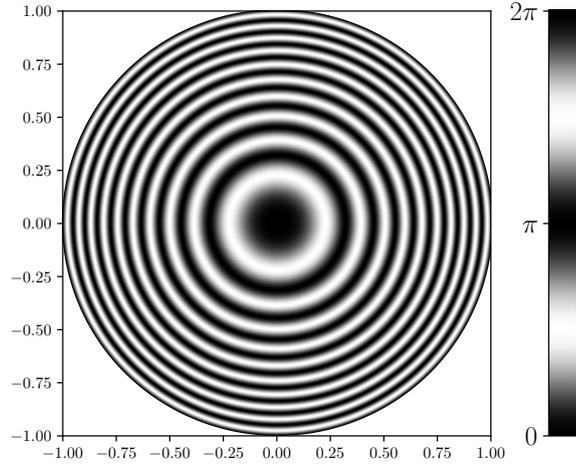


FIGURE 1.12 – Motif en forme de cible observé lorsque l'équilibre final est atteint.

Cette équation a pour solution

$$\phi(\vec{r}, t \rightarrow \infty) = 2\pi n \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (1.111)$$

où nous avons posé :

$$n = \frac{\nu GR^2}{8\pi K} \quad (1.112)$$

Cette solution finale est représentée en image sur la Figure 1.12 en prenant pour intensité locale $I = \sin^2 \phi$. Nous obtenons ici un motif en forme de cible qui est bien observé dans les couches de Langmuir ou dans les films libres entre polariseurs légèrement décroisés.

Au final, nous retiendrons que l'équation simplifiée (1.107), qui ne comporte que trois termes, est suffisante pour expliquer l'enroulement de la phase vers un motif en forme de cible. Comme nous le verrons plus tard, les termes d'élasticité anisotropes et les écoulements n'apportent que de petites corrections à cette évolution en venant déformer, entre autres, la circularité des franges noires au centre de la cible.

Ensuite, la vitesse de rotation des molécules varie dans le temps. Elle est initialement reliée au rapport du coefficient chimio-mécanique ν sur la viscosité γ_1 (voir équation (1.109)), mais dès lors que quelques tours sont accumulés, la rotation est plus lente à cause de l'élasticité. Les mesures de vitesse de précession doivent donc être réalisées en début d'évolution, lorsque l'orientation des molécules est encore uniforme, si nous voulons obtenir une valeur fiable de la fréquence de rotation f .

Enfin, nous avons vu que le nombre de tours dans l'état final est directement relié au rapport du coefficient chimio-mécanique ν sur la constante élastique K . La mesure de ν peut donc également se faire en comptant le nombre de tours atteint à l'équilibre. Nous reviendrons cependant sur cette affirmation dans le chapitre 4 lorsque nous prendrons en compte les écoulements.

1.5.3.2 Écoulement sans enroulement

Cherchons maintenant s'il est possible d'observer des écoulements créés par les effets Leslie dans les films libres sans que le \vec{c} -directeur s'enroule. Pour cela, nous allons nous intéresser aux écoulements qui se manifestent autour d'un défaut +1, en commençant par la configuration radiale lorsque $\phi = \theta$. En réalité, les écoulements vont déformer ce champ du directeur, mais l'objectif est ici d'obtenir une première intuition physique du comportement du film dans ces configurations particulières.

Les équations à résoudre sont celles du système composé des équations (1.101) et (1.102) qui se récrivent en faisant $\psi(r, t) = 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu G - \alpha_2 \left(\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r} \right) = 0 \\ (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \left(\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r} \right) + \nu G - \mu G = 0 \end{array} \right. \quad (1.113)$$

$$\quad \quad \quad (1.114)$$

Ces deux équations sont de la forme

$$\left(\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r} \right) = -C \quad (1.115)$$

dont la solution vérifiant $v_\theta(R) = 0$ est représentée sur la Figure 1.13 et s'écrit :

$$v_\theta(r) = -Cr \ln \left(\frac{r}{R} \right) \quad (1.116)$$

Elle n'est, en revanche, strictement valide que si la constante C est la même dans les deux équations précédentes, ce qui se produit uniquement si

$$C = -\frac{\nu G}{\alpha_2} = \frac{\nu G - \mu G}{\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2} \quad (1.117)$$

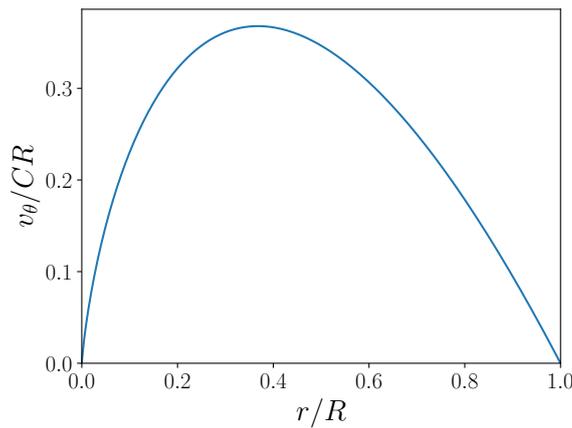


FIGURE 1.13 – Profil de vitesse calculé autour d'un défaut radial dans un film soumis aux effets Leslie.

ou encore si :

$$\frac{\mu}{\nu} = X_1 = \frac{\alpha_4 + \alpha_5}{\alpha_2} \quad (1.118)$$

Cette condition n'a évidemment aucune raison d'être vérifiée expérimentalement et n'apparaît ici que parce que nous avons supposé que le champ ϕ n'était pas déformé par l'écoulement.

Le même calcul peut être conduit pour un défaut +1 en configuration circulaire ($\phi = \theta + \pi/2$). Dans ce cas, le même profil de vitesse que celui présenté sur la Figure 1.13 est obtenu à condition de prendre cette fois

$$\frac{\mu}{\nu} = X_2 = \frac{\alpha_4 + \alpha_6}{\alpha_3} \quad (1.119)$$

Dans le chapitre 4 nous résoudrons les equations couplées (1.101) et (1.102) pour ϕ et v_θ lorsque le rapport $X = \mu/\nu$ prend des valeurs différentes. Nous montrerons alors que suivant la valeur de X par rapport à X_1 et X_2 , la phase va s'enrouler complètement ou seulement de façon partielle autour du défaut +1. Dans ce dernier cas, nous montrerons qu'un ensemble discret de solutions peut apparaître pour un même forçage G .

Chapitre 2

Effet Leslie dans les monocouches de Langmuir

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des monocouches de Langmuir d'un composé cristal liquide chiral et qui manifestera donc un effet Leslie.

Dans ces expériences, le cristal liquide est déposé à la surface de l'eau. Dans les bonnes conditions de température et de pression, il est possible d'obtenir une phase cristal liquide bidimensionnelle dans laquelle les molécules sont inclinées par rapport à la surface et présentent un ordre orientationnel (voir Figure 2.1). Le couplage entre la chiralité des molécules et le flux d'évaporation de la sous-phase résulte en une précession des molécules qui s'explique dans le cadre de la théorie de Leslie, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.

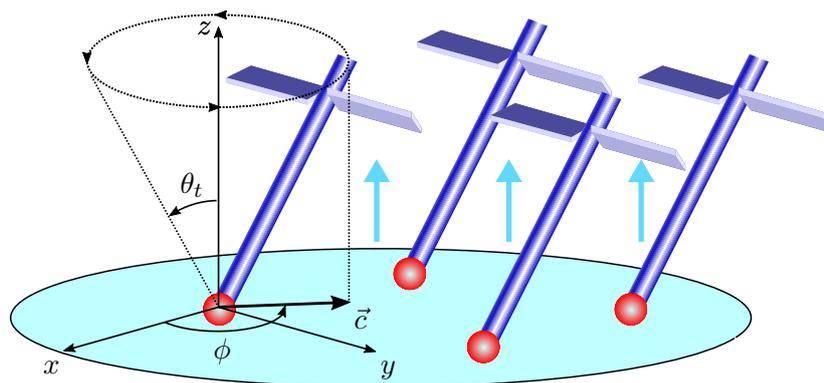


FIGURE 2.1 – Schéma représentant l'organisation des molécules à l'interface eau-air. Les petites ailettes rappellent qu'il s'agit de molécules chiales. Ce graphe définit également les angles ϕ et θ_t utilisés pour repérer l'orientation des molécules (voir Section 1.3.2). L'angle azimutal ϕ augmente dans le temps sous l'effet du flux des molécules d'eau qui diffusent au travers de la couche en interagissant avec le centre chiral des molécules de cristal liquide.

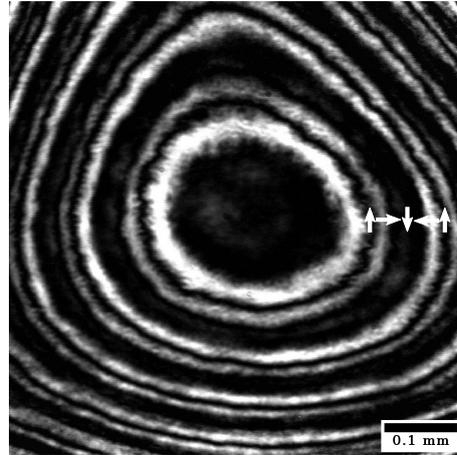


FIGURE 2.2 – Image au microscope à angle de Brewster polarisé d’une couche de Langmuir d’un composé chiral. Les anneaux s’étendent et l’intensité au centre oscille avec une période de 50 s. Les flèches représentent le \vec{c} -directeur, qui tourne de 2π entre deux franges blanches lumineuses.

Si la rotation des molécules a déjà été observée dans ce système par plusieurs groupes indépendants, certains points méritent encore d’être clarifiés [24, 30-32].

Premièrement, les différents groupes qui ont étudié cet effet ne sont pas d’accord sur les conditions d’observation de la rotation Leslie. Tabe et ses collaborateurs déclarent en effet que n’importe quel produit chiral doit fonctionner en se fondant sur l’observation que la totalité des quatorze produits qu’ils ont essayés ont présenté la rotation [24]. À l’inverse, Nitoñ et ses collaborateurs n’ont observé la rotation que pour deux des quatre produits qu’ils ont utilisés et suggèrent que la rotation ne se manifeste que lorsque le groupe chiral des molécules est séparé du groupe hydrophile accroché à la surface de l’eau [31].

Deuxièmement, la mesure des vitesses de précession doit être réalisée lorsque l’orientation des molécules est uniforme sur une large zone. Autrement, les tours précédemment effectués s’accumulent rapidement sur les bords du domaine et un motif en forme de cible est obtenu (voir Figure 2.2). Dans cette configuration, la vitesse de rotation est liée au couple de Leslie, mais aussi à la taille du motif par le biais de l’élasticité du cristal liquide. Une preuve de cette affirmation est l’observation que la rotation ralentit au cours du temps et stoppe lorsque la tension élastique accumulée équilibre l’effet Leslie.

Troisièmement, la mesure de la vitesse de rotation des molécules ne donne pas directement accès au coefficient de Leslie chimio-mécanique, mais seulement à son rapport avec la viscosité rotationnelle du cristal liquide. Une mesure indépendante et absolue de cette viscosité est donc nécessaire.

L’originalité de nos travaux sur ce système réside dans l’utilisation d’un champ électrique pour contrôler l’orientation des molécules et préparer de larges domaines où les molécules sont alignées uniformément. Dans ces conditions, les molécules sont libres de tourner et la vitesse de rotation ne dépend que du rapport du coefficient de Leslie et de

la viscosité. D'autre part, nous avons tiré avantage du champ électrique pour réaliser des expériences additionnelles qui nous ont permis de mesurer les autres constantes caractéristiques du produit (viscosité, constante élastique, polarisation spontanée). Tout cela nous a permis d'obtenir des mesures précises et redondantes du coefficient de Leslie.

Dans un premier temps, nous présenterons les différents composés cristal liquide utilisés. Ensuite nous décrirons le dispositif expérimental utilisé, ainsi que les méthodes employées pour préparer de larges zones d'orientation uniforme. Finalement, nous mesurerons l'effet Leslie par trois approches différentes que nous pourrons ensuite comparer en mesurant les autres constantes caractéristiques de notre système.

Le travail de ce chapitre a donné lieu à la publication d'un article [46].

2.1 Système expérimental

2.1.1 Produit utilisé

La plupart de nos mesures ont été réalisées avec le MHPPPHBC dont le nom complet est (S)-4-[4-(1-méthylheptyloxycarbonyl)phényl]-4'-[6-(propanoyloxy) hexyloxy] biphenyl-4-carboxylate. Sa formule est représentée sur la Figure 2.3a. Sa séquence de phases est :

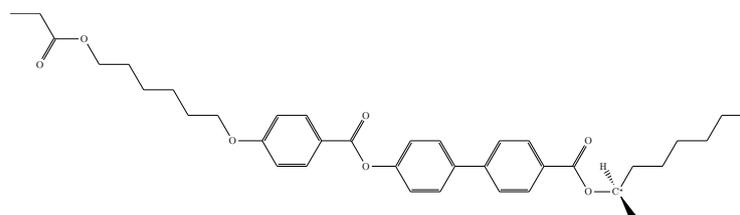
Cristal — 54.1°C — Smectique C* — 74.4°C — Smectique A — 95.8°C — Isotrope.

Ce produit fait partie des quatre produits utilisés précédemment par le groupe de Nitoń (nommé produit B dans leur article)[31]. Il a été choisi dans nos expériences pour trois raisons principales. Premièrement, il présente une phase cristal liquide qui manifeste la rotation Leslie à température ambiante. Le chauffage de la sous-phase n'est donc pas nécessaire, ce qui permet d'éviter les écoulements associés. Deuxièmement, ce composé forme une couche de Langmuir uniforme après compression, chose qui est nécessaire à l'établissement de larges domaines orientés. Troisièmement, les images au microscope à angle de Brewster de ce produit présentent un fort contraste, ce qui facilite grandement le traitement ultérieur de nos expériences.

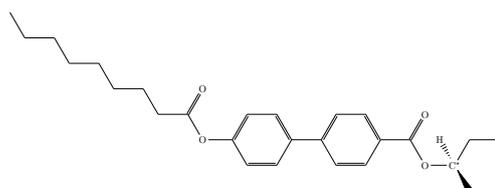
En dehors du MHPPPHBC, nous avons aussi essayé une multitude d'autres produits. Nous avons en particulier travaillé avec les autres composés étudiés par Nitoń dont les structures sont rappelées dans la Figure 2.3. Rappelons que le groupe polonais a observé la rotation de Leslie avec les composés B et C, mais pas avec les composés A et D. De cette observation ils en ont d'ailleurs conclu qu'il fallait que le groupe chiral soit séparé de la surface de l'eau pour observer la rotation [31]. Cette condition est remplie avec les composés B et C mais pas avec les composés A et D où le groupe chiral est proche du groupe polaire hydrophile supposément accroché à l'eau.

Si nous confirmons les observations de Nitoń, nous avons malgré tout réussi à observer l'effet Leslie dans les produits A et D simplement en augmentant la température de la sous-phase. Nous pensons, en revanche, que la raison pour laquelle ces composés ne tournent pas à température ambiante est différente pour les deux.

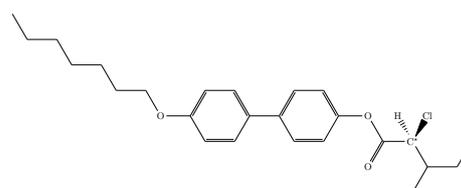
Dans les produits C et D, les observations de Nitoń montrent qu'il existe une transition de phase entre une phase solide et la phase cristal liquide qui nous intéresse [51]. La



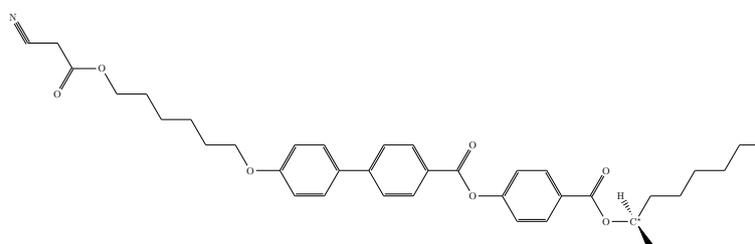
(a) MHPPPHBC, composé B



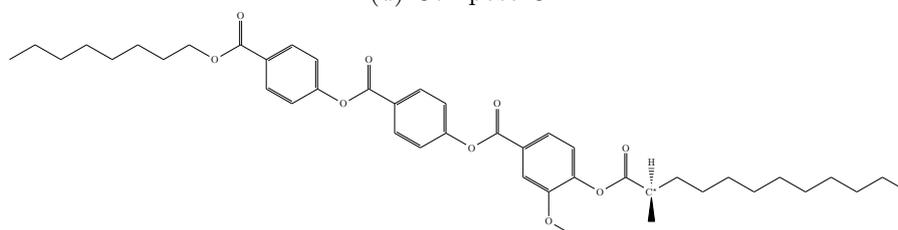
(b) MBOBC, composé A



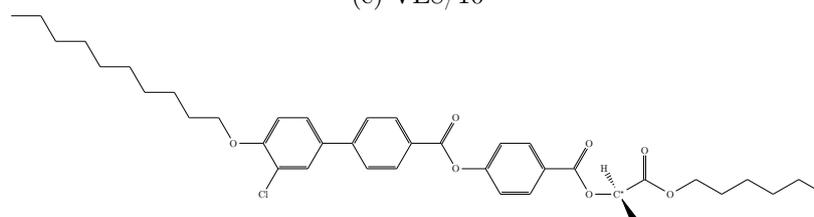
(c) Composé D



(d) Composé C



(e) VE8/10



(f) BC110/6

FIGURE 2.3 – Formule chimique des produits pour lesquels la rotation Leslie a été observée. Les produits A, B, C, et D ont été synthétisés par les auteurs de [47, 48] et nous ont été fournis par Andrzej Żywociński. Les produits VE8/10 et BC110/6 ont été synthétisés par les auteurs de [49, 50] et nous ont été fournis par Lubor Lejček.

température de transition est autour de 12°C pour le produit C, mais est bien plus haute pour le produit D (autour de 40°C d'après nos expériences). Ceci explique probablement pourquoi le groupe de Nitoń n'a observé la rotation Leslie qu'avec le produit C, puisque toutes leurs expériences ont été faites à 23°C. Le fait que les isothermes de C et D données par Nitoń sous la transition soient très similaires supporte notre analyse du problème.

La raison pour laquelle le composé A ne tourne pas à température ambiante est cependant différente. Comme expliqué par Nitoń, ce composé forme une monocouche dans laquelle coexistent deux phases. La première est une phase dans laquelle les molécules sont allongées horizontalement à la surface de l'eau, sans ordre particulier. La seconde est une phase cristal liquide avec les molécules penchées comme dans la Figure 2.1. Nous pensons que cette séparation de phase empêche la rotation des molécules. Nos expériences ont montré que chauffer la sous-phase à 40°C favorise la formation de la phase cristal liquide ordonnée, laquelle présente effectivement la rotation Leslie.

En dehors de ces produits, nous avons aussi essayé deux autres cristaux liquides nommés VE8/10 et BC110/6 (voir Figure 2.3e et 2.3f). Ces produits ont également présenté la rotation Leslie. Il est intéressant de noter que le composé BC110/6 a son centre de chiralité proche de son centre polaire. Toutes ces observations suggèrent que la rotation Leslie peut être observée avec une grande variété de cristaux liquides chiraux, indépendamment de la position du centre chiral au sein de la molécule, ce qui infirme les conclusions de Nitoń.

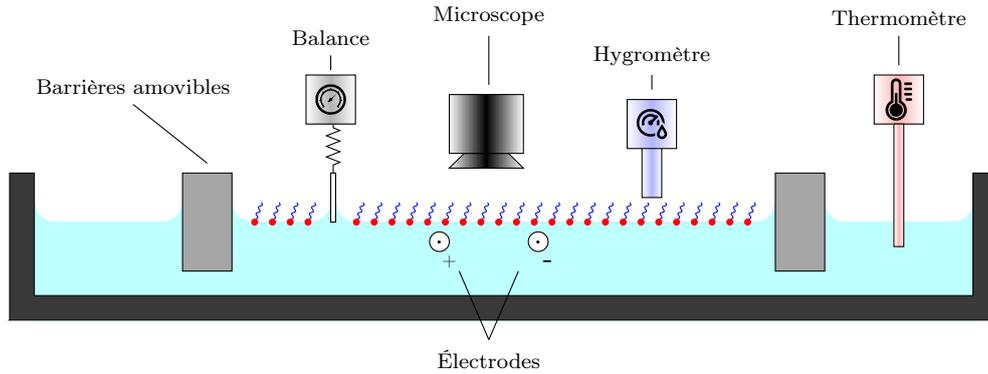
Précisons ici que l'intégralité de nos expériences ont été réalisées à la surface de l'eau. Contrairement aux observations de Tabe [24], nous n'avons jamais réussi à obtenir une monocouche stable à la surface du glycérol pur ou d'un mélange eau-glycérol, bien que nous ayons essayé avec tous les produits présentés ci-dessus. Nous avons également utilisé les mêmes cristaux liquides que Tabe, mais sans succès. Cet échec est frustrant, car l'utilisation du glycérol aurait été intéressante. Dans ce cas, la sous-phase absorbe l'eau contenue dans l'air et le flux transverse à la monocouche est inversé, provoquant une rotation en sens opposé par rapport aux expériences réalisées à la surface de l'eau.

2.1.2 Dispositif de Langmuir

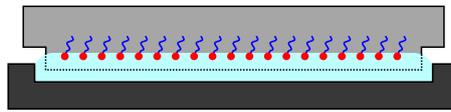
Toutes nos expériences ont été réalisées dans une cuve de Teflon faite sur mesure de taille $280 \times 80 \times 3 \text{ mm}^3$ (voir Figure 2.4). La température de la sous-phase est mesurée avec un thermocouple placé dans l'eau et est maintenue à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté à circulation d'eau. Durant une expérience, la température reste constante à $\pm 0.2 \text{ °C}$.

Pour former la monocouche, les produits sont étalés à la surface de l'eau en déposant quelques gouttes d'une solution à 1 mg/mL du cristal liquide dissout dans du chloroforme. La quantité déposée est calculée pour que l'expérience commence avec une aire par molécule de $60 \text{ Å}^2/\text{molecule}$. Après dépôt, nous avons systématiquement respecté un délai d'environ 5 min pour permettre au solvant de s'évaporer et à la monocouche d'atteindre l'équilibre.

Après évaporation du chloroforme, les images au microscope à angle de Brewster montrent que la monocouche est composée de petites gouttes d'un état condensé (voir



(a) Vue de côté, les barrières se déplacent dans le plan de la figure pour comprimer la monocouche.



(b) Vue de face, les barrières font toute la largeur de la cuve si bien que les molécules ne peuvent s'échapper de la zone centrale.

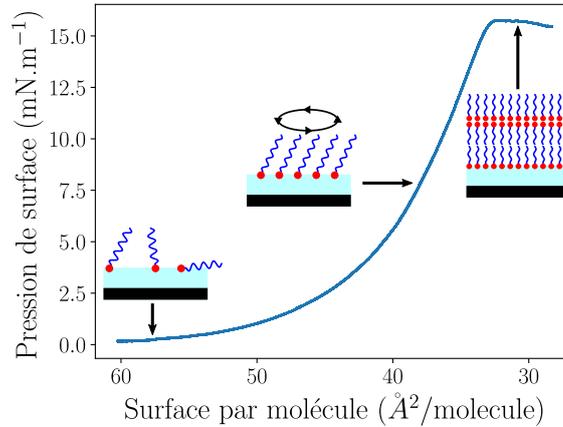
FIGURE 2.4 – Schéma représentant la cuve de Langmuir équipée des différents capteurs.

Figure 2.5b). Malgré une grande dispersion dans la taille des gouttes, ces dernières présentent toutes une texture identique composée de bandes courbées sur les bords. L'observation de ces structures indique que les gouttes sont dans un état cristallin ordonné. Les déformations sur les bords des gouttes sont, quant à elles, induites par la chiralité des molécules et furent précédemment étudiées par Ignès-Mullol *et al* [52].

À partir de cet état, la compression de la monocouche est commencée. Les barrières amovibles sont lentement fermées symétriquement à une vitesse de $1 \text{ \AA}/\text{molecule}/\text{min}$ qui correspond à une vitesse de 0.05 mm/s . Durant la compression, la pression de surface est mesurée à l'aide d'un papier filtre Wilhelmy accroché à une balance de précision préalablement calibrée. La pression de surface ainsi mesurée peut être tracée en fonction de la surface par molécule. Cette courbe est similaire aux isothermes d'un gaz pour notre système bidimensionnel (voir Figure 2.5a).

Au début de la compression, la pression de surface augmente doucement et les gouttes commencent à coalescer en formant des domaines de plus en plus grands de la phase cristalline (voir Figure 2.5c). Un peu après, la pression augmente significativement et une texture en cible émerge de la configuration précédente (voir Figure 2.5d). L'oscillation de l'intensité au centre des cibles indique que l'orientation des molécules change et que le produit manifeste un effet Leslie. À une pression de surface de 8 mN/m , ces motifs couvrent l'intégralité de la monocouche et les bandes s'étendent parfois sur quelques millimètres.

Quand la surface par molécule atteint $32 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$, la monocouche s'effondre et la pression atteint un plateau. Une phase solide émerge de la phase cristalline qui présente la rotation Leslie. La forte intensité réfléchie dans ces régions suggère que ces



(a) Isotherme de Langmuir

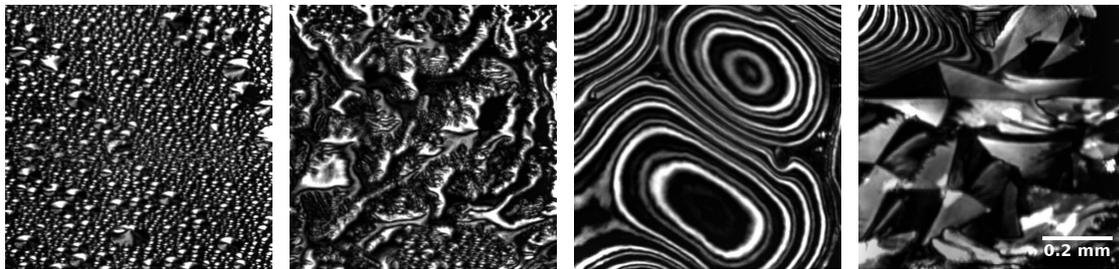
(b) 60 Å²/molécule(c) 50 Å²/molécule(d) 40 Å²/molécule(e) 30 Å²/molécule

FIGURE 2.5 – Comportement d'une monocouche de MHPPHBC lors de sa compression à 25°C.

structures sont composées de plusieurs couches de molécules.

Afin d'étudier la rotation Leslie, nous avons systématiquement arrêté la compression à 8 mN/m. La pression est ensuite maintenue à cette valeur à l'aide d'une boucle de rétroaction sur les barrières amovibles. À cette pression, la monocouche est composée d'une phase cristal liquide uniforme sur de larges domaines.

2.1.3 Contrôle de l'humidité

Comme la rotation Leslie des molécules est provoquée par le flux d'évaporation de l'eau, l'humidité joue un rôle important dans nos expériences. Pour mieux contrôler ce paramètre, la cuve de Langmuir ainsi que le microscope sont placés à l'intérieur d'une enceinte de 1 m³. L'humidité dans l'enceinte peut être augmentée à l'aide d'un humidificateur domestique (HH311, Omera Engineering) et réduite à l'aide d'une pompe à vide et d'un flux d'azote sec. Avec notre système, nous sommes capables d'atteindre des taux d'humidité compris entre 65% et 100%. Ces valeurs sont mesurées à l'aide d'un hygromètre capacitif (60065UHW, Medisana) placé juste au-dessus de la surface de l'eau. Ce dernier affiche le résultat avec une résolution de 0.1% mais sa précision est de seulement 2.5%.

La variable de contrôle que nous utiliserons pour notre étude n'est cependant pas l'humidité mais la différence de potentiel chimique de part et d'autre de la monocouche. Sous la monocouche, le potentiel chimique dans l'eau est donné par le potentiel standard du liquide à la température T :

$$\mu_{\text{liq}}(T) = \mu_{\text{liq}}^0(T) \quad (2.1)$$

Au-dessus de la surface, le potentiel chimique dépend d'un potentiel de référence et de la pression partielle de l'eau dans l'air, notée p :

$$\mu_{\text{vap}}(p, T) = \mu_{\text{vap}}(P_{\text{sat}}, T) + RT \ln \left(\frac{p}{P_{\text{sat}}} \right) \quad (2.2)$$

Ici, P_{sat} est la pression de vapeur saturante de l'eau à une certaine température. Par définition, il s'agit de la pression à laquelle la vapeur d'eau est à l'équilibre avec la phase liquide. À l'équilibre, nous avons égalité des différents potentiels chimiques et donc une relation entre les différents potentiels standards :

$$\mu_{\text{vap}}(P_{\text{sat}}, T) = \mu_{\text{liq}}(T) \quad (2.3)$$

soit :

$$\mu_{\text{vap}}(P_{\text{sat}}, T) = \mu_{\text{liq}}^0(T) \quad (2.4)$$

La différence de potentiel chimique aux bords de la monocouche s'écrit donc simplement :

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{p}{P_{\text{sat}}} \right) . \quad (2.5)$$

Ici, p/P_{sat} est par définition l'humidité relative qui est mesurée à l'aide d'un hygromètre. Notez que sur la gamme d'humidité utilisée, la relation ci-dessus peut être considérée comme linéaire. Nous aurions donc pu étudier toutes nos données en fonction de l'humidité relative comme l'ont fait les précédents auteurs sur le sujet.

2.1.4 Champ électrique

Notre dispositif expérimental permet l'application d'un champ électrique par le biais de quatre électrodes parallélépipédiques de dimension $1.8 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$. Ces dernières sont faites en cuivre et recouvertes de nickel pour minimiser la corrosion. Elles sont positionnées sur un cadre isolant de taille $d = 2 \text{ cm}$ qui est ensuite placé au fond de la cuve de Langmuir. Le dessus des électrodes est à moins de 1 mm de la surface de l'eau. Chaque électrode est connectée à la sortie analogique d'une carte USB NI-6299 (National Instruments). En appliquant les tensions appropriées données sur la Figure 2.6, il est alors possible de contrôler à la fois l'orientation et l'intensité du champ.

Le champ résultant a été calculé numériquement en résolvant l'équation de Laplace en géométrie 3D. Les conditions aux limites sont fixées par le potentiel électrique appliqué à chacune des électrodes. Les changements de milieu à l'interface eau-air et au niveau du cadre isolant sont également pris en compte.

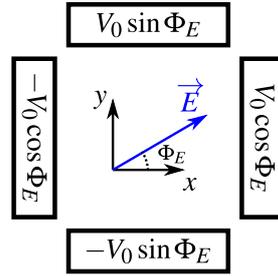
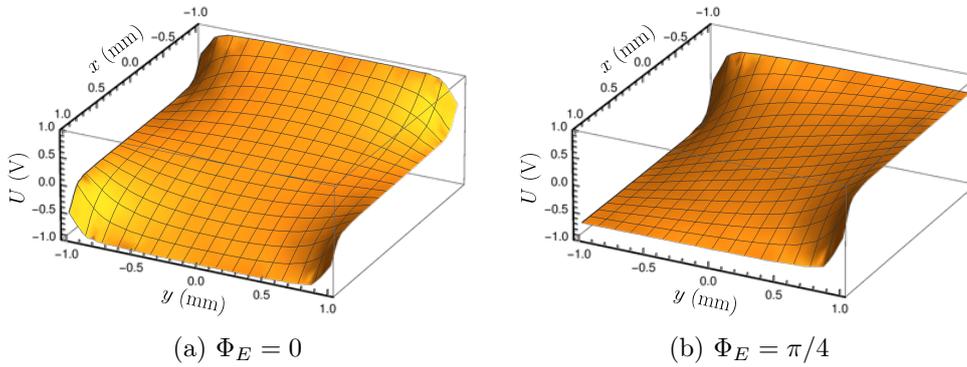


FIGURE 2.6 – Configuration des électrodes utilisée dans les expériences.


 FIGURE 2.7 – Potentiel électrique créé à l’interface eau-air dans la région de $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$ entre les électrodes. La tension appliquée est ici $V_0 = 2 \text{ V}$.

Les potentiels électriques calculés pour deux valeurs différentes de l’orientation du champ Φ_E sont représentés sur la Figure 2.7. À partir de ces graphes, nous pouvons voir que le champ diverge dans les coins du cadre à cause des forts gradients de potentiel. En dehors des bords, le calcul direct du champ montre que ce dernier est uniforme à $\pm 1\%$ sur la zone centrale de $0.4 \times 0.4 \text{ cm}^2$. Toutes nos mesures ont donc été réalisées dans cette région où le champ est uniforme en orientation et en intensité. Comme prévu, le champ créé fait bien l’angle Φ_E avec l’axe x et son intensité vaut $0.85V_0/d$. Notez que ce facteur 0.85 est dépendant de la géométrie et doit être pris en compte pour calculer précisément les tensions à appliquer.

2.1.5 Microscope à angle de Brewster

Afin de pouvoir observer l’organisation des molécules dans nos couches de Langmuir, nous avons utilisé un microscope à angle de Brewster [53]. Le principe d’un tel microscope est relativement simple et est représenté sur la Figure 2.8. À l’incidence de Brewster, un faisceau laser polarisé dans le plan d’incidence est parfaitement transmis à travers la surface et il n’y a pas de réflexion. Pour l’eau, cet angle d’incidence est de l’ordre de 53° . Sous ces conditions, l’image observée à la caméra apparaît parfaitement noire. Si maintenant une monocouche est présente à la surface de l’eau, l’indice est modifié. La lumière est donc réfléchie avec une intensité et une polarisation qui dépendent des

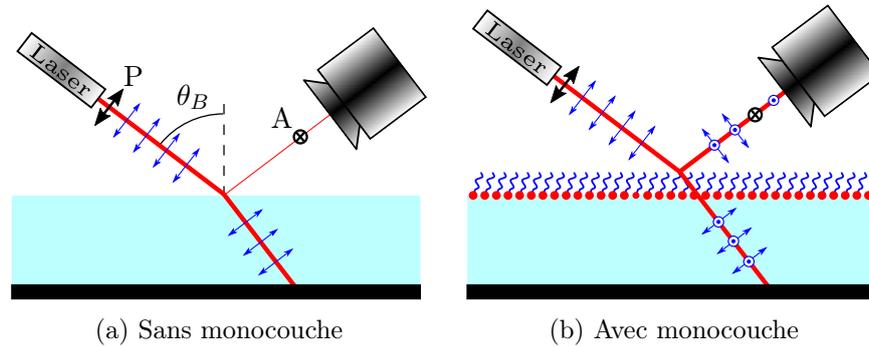


FIGURE 2.8 – Schéma présentant le fonctionnement d’un microscope à angle de Brewster polarisé.

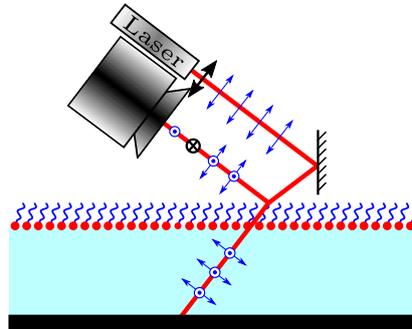


FIGURE 2.9 – Configuration spécifique de notre microscope à angle de Brewster. Le laser, le miroir, la caméra et les polariseurs sont solidaires et assemblés sur des platines motorisées.

propriétés de la monocouche.

Le microscope à angle de Brewster utilisé pour nos expériences présente une organisation différente qui est décrite sur la Figure 2.9. Le faisceau laser est en effet réfléchi sur un miroir avant de venir taper l’eau. Le faisceau réfléchi à la surface de l’eau est donc renvoyé dans une direction parallèle à la direction par laquelle il arrive initialement. Il est ensuite récupéré par une caméra placée sur le chemin optique passant sous l’émetteur laser. Cette organisation compacte permet de monter l’intégralité du microscope sur une plateforme motorisée, ce qui rend possible l’observation de différentes régions de la monocouche dans une même expérience.

Le principal inconvénient d’un microscope à angle de Brewster vient du fait que seule une petite région au centre de l’image peut être mise au point à cause de l’angle d’incidence. Notre microscope étant monté sur deux rails motorisés, il est cependant possible de scanner la monocouche. Cela permet de recréer des images de grande taille parfaitement au point en assemblant plusieurs images de régions voisines. La motorisation permet aussi de sélectionner les zones uniformes les plus larges possibles dans nos expériences.

D’un point de vue technique, les images sont acquises à l’aide d’une camera analogique CCD (JAI-CV-M50IR). Le signal obtenu en sortie est ensuite numérisé pour pouvoir être

stocké et analysé ultérieurement. Cette caméra nous permet d'acquérir les images à 25 images par seconde avec un bon contraste et une résolution suffisante de 880 px/mm sur une fenêtre de 1 mm². Pour les mesures le nécessitant, nous avons également utilisé une caméra sCMOS (Zyla 4.2 MP, Andor) permettant de monter jusqu'à 1600 images par seconde sur une fenêtre plus réduite.

Comme nous nous intéressons aux couches de Langmuir de cristaux liquides, il est possible d'améliorer un microscope à angle de Brewster en ajoutant un analyseur avant la caméra. Cela permet d'obtenir un meilleur contraste de l'anisotropie optique de la surface. L'intensité est donc liée à l'orientation des molécules. La correspondance entre l'intensité mesurée et l'orientation des molécules est une information importante pour permettre une analyse quantitative des images. Cette relation a été établie théoriquement [54] et donne une relation de Fresnel de la forme :

$$I \propto \sin^2 \phi (\cos \phi - f)^2 \quad \text{avec} \quad f = \frac{n^2 \tan \theta_B}{n_0^2 \tan \theta_t} \quad (2.6)$$

où n est l'indice de l'eau, n_0 celui de la monocouche et θ_B l'angle d'incidence de Brewster. Finalement, l'orientation des molécules joue un rôle par le biais de l'angle d'inclinaison θ_t et l'angle azimutal ϕ .

Expérimentalement, l'angle d'inclinaison change avec la pression [31] ou dans des configurations à fort gradient de ϕ [55]. Dans notre cas, nous n'observons pas de changement notoire de l'intensité durant la compression de la monocouche, ou lorsqu'on applique un champ électrique. Cela suggère que l'angle d'inclinaison θ_t ne change pas beaucoup pour notre produit. Un comportement similaire a déjà été observé dans d'autres produits [56].

Cette formule peut être vérifiée expérimentalement en mesurant l'intensité réfléchie dans un domaine uniformément orienté soumis à un champ électrique tournant. Dans ces conditions, les molécules restent alignées avec le champ ($\phi = \Phi_E$) et $I(\phi)$ est obtenue en enregistrant l'intensité en fonction du temps. Le résultat de cette mesure est présenté sur la Figure 2.10a et confirme les prédictions de l'équation (2.6).

À partir de la courbe mesurée et de la formule de Fresnel, nous voyons directement que $I(\phi) = I(-\phi)$. Il est donc impossible de déterminer le sens de rotation des molécules à partir de ces images. Il est cependant possible d'introduire une dissymétrie en décroisant légèrement l'analyseur d'un petit angle. Dans ce cas, l'intensité réfléchie devient [24, 54] :

$$I \propto \sin^2 \phi (\cos \phi - f)^2 - g \sin \phi (\cos \phi - f) \quad (2.7)$$

où g est un paramètre dépendant de l'angle δ duquel l'analyseur est décroisé.

D'autres séries de mesures avec l'analyseur décroisé ont été effectuées et sont présentées dans les Figures 2.10b et 2.10c. Encore une fois, nos résultats sont en accord avec les prédictions théoriques. Sur une période, l'intensité est maintenant composée de trois bandes lumineuses d'intensités différentes. L'ordre dans lequel ces bandes apparaissent dépend de la direction dans laquelle l'analyseur a été tourné. Nous avons maintenant $I(\phi) \neq I(-\phi)$ et le sens de rotation des molécules peut donc être déduit à partir d'un motif en forme de cible ou d'un enregistrement dans le temps.

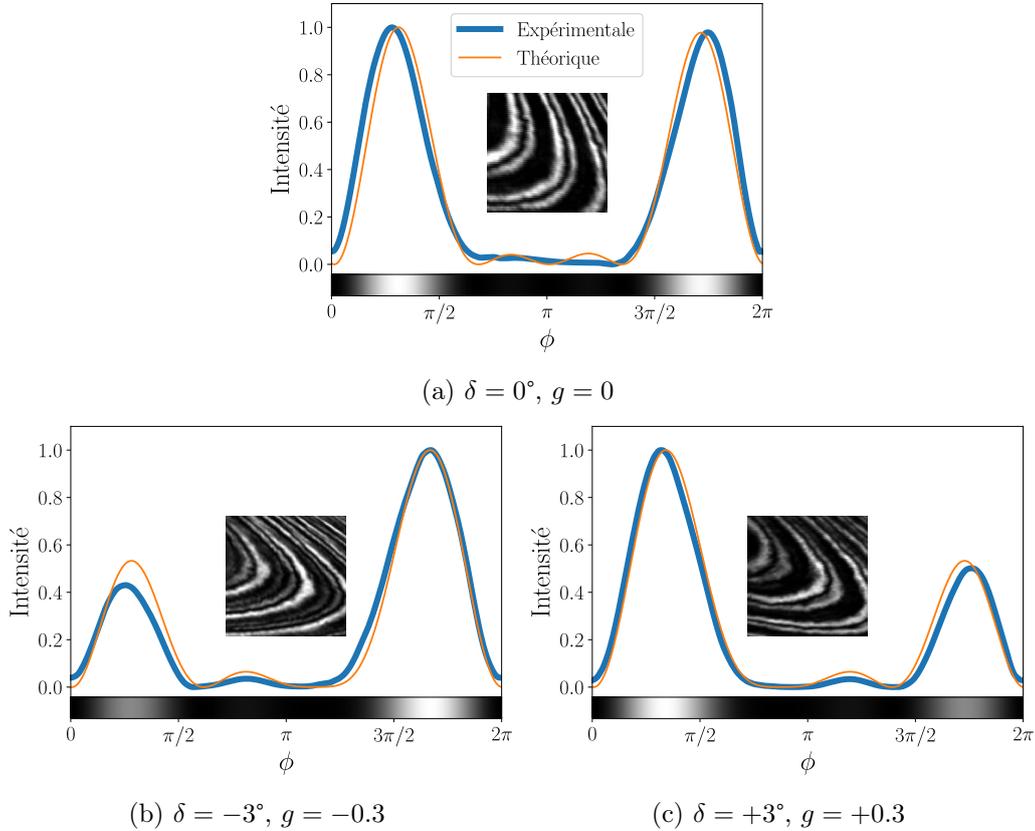


FIGURE 2.10 – Intensité moyennée sur plusieurs périodes en fonction de l’angle azimutal des molécules. La référence $\phi = 0$ est choisie ici arbitrairement. Pour la figure (a), un ajustement des données à l’aide de l’équation (2.6) donne $f = 0.6$. Dans les figures (b) et (c), les polariseurs sont maintenant décroisés de $\delta = \pm 3^\circ$. Un ajustement des données à l’aide de l’équation (2.7) avec $f = 0.6$ donne $g = \pm 0.3$. Les images insérées montrent l’aspect que prennent les bandes dans chacune des configurations.

Notons que dans nos expériences, nous avons choisi à chaque fois la valeur de l’angle de l’analyseur δ la plus adaptée aux besoins des mesures réalisées. D’autre part, si cet étalonnage de notre échelle de couleur est facilement effectué, il dépend fortement des réglages du microscope (angle d’incidence, polarisation incidente, angle de l’analyseur). Pour ces deux raisons, la courbe $I(\phi)$ est mesurée systématiquement au début de chaque expérience. De cette manière, il est toujours possible de remonter précisément à l’orientation des molécules à partir de l’intensité.

2.1.6 Méthode

Comme expliqué précédemment, une mesure précise de l’effet Leslie nécessite de larges domaines où les molécules sont orientées uniformément pour permettre la libre rotation des molécules. Pour y parvenir, nous sommes partis d’un motif en cible s’étendant sur

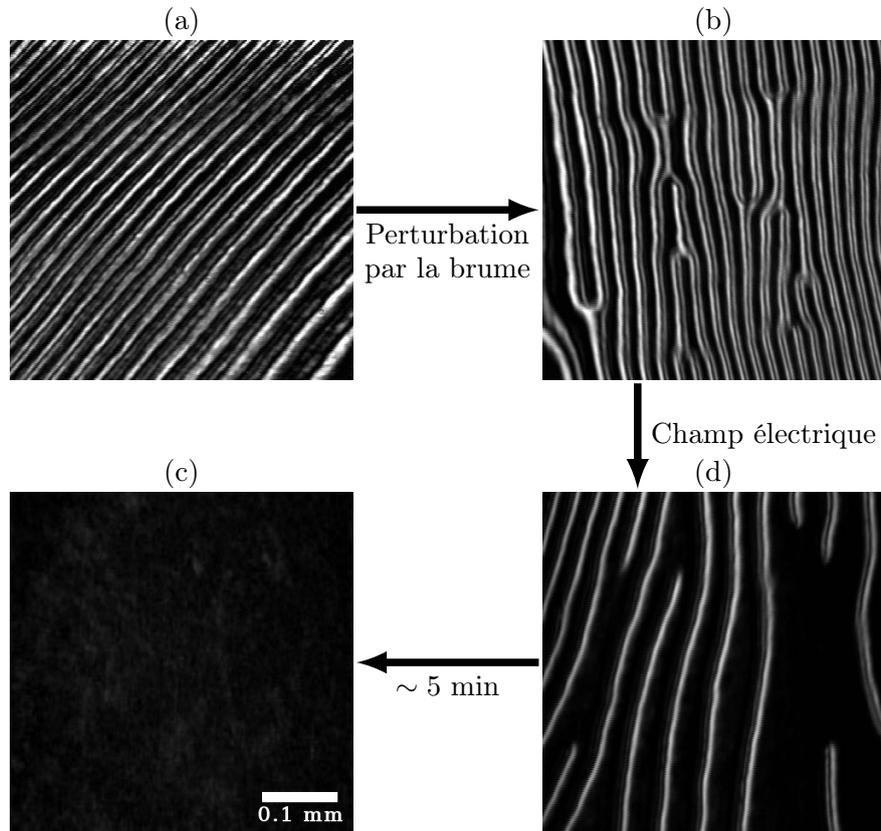


FIGURE 2.11 – Images au microscope à angle de Brewster de la monocouche expliquant la méthode utilisée pour obtenir de larges domaines d’orientation uniforme.

plusieurs millimètres (voir Figure 2.11a). Nous avons ensuite utilisé notre humidificateur d’une manière inhabituelle pour faire disparaître les tours accumulés et obtenir une orientation uniforme sur tout le domaine. Nous avons en effet remarqué que le brouillard émis par l’humidificateur était composé de gouttes microscopiques. En tombant sur la monocouche, ces gouttes provoquent la nucléation de paires de défauts de signes opposés dans le réseau des bandes (voir Figure 2.11b). Nous avons également découvert que ces défauts apparaissent spontanément lorsqu’on applique un champ oscillant en forme de créneaux à une fréquence de 2 Hz et avec une amplitude de 2 V/cm.

Une fois créés, les défauts s’éloignent les uns des autres et déroulent le motif en forme de cible, relâchant ainsi la tension élastique, comme prédit par Tsori et de Gennes [28]. Le déroulement de la texture est accéléré par l’application d’un champ électrique, qui présente aussi l’avantage d’empêcher la formation de nouveaux tours à cause de l’effet Leslie (voir Figure 2.11c). Notons que l’application d’un champ constant en l’absence de défauts ne permet pas de dérouler une cible, car dans ce cas, le champ déforme les bandes en maximisant la surface des régions où les molécules sont alignées avec le champ.

Une autre option pour créer des domaines orientés uniformément est d’appliquer un

champ électrique et de le faire tourner dans le sens inverse de la rotation Leslie. Les tours précédemment accumulés sont alors déroulés l'un après l'autre, laissant à la fin une zone d'orientation uniforme.

En utilisant les protocoles décrits ci-dessus, nous avons été capables d'obtenir des domaines uniformes 2 à 10 fois plus grands que le champ de vue du microscope dont la surface est voisine de 1 mm^2 . C'est 10 à 50 fois plus grand que la surface des motifs en forme de cible précédemment réalisés dans la littérature [24, 31]. Il est important de noter que la libre rotation des molécules ne peut être observée que dans des domaines aussi vastes. Les effets élastiques peuvent en effet être négligés lorsque le terme élastique $K\nabla^2\phi$ est très petit devant le couple de Leslie $\nu\Delta\mu$, donc seulement lorsque le domaine orienté est de surface plus grande que $K/\nu\Delta\mu \sim 0.5 \text{ mm}^2$ (calculée avec la valeur de ν/K donnée dans la suite). Cette condition est largement remplie dans notre cas.

2.2 Mesure de l'effet Leslie

Dans cette section, nous nous proposons de mesurer le couple de Leslie de trois manières différentes. Nous mesurerons d'abord la vitesse de rotation qui en découle en géométrie non contrainte, puis nous le mettrons en compétition avec l'élasticité et le champ électrique pour obtenir des mesures complémentaires.

2.2.1 Rotation Leslie non contrainte

Une fois un large domaine d'orientation uniforme créé, le champ électrique est éteint et la rotation des molécules est débloquée. Nous observons alors l'oscillation de l'intensité sur l'intégralité du champ de vision (voir Figure 2.12), ce qui montre que la rotation des molécules est bien non contrainte. Le signal d'intensité mesuré a d'ailleurs une période bien définie et constante. Le ralentissement de la rotation à cause des tours accumulés n'apparaît que bien plus tard après plusieurs dizaines de tours.

En l'absence de contraintes élastiques, l'équation (1.88) donnant l'orientation des molécules se simplifie en :

$$\gamma_1 \frac{d\phi}{dt} = \nu\Delta\mu \quad (2.8)$$

La résolution de cette équation donne simplement $\phi = 2\pi ft$ avec

$$f = \frac{\nu\Delta\mu}{2\pi\gamma_1} \quad (2.9)$$

Dans ces mesures, l'analyseur était décroisé d'un angle δ positif. La calibration de l'intensité est donc similaire à celle représentée sur la Figure 2.10c. Les trois bandes d'intensités différentes apparaissant dans le même ordre que sur la calibration, nous en déduisons que les molécules tournent dans le sens trigonométrique ($f > 0$). Cela nous permet d'en déduire que ν est négatif puisque $\Delta\mu$ est négatif et γ_1 forcément positif.

La même expérience a été réalisée pour différents taux d'humidité pour vérifier la relation linéaire de la fréquence avec $\Delta\mu$. Les résultats de cette étude sont présentés sur

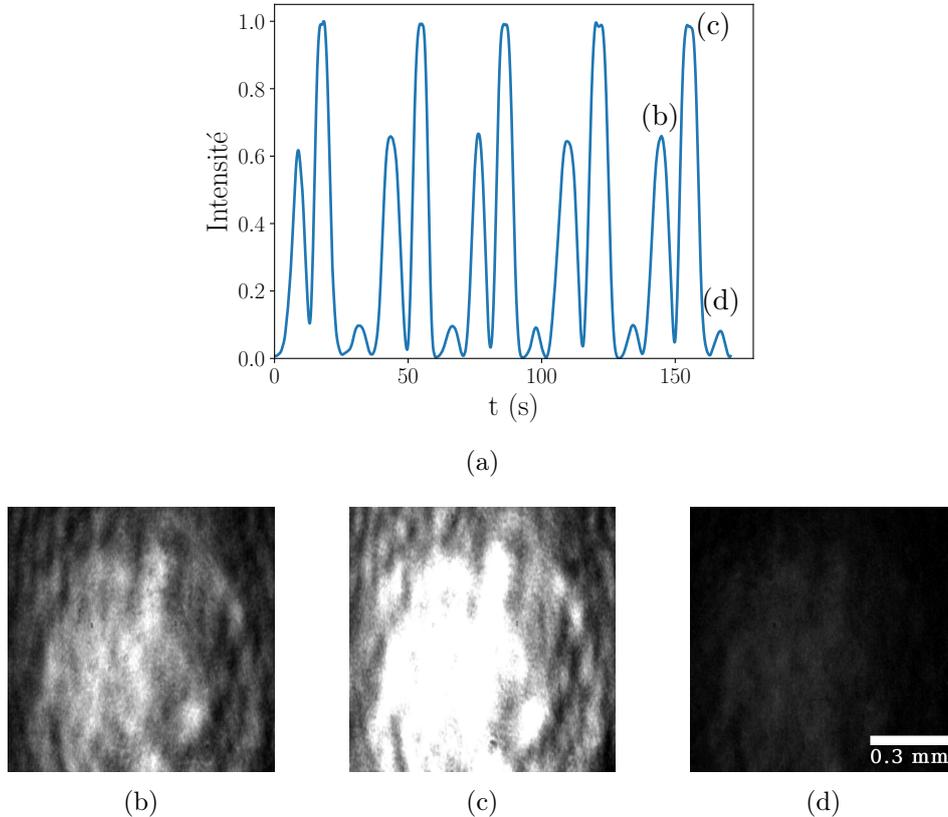


FIGURE 2.12 – (a) Intensité enregistrée durant la rotation Leslie des molécules pour un taux d’humidité de 90%. (b,c,d) Images prises durant la rotation et montrant que l’orientation des molécules reste uniforme, même après plusieurs périodes. Les variations spatiales d’intensité sur ces images proviennent de l’éclairage, le spot du laser étant plus petit que le champ de vision complet montré ici.

la Figure 2.13 et nous permettent de déterminer le rapport entre le coefficient de Leslie et la viscosité γ_1 :

$$\frac{\nu}{\gamma_1} = (-8.6 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ mol/J/s}$$

Dans ces expériences, nous avons observé que la fréquence de rotation peut atteindre 0.1 Hz. Cette valeur est plus grande que celles reportées par Tabe et Yokoyama au même taux d’humidité [24]. Cela vient probablement du fait que nous utilisons un produit chiral pur tandis qu’ils utilisent un mélange composé à 90% d’un produit achiral et 10% d’un dopant chiral. Nous pouvons aussi comparer nos mesures à celles de Nitoñ *et al.*, dans le même produit. À une humidité de 65%, ils donnent une fréquence de 0.07 Hz, qui est la moitié de celle que nous trouvons en extrapolant nos données [31]. Cette différence s’explique simplement par le fait que leurs mesures ont été réalisées au milieu d’une cible relativement petite dans laquelle la rotation est significativement ralentie.

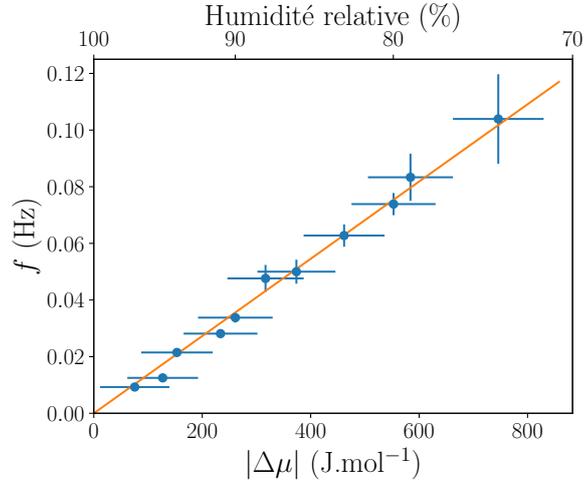


FIGURE 2.13 – Fréquence de rotation mesurée sur une zone non contrainte pour différents taux d’humidité. La ligne solide correspond à un ajustement linéaire des données. Les barres d’erreur sur f sont données par les écarts à la valeur moyenne mesurés sur plusieurs périodes. Celles sur $\Delta\mu$ sont fixées par la précision de notre hygromètre.

2.2.2 Enroulement à l’équilibre

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés au cas où la rotation n’est pas contrainte. Dans cette partie, nous étudions le cas totalement opposé où elle est arrêtée à cause du couple élastique. Expérimentalement, cette situation est observable sur des petits domaines de la monocouche (voir Figure 2.14). Ces domaines apparaissent à cause d’impuretés ou de restes de la phase isotrope qui disparaissent habituellement durant la compression de la monocouche. Dans ces régions fortement contraintes par les conditions aux bords, la rotation est très lente et s’arrête après seulement quelques tours. Dans cette limite, le couple élastique équilibre le couple de Leslie et nous avons :

$$K\Delta\phi + \nu\Delta\mu = 0 \quad (2.10)$$

Expérimentalement, nous observons que le nombre de tours à l’équilibre dépend de deux paramètres, la taille du motif et l’humidité relative. Plus le domaine est grand, plus le motif pourra accumuler de tours avant que la rotation ne soit bloquée. La Figure 2.14 montre l’influence de l’humidité en comparant les motifs obtenus sur une même région à deux taux d’humidité différents. Plus le taux d’humidité est bas, plus le couple de Leslie est fort et plus il faut accumuler de tours pour le contrecarrer.

Ces dépendances s’expliquent facilement en écrivant l’équation (2.10) sous forme adimensionnée :

$$\Delta\phi + 8\pi n = 0 \quad (2.11)$$

où nous avons posé

$$n = \frac{\nu\Delta\mu R^2}{8\pi K} \quad (2.12)$$

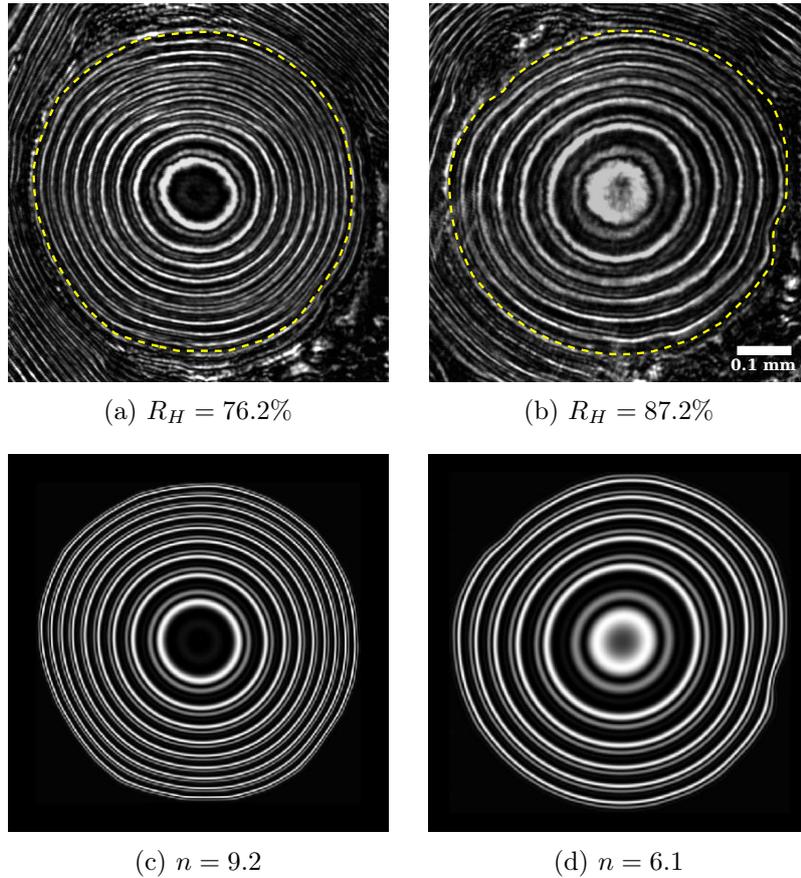


FIGURE 2.14 – Motifs en cible à l'équilibre observés expérimentalement (a et b) et simulés (c et d). La région de la monocouche est la même sur les deux photos et seule l'humidité a changé. Les mêmes conditions aux limites que dans l'expérience sont utilisées dans les simulations, à savoir que l'orientation du directeur est fixée sur les contours en trait pointillé dessinés sur les photos.

et où les distances sont adimensionnées par R défini par $A = \pi R^2$ avec A la surface disponible.

Dans le cas d'une région parfaitement circulaire, n correspond exactement au nombre de tours au centre de la cible et l'équation (2.10) présente une solution simple :

$$\phi = 2\pi n \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (2.13)$$

Autrement, le motif à l'équilibre peut être analysé en comparant les images expérimentales avec les résultats d'une simulation numérique. Une comparaison quantitative peut en effet être obtenue en utilisant la même forme des conditions aux limites dans les simulations que dans les expériences. Sous l'hypothèse que la direction des molécules est bloquée aux bords du domaine, l'équation (2.12) est résolue pour différentes valeurs de n et nous choisissons la valeur qui reproduit au mieux l'image expérimentale.

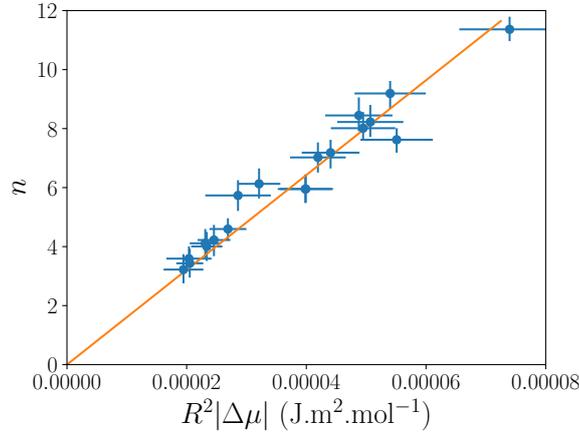


FIGURE 2.15 – Valeur mesurée du paramètre n en fonction d'un paramètre prenant en compte la taille du motif et l'humidité. La ligne solide correspond à un ajustement linéaire des données. Les barres d'erreur sur n sont estimées ici à un demi tour. Celles sur $R^2\Delta\mu$ viennent uniquement de la précision de notre hygromètre, l'erreur sur R étant négligeable.

D'après la Figure 2.14, l'accord entre les simulations et l'expérience est très bon, surtout en considérant que le motif ne dépend que du seul paramètre n . Une représentation plus fidèle peut être obtenue en ajoutant du bruit aux calculs numériques pour simuler les fluctuations thermiques des molécules [29].

Dans la Figure 2.15, nous avons représenté la valeur de n obtenue en fonction de $R^2|\Delta\mu|$. Sur ce graphe, chaque point correspond à un motif en cible de taille différente ou mesuré à une humidité différente. Comme prédit par l'équation (2.12), le nombre de tours n est une fonction linéaire de $R^2|\Delta\mu|$. À partir de la pente de la courbe, nous déterminons un nouveau rapport entre le coefficient de Leslie et la constante élastique :

$$\frac{\nu}{K} = (-4.1 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ mol/J/m}^2$$

2.2.3 Compétition avec le champ électrique

Dans cette section, nous montrons comment réaliser une troisième mesure de l'effet Leslie, cette fois en le mettant en compétition avec le champ électrique. Toutes les mesures présentées ici sont réalisées sur des larges zones uniformes pour lesquelles le terme élastique peut être négligé. Les phénomènes présentés dans cette partie sont donc régis par l'équation (1.88) dans laquelle nous négligeons le terme élastique :

$$\gamma_1 \frac{d\phi}{dt} = P_s E \sin(\Phi_E - \phi) + \nu \Delta\mu \quad (2.14)$$

2.2.3.1 Champ de blocage

Comme mentionné précédemment, la rotation peut être arrêtée par un champ plus grand que 2 V/cm tandis qu'elle est toujours observée pour des champs plus petits. Ces

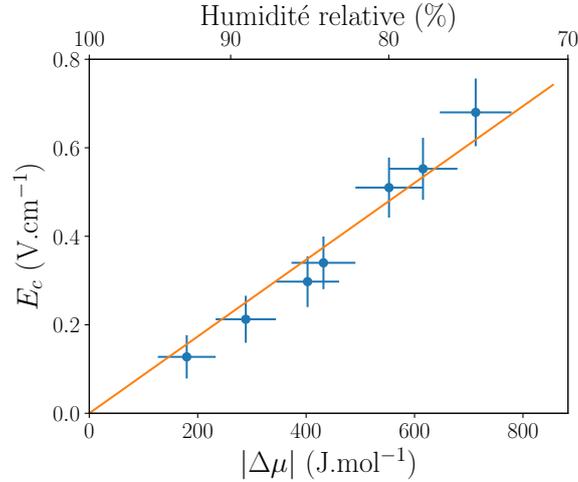


FIGURE 2.16 – Champ critique au-delà duquel la rotation Leslie est bloquée en fonction du taux d’humidité. La ligne solide correspond à un ajustement linéaire des données. Les barres d’erreur sur E_c proviennent de la méthode employée pour le déterminer et celles sur $\Delta\mu$ de la précision de notre hygromètre.

observations et l’équation (2.14) laissent supposer qu’il existe un champ critique à partir duquel la rotation est bloquée.

Si E est trop petit, le terme électrique est toujours plus petit que le couple de Leslie et nous avons donc $\gamma_1 d\phi/dt > 0$, la rotation continue. Au contraire, si E est suffisamment grand, nous pouvons considérer une solution où $\phi = \phi_{eq}$ est constant et respecte $0 = P_s E \sin(\Phi_E - \phi_{eq}) + \nu \Delta\mu$, la rotation est donc arrêtée. Le champ critique pour lequel le terme électrique devient plus grand que le couple de Leslie, quel que soit ϕ est :

$$E_c = \frac{\nu}{P_s} \Delta\mu \quad (2.15)$$

Expérimentalement, nous pouvons partir d’un champ fort où la rotation est bloquée et le réduire graduellement jusqu’à ce que la rotation reprenne. Cette mesure du champ critique peut être réalisée pour différentes valeurs de l’humidité (i.e de $\Delta\mu$) pour nous permettre de vérifier le comportement linéaire prédit par l’équation (2.15). Les résultats de ces expériences sont présentés dans la Figure 2.16 et l’ajustement linéaire donne une valeur du rapport entre le coefficient de Leslie et la polarisation spontanée :

$$\frac{\nu}{P_s} = (-8.2 \pm 0.9) \times 10^{-2} \text{ mol/m/C}$$

2.2.3.2 Angle d’équilibre avec le champ

Au-dessus du champ critique, la rotation est bloquée, mais cela ne veut pas dire pour autant que les molécules sont parfaitement alignées avec le champ électrique. Le terme

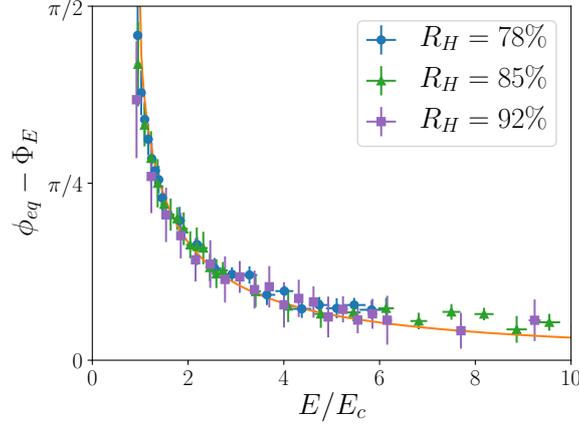


FIGURE 2.17 – Décalage d’alignement entre les molécules et le champ en fonction de l’intensité du champ électrique dans le régime à l’équilibre (au-dessus de E_c). La ligne solide correspond aux prédictions de l’équation (2.17) sans aucun paramètre ajustable. L’incertitude sur ϕ_{eq} provient des variations de cet angle sur la zone de mesure.

électrique $P_s E \sin(\Phi_E - \phi)$ et le couple de Leslie $\nu \Delta \mu$ s’équilibrent pour une valeur précise de l’angle azimuthal ϕ_{eq} donnée par l’équation :

$$\phi_{eq} - \Phi_E = \sin^{-1} \left(\frac{\nu \Delta \mu}{P_s E} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{E_c}{E} \right) \quad (2.16)$$

À l’aide de la correspondance entre l’intensité réfléchie et ϕ , nous pouvons mesurer l’intensité et en déduire l’angle d’équilibre pour différentes valeurs du champ électrique et de l’humidité.

Les mesures correspondantes sont présentées dans la Figure 2.17. Les données sont en accord avec l’équation (2.16) et les mesures se superposent sur une même courbe maîtresse lorsque E est adimensionné avec E_c .

2.2.3.3 Rotation inhomogène

En dessous du champ critique, les molécules tournent continuellement, mais la vitesse de rotation change au cours du temps à cause du champ électrique. La rotation est ralentie lorsque le terme électrique $P_s E \sin(\Phi_E - \phi)$ est négatif, c’est-à-dire lorsque $0 < \phi - \Phi_E < \pi$, et accélérée lorsqu’il est positif, c’est-à-dire lorsque $\pi < \phi - \Phi_E < 2\pi$. Les variations de ϕ peuvent être calculées en résolvant l’équation (2.14) quand $E < E_c$:

$$\phi - \Phi_E = 2 \tan^{-1} \left(r + \sqrt{1 - r^2} \tan \left(\sqrt{1 - r^2} \pi f t + C \right) \right) \quad (2.17)$$

Ici, nous avons posé $r = E/E_c$, f est la fréquence de rotation sans champ donnée par l’équation (2.9) et C est une constante d’intégration déterminée par les conditions initiales.

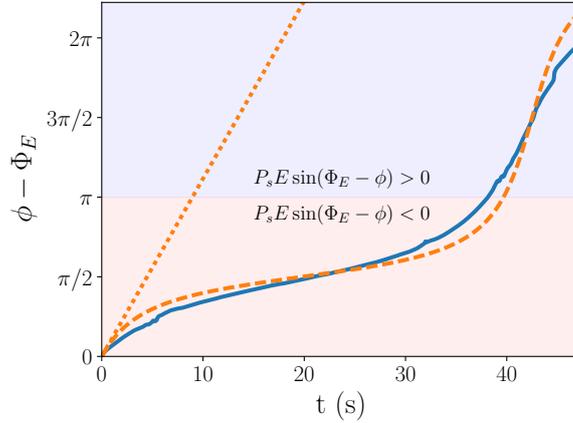


FIGURE 2.18 – Angle entre les molécules et le champ en fonction du temps dans le régime rotatoire (en dessous de E_c). La mesure est réalisée à $R_h = 84\%$ et $E = 0.34$ V/cm. La ligne solide correspond aux données expérimentales. La ligne en tiret correspond aux prédictions de l'équation (2.17). Les valeurs de r et f sont calculées à partir des valeurs de ν/P_s et ν/γ_1 données précédemment et il n'y a donc pas de paramètre ajustable ici. La ligne en pointillé correspond au cas $E = 0$ à une humidité identique.

Les prédictions de l'équation (2.17) ressemblent bien aux mesures expérimentales (voir la comparaison dans la Figure 2.18). L'accord n'est cependant pas parfait et des déviations par rapport à la courbe théorique sont visibles. Ces différences sont probablement dues au fait que nous avons négligé l'élasticité dans ces mesures. Les images révèlent en effet que la rotation n'est pas parfaitement uniforme sur tout le domaine, ce qui implique l'existence d'effets élastiques. De plus, nous avons remarqué que ces expériences sont extrêmement sensibles aux variations d'humidité. L'humidité agit en effet directement sur les deux paramètres variables de l'équation (2.17) (r et f). Tout cela rend ces expériences difficiles à contrôler, et c'est pourquoi nous n'avons pas poussé l'analyse plus loin.

2.3 Mesure des constantes K , γ_1 et P_s de la monocouche

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'effet Leslie de trois manières différentes. Il nous est cependant impossible de comparer ces mesures, car elles nous donnent uniquement le rapport entre le coefficient de Leslie ν et les trois autres paramètres impliqués dans la dynamique de la monocouche, à savoir la viscosité γ_1 , la constante élastique K et la polarisation spontanée P_s . Dans cette partie, nous présentons trois nouvelles expériences qui vont nous permettre de mesurer les rapports γ_1/P_s , K/P_s et K/γ_1 . Nous obtiendrons également la valeur absolue de K , ce qui nous permettra au final de calculer P_s et γ_1 .

2.3.1 Temps de réponse à une bascule du champ

La première des expériences que nous pouvons réaliser pour mesurer les rapports manquants est très simple et consiste à regarder à quelle vitesse les molécules s'alignent avec

le champ. Dans cette situation, nous mettrons donc en compétition le terme électrique et le terme visqueux. Ces mesures étant réalisées sur de grands domaines uniformes et à forte humidité, le terme élastique et le couple de Leslie sont négligeables. Dans ces conditions, l'équation (1.88) devient :

$$\gamma_1 \frac{d\phi}{dt} = P_s E \sin(\Phi_E - \phi) \quad (2.18)$$

Supposons maintenant qu'on parte d'un équilibre où $\phi = \phi_0$ et qu'à $t = 0$, un champ électrique d'amplitude E et d'orientation Φ_E est appliqué. Les molécules vont tourner pour s'aligner avec le champ. L'évolution précise de ϕ durant la bascule peut être calculée en résolvant l'équation (2.18), ce qui donne :

$$\phi(t) - \Phi_E = 2 \tan^{-1} \left(\tan \left(\frac{\phi_0 - \Phi_E}{2} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.19)$$

où nous avons introduit le temps caractéristique

$$\tau = \frac{\gamma_1}{P_s E} \quad (2.20)$$

Pour vérifier la dépendance de τ avec E , nous avons mesuré l'intensité réfléchie en fonction du temps quelques secondes après avoir basculé le champ électrique. À partir de la calibration de l'intensité, nous obtenons l'évolution de ϕ qui peut être comparée à l'évolution théorique de l'équation (2.19). Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures en faisant varier l'angle de départ ϕ_0 et le champ E . Des exemples de ces mesures sont présentées dans la Figure 2.19.

Dans ces figures, il est intéressant de noter la différence sur les pentes à $t = 0$. Pour une bascule démarrant avec un angle ϕ_E proche de $\pi/2$ du champ, le terme électrique est au plus fort dès le début et la rotation ralentit ensuite. Pour une orientation initiale du

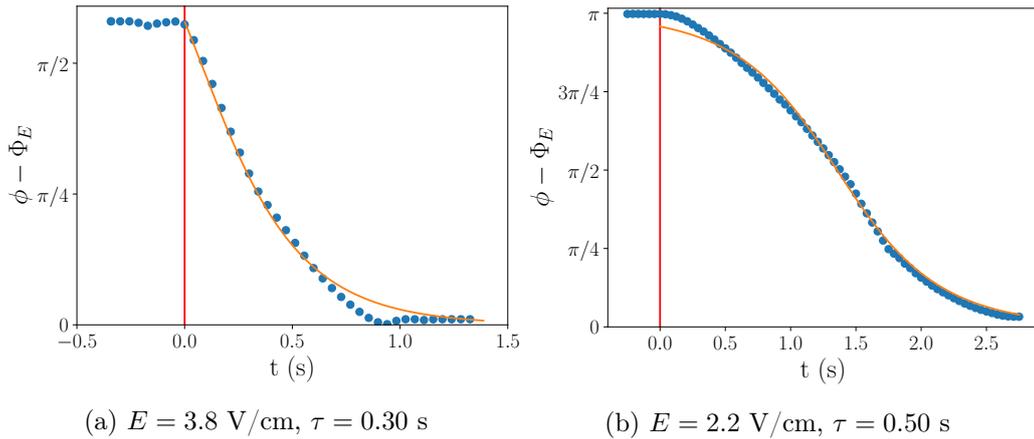


FIGURE 2.19 – Dynamique d'alignement lors d'une bascule du champ électrique. La barre verticale correspond à l'instant où le champ électrique est appliqué. La ligne solide correspond à un ajustement par l'équation (2.19) et donne une valeur de τ pour chaque mesure.

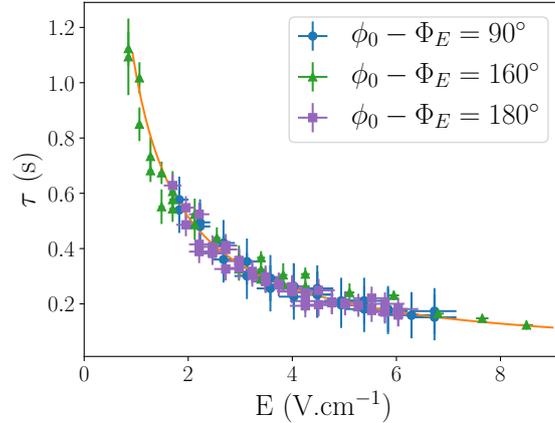


FIGURE 2.20 – Temps de réponse en fonction du champ électrique pour plusieurs valeurs de ϕ_0 . Les barres d'erreur sur τ viennent de l'ajustement des bascules et sont relativement importantes à cause de notre fréquence d'acquisition limitée. La ligne solide correspond à un ajustement où $\tau \propto 1/E$.

champ proche de $\phi_E = \pi$, la rotation est très lente initialement, car nous partons d'une position d'équilibre instable. Dans ce cas, les molécules peuvent basculer dans un sens ou dans l'autre. La rotation s'accélère ensuite et la vitesse passe par un maximum lorsque $\phi = \pi/2$.

Les valeurs de τ tirées de ces mesures sont tracées dans la Figure 2.20 et montrent que ce temps est bien inversement proportionnel à l'intensité du champ. La pente de la courbe nous donne une valeur du rapport entre la viscosité rotationnelle et la polarisation spontanée :

$$\frac{\gamma_1}{P_s} = (1.04 \pm 0.09) \times 10^2 \text{ s V/m}$$

Des mesures similaires ont déjà été réalisées dans des couches de Langmuir, mais avec un autre produit qui donne des valeurs presque un ordre de grandeur plus petites [57]. Nous verrons plus tard que ceci s'explique par une viscosité γ_1 plus élevée dans nos monocouches que dans ce produit.

2.3.2 Compression d'une paroi 2π sous champ électrique

Nous présentons maintenant une méthode pour mesurer le rapport entre le module élastique K et la polarisation spontanée P_s . Le principe de la mesure est simple et consiste à regarder la compression d'une paroi 2π sous l'effet du champ électrique (voir Figure 2.21). La largeur de la paroi 2π résulte de la compétition entre les termes électrique et élastique. D'un côté, le champ électrique essaie de maximiser la surface sur lesquelles les molécules sont alignées dans sa direction. De l'autre, le terme élastique est sensible aux larges gradients d'orientation où le tour de 2π est confiné.

Comme dans la section précédente, nous nous plaçons à fort taux d'humidité lorsque le terme de Leslie est négligeable. Le terme visqueux est quant à lui nul puisque nous nous

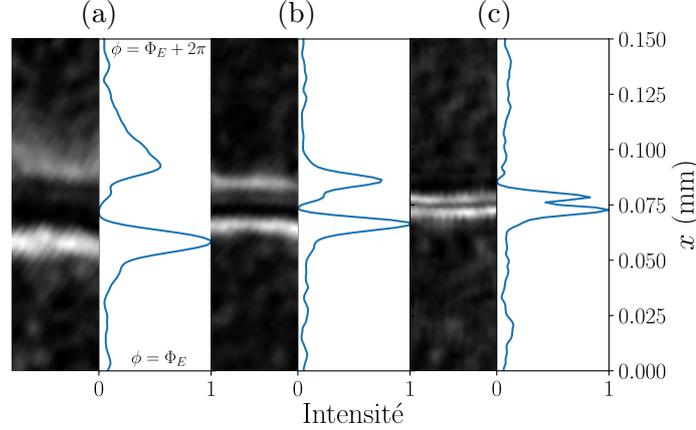


FIGURE 2.21 – Images et profils d'intensité au travers d'une paroi 2π isolée soumise à un champ électrique d'intensité croissante : (a) $E = 0.8$ V/cm (b) $E = 2.3$ V/cm (c) $E = 13.6$ V/cm. La direction du champ a été réglée à $\Phi_E = 0^\circ$. Ce choix de l'orientation du champ pour ces mesures n'est pas anodin, car c'est celui qui donne la meilleure résolution des parois (voir Figure 2.10c). Les variations de ϕ sur le tour de 2π sont alors bien visibles, car elles sont bien contrastées par rapport au fond noir où les molécules sont alignées avec le champ.

intéressons ici à une situation d'équilibre. Formellement, cet équilibre s'écrit donc sous la forme :

$$K\delta\phi + P_s E \sin(\phi_E - \phi) = 0 \quad (2.21)$$

Pour une paroi 2π bien droite, ϕ ne dépend que d'une coordonnée que nous noterons x et l'équation se réécrit :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{P_s E}{K} \sin(\phi_E - \phi) = 0 \quad (2.22)$$

La solution de cette équation avec les conditions aux limites $\phi(-\infty) = \Phi_E$ et $\phi(+\infty) = \Phi_E + 2\pi$ est :

$$\phi(x) - \Phi_E = 4 \tan^{-1} \left(e^{x/\lambda} \right) \quad (2.23)$$

où nous avons posé

$$\lambda = \sqrt{\frac{K}{P_s E}} \quad (2.24)$$

qui est la longueur caractéristique qui fixe la largeur de la paroi 2π .

Expérimentalement, des parois 2π isolées peuvent être obtenues par la même méthode que celle utilisée pour uniformiser l'orientation sur de grands domaines. La plupart des bandes ayant disparu, celles restantes sont suffisamment éloignées pour ne pas interagir entre elles. Pour les mesures, nous avons choisi des bandes qui étaient séparées de leurs voisines d'au moins 0.2 mm. Ceci est essentiel pour satisfaire au mieux les conditions aux bords, supposés à distance infinie dans la théorie.

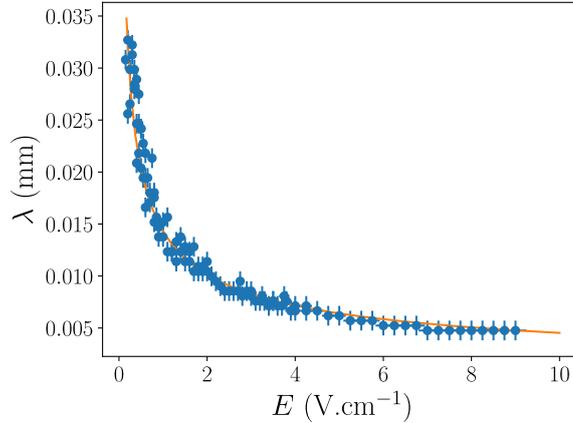


FIGURE 2.22 – Longueur caractéristique λ en fonction du champ électrique. La ligne solide correspond à un ajustement où $\tau \propto 1/\sqrt{E}$. Les barres d'erreurs sur la longueur λ viennent de notre méthode simplifiée pour la déterminer.

En pratique, les profils d'intensité sont trop bruités pour permettre l'obtention du profil $\phi(x)$ à partir de notre calibration optique. Pour cette raison, nous avons simplifié notre procédure de traitement et simplement mesuré la distance entre les deux bandes lumineuses visibles sur la Figure 2.21. De la calibration $I(\phi)$, nous savons que ces maximums d'intensité apparaissent pour des valeurs particulières de ϕ . À l'aide du profil théorique de l'équation (2.23) nous savons alors que la distance mesurée entre ces deux maximums correspond à 2.4λ . La validité de cette méthode pour déterminer λ a été vérifiée à faible champ lorsque le profil est bien résolu et qu'une analyse complète de l'intensité est possible.

Les résultats de ces mesures de λ en fonction de l'intensité du champs sont montrés dans la Figure 2.22. La dépendance $\lambda \propto 1/\sqrt{E}$ est confirmée et l'ajustement nous donne un rapport supplémentaire :

$$\frac{K}{P_s} = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ m J/C} \quad (2.25)$$

2.3.3 Fluctuations thermiques d'orientation

Nos expériences font intervenir quatre coefficients indépendants (ν , γ_1 , K et P_s). Il existe donc six rapports reliant ces paramètres. Pour l'instant, nous en avons mesuré cinq. Dans cette partie, nous présentons une mesure du rapport manquant qui est le rapport entre le coefficient élastique K et la viscosité γ_1 . Parmi toutes nos mesures, c'est probablement l'une des plus importantes, car elle nous donnera également la valeur de K , ce qui nous permettra ensuite de calculer les autres paramètres.

Notre détermination de K/γ_1 et de K se base sur la mesure des fluctuations thermiques de l'orientation des molécules. Théoriquement, il est attendu que la variance, définie par

$$\sigma^2(t) = \langle |\phi(0) - \phi(t)|^2 \rangle \quad (2.26)$$

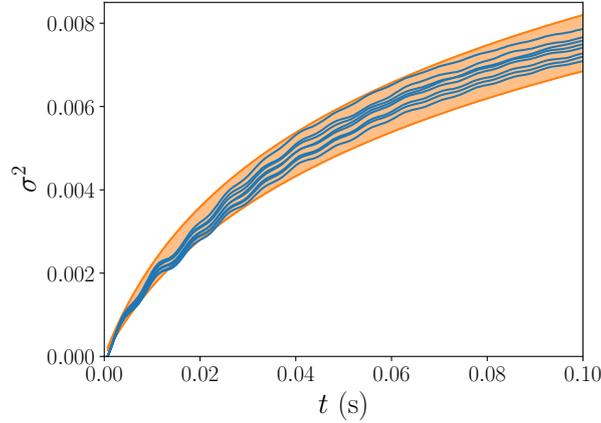


FIGURE 2.23 – Variance de l’orientation des molécules en fonction du temps. Les différentes courbes correspondent à différentes expériences. La région colorée correspond aux prédictions de l’équation (2.27) avec les valeurs de K et K/γ_1 prises à l’intérieur des barres d’erreurs spécifiées dans le texte.

diverge logarithmiquement dans le temps suivant la loi [58, 59] :

$$\sigma^2(t) = \frac{k_B T}{2\pi K} \ln \left(1 + \frac{Kt}{\gamma_1 \alpha} \right) \quad (2.27)$$

où α est la surface sur laquelle la mesure d’intensité est réalisée et T la température absolue de la monocouche.

Pour cette étude, il est important que les molécules soient bien orientées et qu’il n’y ait aucune dérive de l’orientation moyenne dans le temps. Nous avons donc bloqué la rotation Leslie des molécules en travaillant à haute humidité et avec un faible champ électrique de 0.25 V/cm. Il est important de préciser que le champ n’influence pas le résultat de l’équation (2.27) si α est petit devant λ^2 , où $\lambda = \sqrt{K/P_s E}$ est la longueur mesurée précédemment (voir Section 2.3.2). Le champ atténue uniquement les fluctuations de longueur d’onde plus grande que λ [57]. Cette condition est toujours respectée dans notre expérience où $\alpha = 1 \mu\text{m}^2$ et $E = 0.25 \text{ V/cm}$. Avec la valeur de K/P_s mesurée en Section 2.3.2, nous avons donc $\lambda = 30 \mu\text{m}$ et donc $\alpha/\lambda^2 = 0.003$ qui est bien largement plus petit que 1.

L’orientation instantanée des molécules est calculée à partir de l’intensité sur les images prises au microscope à angle de Brewster. Ces données sont ensuite analysées numériquement pour obtenir $\sigma^2(t)$. La Figure 2.23 présente nos mesures de $\sigma^2(t)$ réalisées sur différentes régions de la monocouche. Chaque courbe est moyennée sur au moins 5000 échantillons de durée 0.1 s avec une fréquence d’acquisition de 1400 Hz.

Sur cette figure, nous observons bien que la variance augmente avec le comportement logarithmique attendu. En regardant cette figure de plus près, nous discernons en plus des petites oscillations avec une fréquence bien définie, proche de 50 Hz. Ces oscillations

sont en fait un artefact de notre système d'acquisition d'images. Pour preuve, elles sont également observées en l'absence de la monocouche. Leurs amplitudes étant faibles, elles n'affectent pas l'allure générale de la courbe et peuvent être ignorées dans l'interprétation des données. L'ajustement des courbes par l'équation (2.27) donne :

$$D = \frac{K}{\gamma_1} = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{et} \quad K = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ J}$$

2.3.4 Vitesse des défauts

Avant de calculer les valeurs des autres constantes et de conclure sur nos expériences dans les couches de Langmuir, nous proposons une méthode alternative pour mesurer le rapport K/γ_1 . Cette nouvelle mesure consiste à regarder la vitesse relative de deux défauts s'éloignant l'un de l'autre sous l'effet des contraintes élastiques créées par les tours accumulés.

Cette situation est montrée dans la Figure 2.24 pour une paire unique de défauts ainsi que dans la Figure 2.11b où un plus grand nombre de défauts sont visibles.

La vitesse d'éloignement a été calculée théoriquement par Tsori et De Gennes et s'exprime sous la forme :

$$v = 2 \frac{K}{\gamma_1} \left(|\nabla \phi_0| - \frac{1}{2R} \right) / \ln \left(\frac{L}{r_c} \right) \quad (2.28)$$

Dans cette équation, $|\nabla \phi_0|$ est le gradient local d'orientation en l'absence des défauts, R est la distance entre les deux défauts, L est la taille du domaine sur laquelle les déformations relaxent et r_c est le rayon de cœur du défaut qui est typiquement de l'ordre de 3.5 nm.

Expérimentalement, les paires de défauts sont nucléées à l'aide de notre humidificateur comme expliqué en Section 2.1.6. Les images au microscope sont ensuite enregistrées et la vitesse est mesurée lorsque les défauts sont éloignés l'un de l'autre et que le terme attractif en $1/R$ est négligeable. Pour un gradient local de l'ordre de $|\nabla \phi_0| \sim 4\pi/0.1 \text{ mm}$ et une

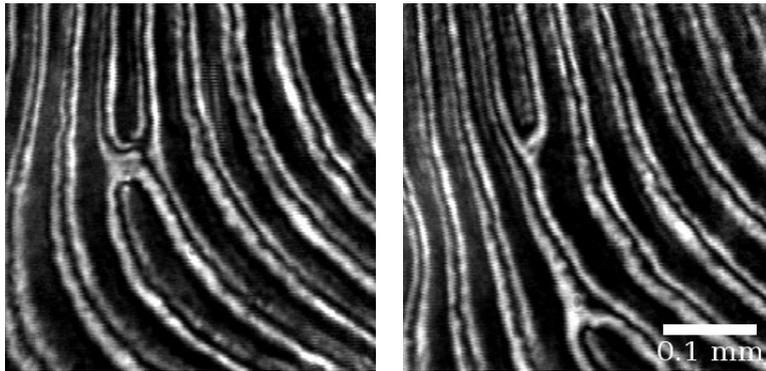


FIGURE 2.24 – Éloignement de deux défauts au milieu du réseau de franges. La première image a été prise peu après la nucléation de la paire de défauts. Les deux images sont séparées de 45 s.

largeur de domaine de l'ordre de $L \sim 1$ mm, nous mesurons une vitesse d'éloignement de l'ordre de $v \sim 0.2$ mm/min. L'équation (2.28) nous permet donc d'estimer la valeur de K/γ_1 qui est ici trouvé de l'ordre de 2×10^{-10} m²/s. Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que celle trouvée à partir de l'analyse des fluctuations thermiques.

2.4 Conclusions

2.4.1 Cohérence des résultats

Dans ce chapitre, nous avons étudié la physique de l'orientation des molécules d'une couche de Langmuir d'un produit cristal liquide chiral. Nous avons mesuré six rapports, ν/γ_1 , ν/K , ν/P_s , γ_1/P_s , K/P_s et K/γ_1 , qui font apparaître les quatre constantes caractéristiques du matériau utilisé, le coefficient de Leslie ν , la viscosité γ_1 , la constante élastique K et la polarisation spontanée P_s .

Si nos mesures des rapports sont indépendantes, les valeurs obtenues ne le sont pas. Par exemple, $\nu/\gamma_1 = (\nu/P_s)/(\gamma_1/P_s)$. En prenant en compte ces relations, il est possible d'augmenter la précision de nos résultats. En pratique, les nouvelles valeurs et les intervalles de confiance sont calculés en maximisant une fonction de vraisemblance prenant en compte toutes les mesures et les relations qui les lient. Plus de détails sur ce calcul sont donnés en Annexe 2.A où nous avons écrit la fonction de vraisemblance pour un exemple simplifié. L'analyse globale de nos valeurs donne les valeurs suivantes pour les rapports :

$$\begin{aligned}\frac{\nu}{\gamma_1} &= (-7.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ mol/J/s} \\ \frac{\nu}{K} &= (-4.3 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ mol/J/m}^2 \\ \frac{\nu}{P_s} &= (-8.0 \pm 0.4) \times 10^{-2} \text{ mol/m/C} \\ \frac{\gamma_1}{P_s} &= (1.00 \pm 0.08) \times 10^2 \text{ s V/m} \\ \frac{K}{P_s} &= (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-8} \text{ m J/C} \\ \frac{K}{\gamma_1} &= (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}\end{aligned}$$

Pour vérifier la cohérence de nos résultats, il est possible de calculer des combinaisons de ces rapports qui doivent être égales à 1 par construction. À partir de nos 6 rapports, nous pouvons composer trois combinaisons indépendantes qui donnent :

$$\begin{aligned}\frac{\nu}{\gamma_1} \frac{\gamma_1}{P_s} \frac{P_s}{\nu} &= 0.97 \pm 0.19 & \frac{\nu}{K} \frac{K}{P_s} \frac{P_s}{\nu} &= 0.97 \pm 0.19 \\ \frac{\nu}{K} \frac{K}{\gamma_1} \frac{\gamma_1}{\nu} &= 1.03 \pm 0.20\end{aligned}$$

Aux erreurs expérimentales près, ces combinaisons sont bien égales à 1, ce qui vient confirmer la cohérence de nos résultats.

2.4.2 Valeurs des constantes

À partir des valeurs des rapports et de notre mesure indépendante de K , il nous est possible de calculer les autres constantes du matériau :

$$\begin{aligned} K &= (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ J} \\ P_s &= (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ C/m} \\ \gamma_1 &= (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ kg/s} \\ \nu &= (-8 \pm 1) \times 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \end{aligned}$$

Rappelons que ces valeurs sont obtenues à 25°C et pour une pression de surface de 8 mN/m. Dans ces conditions, les valeurs données ici sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des matériaux similaires.

La constante élastique K est typiquement de l'ordre de 10^{-20} J dans les couches de Langmuir mais peut varier de 10^{-18} à 10^{-20} J suivant le composé et la température [57, 59].

Concernant la viscosité rotationnelle γ_1 , des mesures ont montré qu'elle augmente avec la pression de surface et diminue avec la température [59]. Elle peut varier sur presque 3 ordres de grandeur de 10^{-11} à 10^{-9} kg/s. Notre valeur est un peu grande en comparaison, mais s'explique par le fait que nous avons travaillé à une relativement haute pression et à basse température.

Enfin, notre valeur de la polarisation P_s semble grande en comparaison de celle mesurée dans des couches de Langmuir d'un dérivé de l'azobenzène [57]. Pour mieux comprendre notre valeur de P_s nous allons essayer d'estimer la valeur de la polarisation spontanée à partir du dipôle d'une molécule. La polarisation macroscopique P_s est en fait dérivée de la polarisation microscopique P_1 et du degré d'alignement entre les molécules [57] :

$$P_s \sim \frac{2}{2-x} \left(\frac{R}{\lambda_1} \right)^x P_1 \quad (2.29)$$

Ici, πR^2 est la surface par molécule, une donnée expérimentale connue, et λ_1 est la longueur de cohérence électrique $\sqrt{K/P_1 E}$. Le paramètre x caractérise la compétition entre les fluctuations thermiques et le comportement cohérent des molécules. Il est donné formellement par $x = k_B T / 2\pi K$. Dans notre cas, x est de l'ordre de 10^{-3} , et la polarisation spontanée P_s est donc pratiquement égale à celle des molécules P_1 . Cette dernière peut être calculée à partir du dipôle de la molécule et de la surface par molécule :

$$P_1 = \frac{\mu_{\parallel}}{\pi R^2} \quad (2.30)$$

Il est important de noter que seule la composante horizontale du dipôle $\mu_{\parallel} = \mu \sin \theta_t$ participe à la polarisation spontanée dans le plan qui nous intéresse. La valeur de μ a été calculée numériquement en utilisant un logiciel de chimie numérique (calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité sur Gaussian09). La valeur ainsi obtenue est $\mu = 2.9$ D. Sachant que $\mu/\pi R^2$ est de l'ordre de 2.7×10^{-11} C/m, nous en déduisons qu'un angle

d'inclinaison $\theta_t \sim 23^\circ$ permet d'expliquer nos mesures expérimentales. D'autre part, les calculs de mécanique quantique réalisés montrent que l'angle entre le dipôle et l'axe de la molécule est de l'ordre de 15° . Les molécules sont donc penchées par rapport à la normale à la surface d'un angle variant entre 8° et 38° suivant l'organisation des molécules dans la monocouche. Ces valeurs d'inclinaison sont communément observées dans les couches de Langmuir de cristaux liquides [56].

2.A Annexe : Calcul d'incertitudes

Nos mesures des différents rapports étant toutes reliées, il est important d'estimer de manière rigoureuse leurs valeurs et leurs intervalles de confiance. La question est donc de savoir comment utiliser l'intégralité de nos mesures pour déduire le plus précisément possible les valeurs de nos constantes physiques.

Prenons, par exemple, le rapport ν/γ_1 . Il est mesuré directement avec son intervalle de confiance à partir de la rotation Leslie des molécules. Mais il est également déterminé à partir des mesures de ν/P_s et γ_1/P_s . De ces deux déterminations de ν/γ_1 , nous pouvons calculer une moyenne pondérée et obtenir un nouvel intervalle de confiance, *a priori* meilleur. Cependant, cela n'améliore pas la précision sur la mesure de ν/P_s . Cela aurait été cependant le cas si nous avions commencé par travailler sur ν/P_s à partir de sa mesure directe et des deux autres rapports ν/γ_1 et γ_1/P_s .

La question est donc de savoir dans quel ordre calculer les incertitudes. La réponse est simple et toutes les valeurs et leurs intervalles de confiance doivent être calculés simultanément. La méthode pour cela est de maximiser la fonction de vraisemblance globale prenant en compte toutes les mesures et les relations entre elles [60].

Pour une mesure unique, nous écrivons une fonction de vraisemblance de la forme :

$$P(\hat{X}) = e^{-\text{Err}(\hat{X})} \quad (2.31)$$

avec la fonction d'erreur

$$\text{Err}(\hat{X}) = \frac{(\hat{X} - x)^2}{2 dx^2} \quad (2.32)$$

$P(\hat{X})$ correspond en fait à la probabilité que la vraie valeur de X soit \hat{X} connaissant une mesure $x \pm dx$. Pour cette fonction de vraisemblance unique, nous pouvons remarquer que la valeur $\hat{X} = x$ correspond au maximum de $P(\hat{X})$ ou au minimum de $\text{Err}(\hat{X})$. D'autre part, remarquons également que dx est par construction le deuxième ordre du développement de Taylor de la fonction d'erreur prise à son minimum.

Dans le cas de plusieurs mesures intriquées, il suffit d'écrire une fonction de vraisemblance par mesure. La fonction de vraisemblance globale est alors le produit des différentes fonctions de vraisemblance. Reprenons l'exemple des trois rapports. Pour simplifier les écritures, nous noterons $\hat{X} = \nu/\gamma_1$, $\hat{Y} = \nu/P_s$ et $\hat{Z} = \gamma_1/P_s$, et nous avons alors $\hat{X} = \hat{Y}/\hat{Z}$. À partir des mesures réalisées ($x \pm dx$, $y \pm dy$ et $z \pm dz$), nous pouvons donc écrire la fonction d'erreur globale sous la forme :

$$\begin{aligned} \text{Err}(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) = & \frac{(\hat{X} - x)^2}{2 dx^2} + \frac{(\hat{Y} - y)^2}{2 dy^2} + \frac{(\hat{Z} - z)^2}{2 dz^2} \\ & + \frac{(\hat{Y}/\hat{Z} - x)^2}{2 dx^2} + \frac{(\hat{X}\hat{Z} - y)^2}{2 dy^2} + \frac{(\hat{Y}/\hat{X} - z)^2}{2 dz^2} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dans cette expression, les termes de la première ligne correspondent aux contributions des mesures directes. Les termes de la seconde ligne font ensuite intervenir la relation entre

les mesures. Ils apparaissent comme des termes de couplage entre les variables de notre fonction d'erreur.

La fonction d'erreur écrite ici est une fonction de nos trois grandeurs \hat{X} , \hat{Y} , \hat{Z} et présente un minimum global plus ou moins large suivant la cohérence des mesures. Les valeurs optimales des grandeurs qui nous intéressent correspondent à ce minimum. Les intervalles de confiance dépendent, quant à eux, de la largeur du minimum. Ils sont obtenus en développant la fonction Err en série de Taylor à l'ordre 2 proche du minimum.

Chapitre 3

Effet Leslie dans les films libres : expériences

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale des films libres de Smectique C*. Après une description du système, nous nous intéresserons aux effets d'un flux d'éthanol transverse au film.

Comme dans les couches de Langmuir, il est possible d'observer un enroulement de la texture dû au couple de Leslie chimio-mécanique. La dynamique du film est cependant différente puisque des écoulements sont maintenant possibles. Ces derniers peuvent être causés par un effet de *backflow*, provoqué par la rotation du directeur, ou bien directement par la force de Leslie chimio-hydrodynamique dont nous avons dérivé l'expression théorique dans le premier chapitre.

Comme expliqué dans l'introduction, les deux couplages de Leslie ont déjà été observés dans les films libres de Smectique C*. Seki et Tabé ont en effet observé la rotation des molécules ainsi que des écoulements *via* l'advection de traceurs [33, 34]. Cependant, leurs mesures ont été faites dans des géométries non contrôlées. Premièrement, leur étude du couple de Leslie chimio-mécanique a été faite sur un motif en forme de cible fortement enroulé. La mesure n'est donc pas directement reliée au coefficient de Leslie, mais aussi à

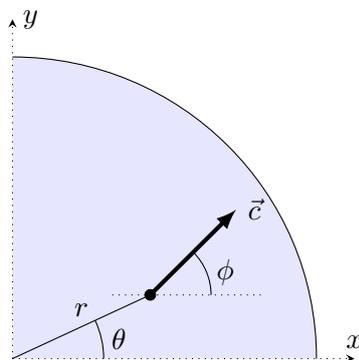


FIGURE 3.1 – Rappel sur les notations utilisées pour étudier la texture des films.

l'élasticité. Deuxièmement, leur mesure de la force de Leslie chimio-hydrodynamique est réalisée sur une texture changeante, mal définie (voir Figure 3 dans l'introduction). Il est de plus très difficile de visualiser ce qu'il se passe sur leurs images. Une étude quantitative de leurs observations dans le cadre de la théorie de Leslie semble donc compliquée, voire impossible.

L'objectif de ce chapitre est donc de mettre en évidence dans des géométries contrôlées les effets d'un flux d'éthanol sur le film en identifiant séparément les contributions du couple chimio-mécanique et de la force chimio-hydrodynamique.

3.1 Système expérimental

3.1.1 Produit utilisé

L'intégralité de nos mesures ont été réalisées avec du FELIX M4851-100 (Merck). Il s'agit d'un mélange commercial dont nous ne connaissons malheureusement pas la composition. Ce cristal liquide présente l'avantage d'être dans la phase Smectique C* sur une très large gamme de température comme le montre sa séquence de phases :

Cristal — $< -20^{\circ}\text{C}$ — Smectique C* — 67°C — Smectique A — 71°C
 — Cholestérique — 76°C — Isotrope.

Cela rend ce mélange très facile à utiliser puisqu'il est en phase Smectique C* à la température ambiante contrairement à beaucoup de produits purs comme le DOBAMBC qui présente la phase Smectique C* à haute température, entre 76°C et 94°C . Notons que le FELIX forme également des couches de Langmuir stables à la surface de l'eau et manifeste un effet Leslie. L'effet est cependant plus faible qu'avec le produit MHPPPBC que nous avons utilisé pour réaliser toutes les mesures du chapitre précédent.

3.1.2 Four et cadre

Toutes nos expériences ont été réalisées à l'intérieur d'un four en cuivre fait sur mesure (voir Figure 3.2). La température du four est mesurée avec une sonde Pt100. Dans toutes

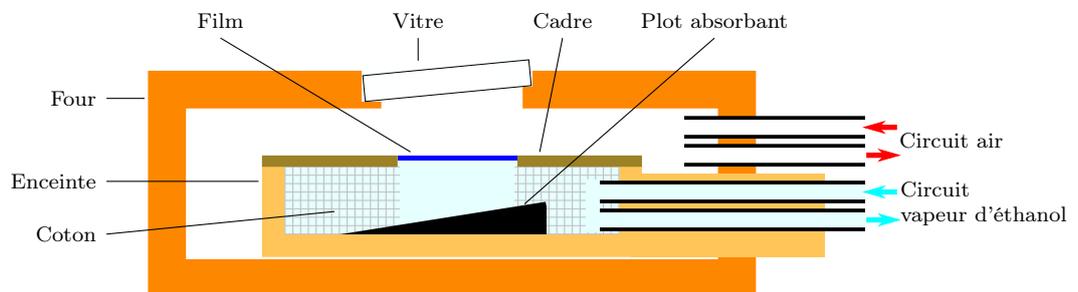


FIGURE 3.2 – Schéma représentant le four utilisé pour nos expériences.

nos expériences le four est réglé à 25 °C avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un régulateur de température RKC CB100. Une climatisation permet de maintenir en toute saison la température de la pièce à une température légèrement plus basse, de l'ordre de 21°C. Le film est observé au microscope en réflexion (Laborlux 12Pol, Leica) au travers d'une lamelle de verre qui assure l'isolation thermique du film.

À l'intérieur du four est placée une enceinte secondaire. Le dessus de cette enceinte est constitué d'un cadre sur lequel le film de cristal liquide est tendu. Durant la durée de cette thèse, nous avons essayé différents types de cadre. Nous avons initialement commencé avec des cadres rigides usinés en PEEK mais ces derniers étaient trop épais et le trou peu précis. Nous avons ensuite essayé de réaliser des cadres en perçant des feuilles d'acier ou de Mylar d'épaisseur comprise entre 0.1 et 0.5 mm. La difficulté est alors de percer un trou dans la feuille sans la déformer. Pour cela, la meilleure méthode est de comprimer la feuille entre deux plaques épaisses de plastique rigide (PVC) et de percer à travers l'assemblage. Cette technique, bien que chronophage, donne des résultats satisfaisants avec les feuilles en Mylar (mais pas celles en acier). Néanmoins, les cadres ainsi fabriqués s'abîment dans le temps et il est nécessaire de les remplacer régulièrement.

Une meilleure solution est d'utiliser des sténopés destinés aux montages optiques. Ces derniers sont disponibles chez Edmunds (par exemple) dans différentes tailles et matériaux. En accrochant le sténopé sur un support, nous obtenons un trou durable ayant un état de finition irréprochable. Dans nos expériences, nous avons le plus souvent utilisé des sténopés d'un diamètre de 0.6 mm réalisés dans des feuilles d'acier d'épaisseur 200 μm . Comme le film comporte un ménisque plus ou moins large, nous obtenons au final une surface d'étude d'un diamètre proche de 0.5 mm.

3.1.3 Contrôle de la pression de vapeur de l'éthanol

Comme dans les expériences sur les couches de Langmuir, il est important de contrôler l'atmosphère de part et d'autre du film. Dans ces nouvelles expériences, nous avons décidé d'utiliser de l'éthanol en phase gazeuse comme moteur de l'effet Leslie. Avec cet alcool, les effets Leslie sont incroyablement puissants ce qui facilite leur observation. De plus, l'éthanol ne semble pas dégrader le cristal liquide, même sur des durées d'étude longues. Notez que nous avons aussi observé des effets Leslie en faisant diffuser de l'eau, de l'oxygène ou de l'azote au travers du film, mais l'intensité des effets observés était bien moindre, car ces molécules sont nettement moins miscibles que l'éthanol dans le cristal liquide.

En pratique, les compositions des atmosphères à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte sont contrôlées indépendamment *via* deux circuits de gaz (voir Figure 3.2). Plus précisément, un mélange air-éthanol est injecté à l'intérieur de l'enceinte (sous le film) et de l'air sec est injecté à l'extérieur (au-dessus du film).

Le mélange air-éthanol est réalisé comme indiqué sur la Figure 3.3. De l'air sec (ici de l'air synthétique fourni par une bouteille sous pression) est mis à buller dans un compartiment scellé rempli d'éthanol. Ce dernier est placé dans un bain thermostaté Julabo qui le maintient à une température constante de 18°C. Nous obtenons donc en sortie de l'air saturé en vapeur d'éthanol à sa pression de vapeur saturante à 18°C. Notons qu'utiliser

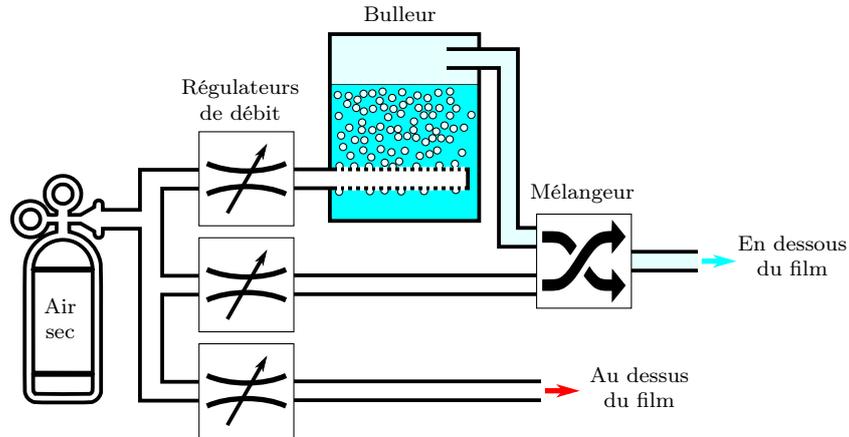


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif permettant de réaliser le mélange air-éthanol.

une température plus faible que la température ambiante (ici toujours proche de 21°C) nous permet d'éviter la condensation de l'éthanol dans le reste du circuit. L'air saturé en éthanol est ensuite mélangé à de l'air sec dans un compartiment mélangeur. Deux contrôleurs Bronkhorst EL-FLOW pilotés par un programme LabView permettent de contrôler les débits respectifs d'air sec et d'air saturé en éthanol à l'entrée du mélangeur et donc de fixer précisément la composition du mélange. Un autre contrôleur Bronkhorst permet de fixer le débit d'air sec injecté au-dessus du film. Avec ce dispositif, il est donc possible de contrôler à la fois les débits au-dessus et en dessous du film et le pourcentage de vapeur d'éthanol dans l'air injecté dans l'enceinte sous le film.

Nous souhaitons finalement faire quelques remarques sur ce dispositif.

Tout d'abord, son bon fonctionnement a été vérifié en remplaçant l'éthanol par de l'eau et en mesurant l'humidité en sortie du mélangeur à l'aide d'un hygromètre. Les valeurs attendues sont en très bon accord avec les valeurs données par l'hygromètre.

Plus important, nous avons vérifié que les résultats présentés dans ce chapitre sont quasi indépendants des débits d'air sec et d'air chargé en éthanol injectés de part et d'autre du film. Autrement dit, nous avons vérifié que c'est principalement le pourcentage de vapeur d'éthanol qui compte dans les expériences présentées¹. Pour se rendre compte de l'importance du débit, notons que le volume de l'enceinte sous le film est de l'ordre de 3 mL. Pour un débit maximum de 50 mL/min, l'atmosphère dans l'enceinte est donc remplacée en totalité toutes les 4 secondes environ. En pratique, la plupart de nos expériences ont été réalisées en utilisant un débit de 20 mL/min. L'enceinte est également remplie de coton afin de casser les écoulements d'air à l'intérieur et limiter au maximum les écoulements parasites dans le film. Avec cette précaution, aucun écoulement significatif n'est observé dans le film lorsque de l'air sec est injecté des deux côtés du film, même aux plus forts débits. Ces précautions sont fondamentales et nous permettent d'affirmer que

1. Il faut toutefois noter ici qu'une très légère augmentation de l'effet Leslie a été observée lorsque le débit est augmenté, mais nous n'avons pas étudié cette dépendance en détail, faute de temps.

les écoulements observés dans les films sont bien dus à la force de Leslie et/ou à des effets de *backflow* et ne sont pas liés à des écoulements d'air au voisinage du film.

Enfin, soulignons l'importance de contrôler l'atmosphère au-dessus du film, et cela pour deux raisons. Premièrement, il faut évacuer les vapeurs d'éthanol ayant traversé le film afin de maintenir le gradient de concentration souhaité. Deuxièmement, il faut éviter que l'eau contenue dans l'air de la pièce ne vienne créer un effet Leslie parasite non contrôlé.

Dans les films libres, la variable de contrôle de l'effet Leslie sera donc la différence en pression de vapeur d'éthanol de part et d'autre du film. Cette dernière s'exprime simplement en fonction du pourcentage de vapeur introduit et de la pression de vapeur saturante de l'éthanol à 18°C, étalonnée à 5.16 kPa :

$$\Delta P = \% \times P_{\text{sat}} \quad (3.1)$$

Avec cette variable, nous écrirons donc le couple de Leslie sous la forme :

$$\vec{\Gamma}^{\text{cm}} = \nu \Delta P \vec{k} \quad (3.2)$$

Notons qu'avec ces conventions, ν n'a pas la même dimension que dans le chapitre précédent où nous avons utilisé la différence de potentiel chimique pour exprimer le couple de Leslie.

3.1.4 Montage optique

Pour visualiser le film et sa texture, nous avons utilisé un microscope à réflexion polarisé (voir Figure 3.4). Le film est éclairé avec une lampe à vapeur de mercure équipée d'un filtre vert (546 nm) ou d'un filtre bleu (436 nm). Un plot noir absorbant dont la surface est inclinée par rapport à l'horizontale est placé sous le film afin d'éliminer les réflexions autres que celles provenant du film. Pour la même raison, la lamelle fermant le four est aussi légèrement inclinée par rapport à l'horizontale pour que les réflexions parasites à sa surface sortent de l'objectif.

La position du film dans le four peut être ajustée avec une platine XY ce qui permet de sélectionner facilement la zone d'étude à fort grossissement ou lors d'acquisitions à haute vitesse sur des fenêtres de taille réduite. Le film peut également être tourné à volonté puisque l'ensemble {four + platine} est placé sur une platine tournante.

Les images sont acquises avec une caméra sCMOS (Zyla 4.2 MP, Andor) ayant une résolution de 0.51 μm avec un objectif $\times 10$ ou de 0.25 μm avec un objectif $\times 20$. Cette caméra nous permet aussi d'acquérir des images à haute vitesse (jusqu'à 1600 images par seconde) sur une fenêtre de taille réduite.

Pour être sensible à l'orientation des molécules, le microscope est équipé d'un polariseur et d'un analyseur. Comme dans les couches de Langmuir, il est possible de mesurer l'intensité réfléchie du film en fonction de l'orientation du \vec{c} -directeur. Pour cela, l'orientation des molécules est bloquée en appliquant un champ électrique et le film est ensuite tourné en utilisant la platine tournante du microscope. Dans ce cas, nous savons que le

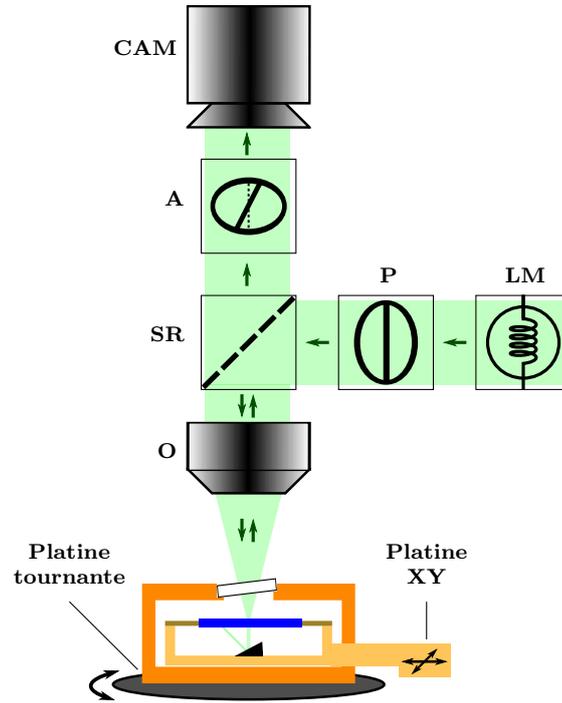


FIGURE 3.4 – Schéma du dispositif optique permettant la visualisation du film et de sa texture.

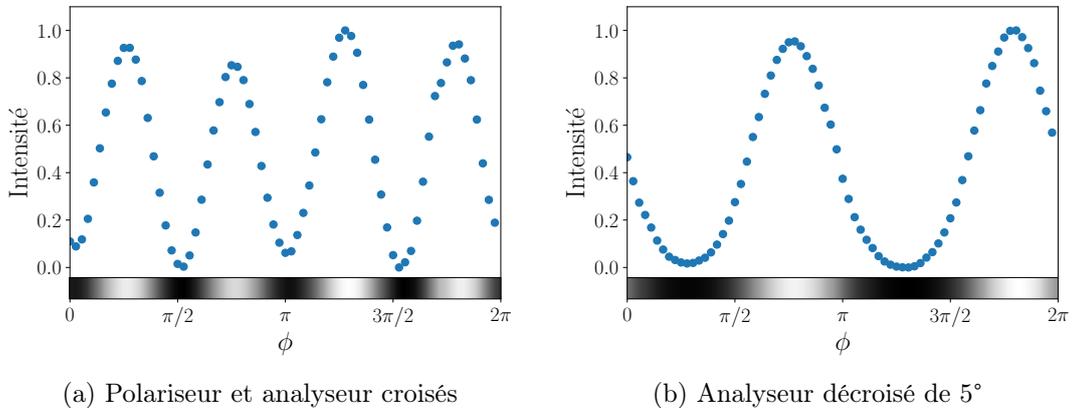


FIGURE 3.5 – Intensité réfléchie en fonction de l'orientation du \vec{c} -directeur.

\vec{c} -directeur est perpendiculaire au champ électrique. Ces mesures permettent de calibrer l'intensité réfléchie $I(\phi)$ et de connaître de manière absolue l'orientation des molécules à partir des images. Un exemple d'une telle mesure est présentée dans la Figure 3.5.

Lorsque les deux polariseurs sont parfaitement croisés, un tour de 2π du \vec{c} -directeur apparaît comme une alternance de quatre franges sombres et quatre franges lumineuses comme il est possible de le voir sur l'image d'un défaut dans la Figure 3.7a. L'intensité

réfléchi est cependant faible et le contraste n'est pas optimal dans cette configuration. Il est plus intéressant de décroiser légèrement les polariseurs (d'environ 5°) ce qui augmente significativement l'intensité et le contraste des images. Un tour du \vec{c} -directeur apparaît alors comme une alternance de deux franges sombres et lumineuses (voir Figure 3.7b).

3.1.5 Conditions aux bords et défauts d'orientation

Comme expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, les molécules de cristal liquide cherchent à toutes s'aligner dans la même direction pour minimiser l'énergie élastique. La configuration où le champ du \vec{c} -directeur est uniforme n'est cependant pas possible dans les films libres étirés sur un cadre circulaire, car les molécules s'ancrent au niveau du ménisque. Il en résulte une frustration qui se matérialise par la présence d'un défaut $+1$ ².

Dans nos expériences, nous avons observé trois configurations différentes (voir Figure 3.6).

Le plus souvent, nous obtenons un film où le défaut est ancré au bord du film. Nous observons alors soit un unique défaut $+1$ (Figure 3.6a), au travers duquel le \vec{c} -directeur tourne de 2π , soit une paire de défauts $+1/2$ (Figure 3.6b) au travers desquels le \vec{c} -directeur tourne de π . La position relative des deux défauts $+1/2$ peut varier. Ces derniers peuvent être diamétralement opposés (comme dans la Figure 3.6b) ou être situés très proches (comme dans la Figure 3.14a). En général, le ou les défauts restent fixes lorsqu'ils sont aux bords.

Plus rarement, le défaut $+1$ est situé dans le corps du film. Dans ce cas le défaut vient se placer au centre du film lorsqu'il est au repos pour limiter l'énergie élastique du système. Le défaut peut en revanche se déplacer sous l'effet des écoulements ou du couple élastique lorsqu'un flux d'éthanol traverse le film. Nous verrons plus tard que le comportement du film est alors très différent suivant que le défaut est bloqué au bord ou libre de se déplacer à l'intérieur du film.

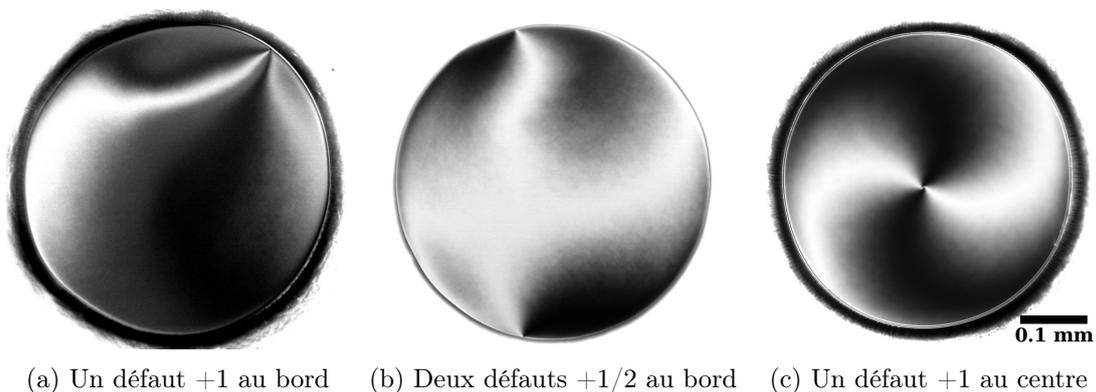


FIGURE 3.6 – Les trois configurations rencontrées fréquemment.

2. Ou de plusieurs défauts dont la somme des rangs topologiques est égale à $+1$.

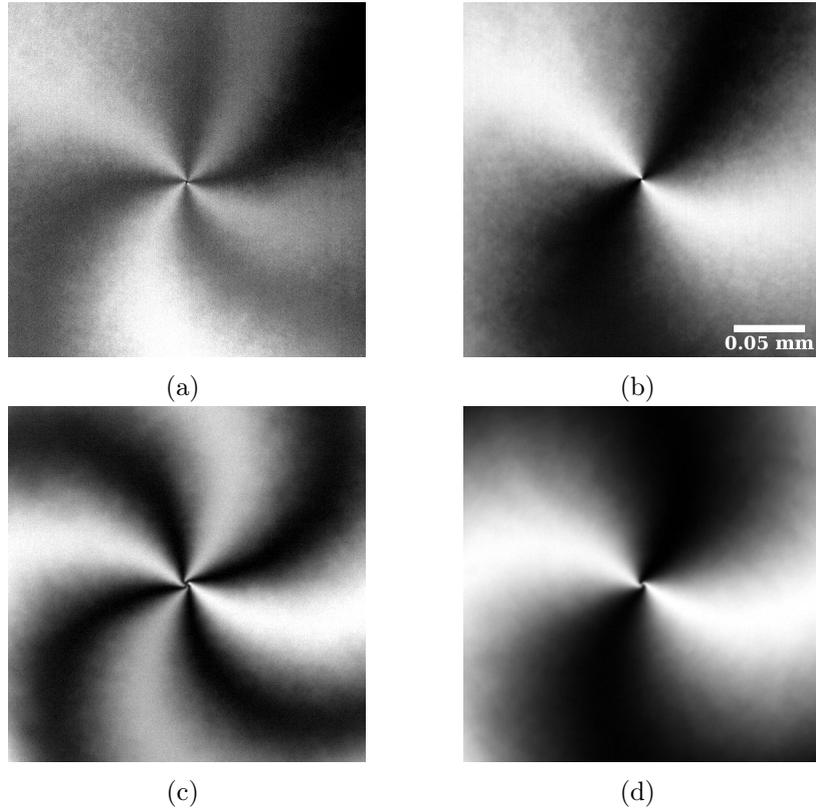


FIGURE 3.7 – Image au microscope à réflexion polarisé de deux défauts $+1$ différents. Pour (a) et (c), les polariseurs sont croisés. Pour (b) et (d), l’analyseur est tourné de 5° . En parcourant un cercle autour du défaut, l’orientation du \vec{c} -directeur tourne de 2π .

La comparaison de la courbe d’intensité avec les images expérimentales donne d’importantes informations sur les films étudiés. Tout d’abord, l’analyse de l’intensité autour des défauts nous permet d’étudier l’organisation du \vec{c} -directeur au voisinage du cœur. Dans nos expériences, nous avons observé deux types de défauts différents (voir Figure 3.7).

Un exemple du premier type est montré entre polariseurs croisés sur la Figure 3.7a. Sur cette image, les franges sombres correspondent aux orientations $\phi = 0, \pi/2, \pi$ et $3\pi/2$ d’après la Figure 3.5a. Ces dernières apparaissent horizontales et verticales sur l’image. Proche du défaut, nous sommes donc dans une configuration soit purement radiale, soit purement circulaire. L’indétermination est levée en observant le défaut entre polariseurs légèrement décroisés (Figure 3.7b) qui permet de conclure que le défaut est parfaitement radial.

Le second type de défaut observé est visible sur la Figure 3.7c. Dans ce cas, les branches sombres n’arrivent plus au niveau du cœur de manière parfaitement horizontale ou verticale, ce qui signifie que le défaut n’est plus parfaitement radial, mais présente de fortes distorsions très près du cœur.

Suivant les expériences, un type de défaut ou l’autre peut être obtenu. Notons que

ces différentes configurations ont déjà été observées par Loh, Kraus et Meyer [61] qui expliquent par ailleurs qu'elles correspondent à des solutions stables et métastables des équations de l'élasticité à l'équilibre. Dans nos études, nous n'avons pas fait particulièrement attention aux différences entre ces deux configurations. Nous verrons dans le prochain chapitre que l'organisation proche du cœur du défaut n'a de toute manière pas grande importance dans les situations qui nous intéressent.

Pour les deux types de défauts observés, l'orientation en dehors du cœur est pratiquement la même et correspond à une configuration radiale au centre du film. Loin du centre, en revanche, la texture d'équilibre prend la forme d'un S comme le montre la Figure 3.6c, les branches sombres et lumineuses tournant d'environ $\pi/2$ en parcourant un rayon. Ces déformations sont dues à une rotation du \vec{c} -directeur qui passe d'une configuration radiale au centre (ou pratiquement radiale pour le défaut déformé) vers une configuration circulaire au bord du film.

3.1.6 Mesure de l'épaisseur

Les films de Langmuir du chapitre précédent présentaient l'avantage de toujours faire la même épaisseur : une unique monocouche de molécules. Avec les films libres suspendus, l'épaisseur du film est une nouvelle variable dont il faut tenir compte. Cette dernière est bien sûr un multiple de l'épaisseur d'une couche, mais le nombre de couches peut varier d'une expérience à l'autre. Nous verrons d'autre part que nos mesures de l'effet Leslie dépendent de l'épaisseur du film. Cette grandeur doit donc être déterminée pour chaque expérience afin de pouvoir comparer entre elles les différentes séries de mesures.

Pour obtenir l'épaisseur d'un film, la méthode la plus simple est de mesurer sa réflectivité au microscope sans les polariseurs. Les films smectiques ayant deux surfaces parallèles séparées par une faible épaisseur, ils se comportent comme un interféromètre de Fabry-Pérot parfait. La réflectivité du film s'écrit donc :

$$R(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_i(\lambda)} = \frac{\sin^2 \mathcal{H}}{E + \sin^2 \mathcal{H}} \quad (3.3)$$

où I_i est l'intensité incidente et I_r l'intensité réfléchie. Nous avons posé ici :

$$\mathcal{H} = \frac{2\pi nH}{\lambda} \quad \text{et} \quad E = \frac{4n^2}{(n^2 - 1)^2} \quad (3.4)$$

avec n l'indice de réfraction moyen du cristal liquide, H son épaisseur et λ la longueur d'onde dans le vide de la lumière.

Différentes épaisseurs de film auront donc des réflectivités différentes. Cela se voit directement sur l'image d'un film tout juste étiré qui n'est pas encore homogène en épaisseur (Figure 3.8).

3.1.6.1 Mesure de l'indice

Afin de pouvoir remonter à l'épaisseur du film à partir de sa réflectivité, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction du film. Pour l'obtenir, nous avons utilisé un film très

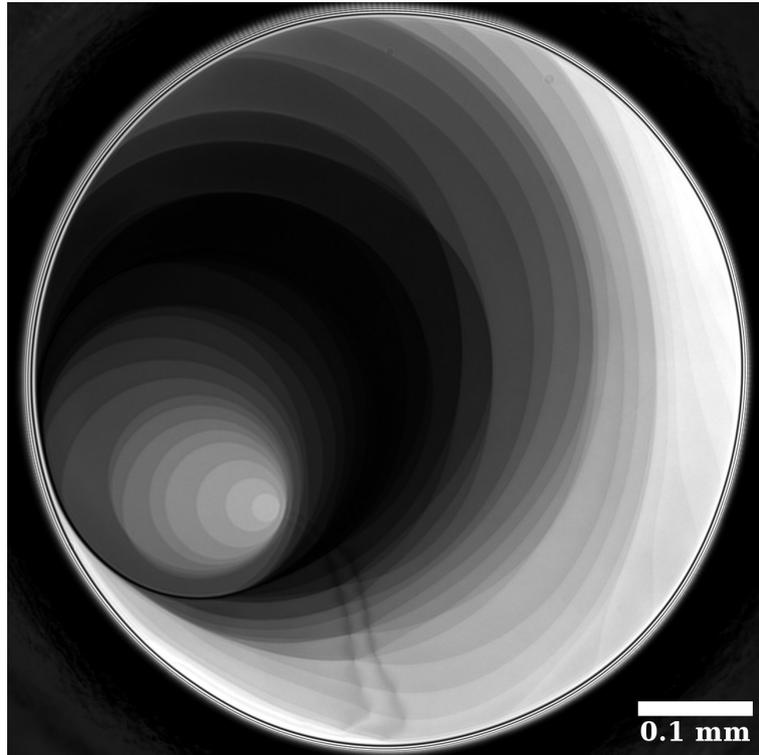


FIGURE 3.8 – Image au microscope d’un film fraîchement étirée non uniforme en épaisseur éclairée en lumière monochromatique à $\lambda = 546$ nm. Chaque région est caractérisée par son niveau de gris et possède une épaisseur différente de ses voisines. Dans la plupart des cas, la différence d’épaisseur entre deux régions adjacentes correspond à une couche unique de molécules.

épais (de plusieurs micromètres) et nous avons mesuré son spectre complet de réflectivité $R(\lambda)$.

Pour un film épais où H est de l’ordre de quelques λ , la réflectivité est une fonction oscillante de la longueur d’onde. D’après l’équation (3.3), son amplitude est $1/(E + 1)$, ce qui nous donne une mesure de n . L’évolution de sa phase est, quant à elle, liée au produit nH .

Expérimentalement, il est possible d’obtenir un film épais en étirant doucement le cristal liquide à une température proche de la transition vers la phase smectique A. Une fois le film tendu, la température est ensuite diminuée jusqu’à 25°C qui est notre température de travail habituelle. Le spectre de réflexion est alors mesuré. Pour cela, la lampe à vapeur de mercure de notre microscope est remplacée par un monochromateur permettant de sélectionner la longueur d’onde d’éclairage. Un moteur pas à pas et une interface Labview nous permettent de mesurer rapidement et automatiquement l’intensité réfléchie $I_r(\lambda)$ du film pour des longueurs d’onde comprises entre 450 et 800 nm. L’intensité incidente $I_i(\lambda)$ est calibrée en positionnant un miroir à la place du film. Le rapport de ces deux mesures

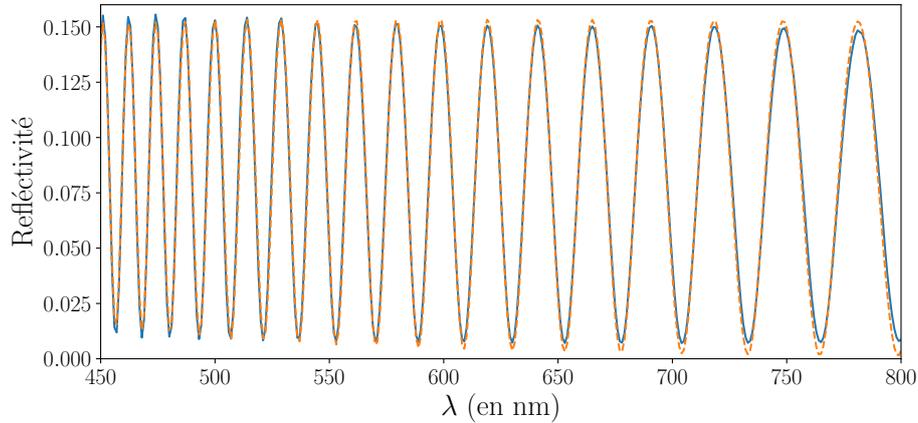


FIGURE 3.9 – Réflectivité d’un film très épais en fonction de la longueur d’onde utilisée. La ligne solide correspond aux mesures et celle en tirets à un ajustement par l’équation (3.3). Nous déterminons ainsi l’épaisseur du film ($5.81 \pm 0.01 \mu\text{m}$) et les coefficients A et B permettant de calculer l’indice.

donne le spectre de réflectivité $R(\lambda)$ désiré.

Un exemple d’une telle mesure est présenté sur la Figure 3.9. L’ajustement est cependant légèrement plus compliqué qu’expliqué ci-dessus. Comme nous étudions le spectre sur une large gamme de longueurs d’onde, nous avons remarqué qu’il était nécessaire d’inclure les variations de l’indice avec la longueur d’onde. Ces dernières sont données par la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.5)$$

Ajuster les paramètres A , B et H plutôt que juste n et H a grandement amélioré la correspondance avec les mesures expérimentales.

En répétant cette mesure sur plusieurs films d’épaisseurs différentes nous avons trouvé en moyenne :

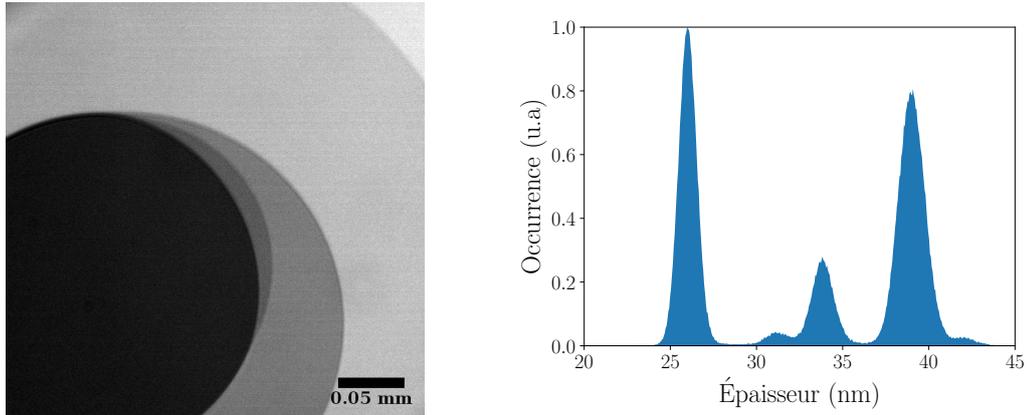
$$A = 1.503 \pm 0.005 \quad \text{et} \quad B = 6.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$$

ce qui donne pour indices aux longueurs d’onde utilisées :

$$n(\lambda = 546 \text{ nm}) = 1.522 \quad \text{et} \quad n(\lambda = 436 \text{ nm}) = 1.534$$

3.1.6.2 Épaisseur des couches

Connaissant l’indice, nous pouvons déterminer l’épaisseur d’un film fin à l’aide de la mesure de $R(\lambda)$ à une longueur d’onde unique. La mesure ainsi réalisée est précise à ± 1 nm. L’épaisseur étant forcément un multiple de l’épaisseur d’une couche, il est possible d’exprimer cette donnée en terme de nombre de couches. Pour cela il est donc nécessaire de connaître l’épaisseur d’une couche unique.



(a) Image d'un film avec 5 épaisseurs différentes. (b) Histogramme des épaisseurs mesurées

FIGURE 3.10 – Mesure des différentes épaisseurs présentes dans un même film.

Dans cette optique, nous avons réalisé une campagne de mesures dont l'objectif était d'obtenir des films d'épaisseurs variées. Nous avons également étudié des films non homogènes en épaisseur ce qui nous a permis une comparaison directe des différentes épaisseurs. Pour chaque film, une image de la réflectivité a été acquise et transformée en carte de l'épaisseur du film en inversant l'équation (3.3). L'historgramme des valeurs de cette carte est ensuite tracé. Les résultats d'une telle étude sont présentés sur la Figure 3.10.

Pour le film présenté ici, nous observons directement sur la photo cinq niveaux de gris différents qui indiquent la coexistence de cinq épaisseurs différentes. L'historgramme des mesures de l'épaisseur confirme cette observation et présente cinq pics distincts.

L'intensité relative de ces pics est reliée à la surface occupée par cette épaisseur sur l'image et la largeur des pics est reliée à la précision de notre mesure. L'écart entre ces pics est un multiple de l'épaisseur d'une couche que nous estimons ici entre 2 et 3 nm.

Cette étude de l'épaisseur a été réalisée sur plus de cinquante films et les résultats obtenus sont compilés dans la Figure 3.11. Cette figure présente la somme des histogrammes obtenus pour chacun des films.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur cette figure. Premièrement, le fait que différents pics se superposent nous montre que notre mesure est bien reproductible d'un film à l'autre. Deuxièmement, l'observation bien distincte de ces pics prouve que notre mesure est suffisamment précise pour déterminer l'épaisseur d'un film de manière absolue. Troisièmement, il est important de noter que l'expérimentateur n'a presque aucun contrôle sur l'épaisseur lorsqu'il tend un film. Dans une certaine mesure, il est possible de choisir d'obtenir des films épais en tirant lentement ou plus fins en tirant rapidement. Mais l'épaisseur finale obtenue après équilibrage est essentiellement le fruit du hasard. L'intensité relative des pics de cette figure nous donne cependant une idée de la probabilité d'obtenir une épaisseur donnée. Sur une cinquantaine de films, un seul a présenté une épaisseur de 13 nm tandis que sept films différents faisaient 26 nm d'épaisseur. Un film

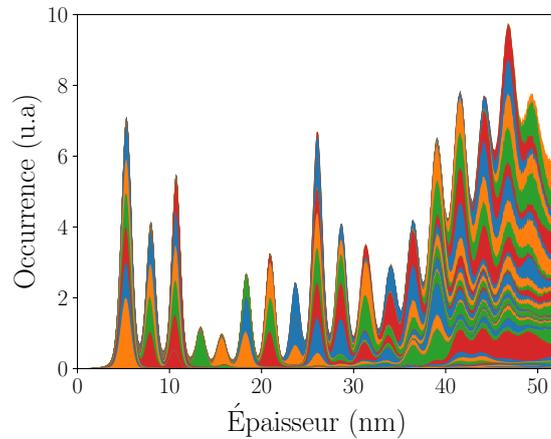


FIGURE 3.11 – Compilation des mesures d'épaisseurs réalisées sur une cinquantaine de films. Les différentes couleurs correspondent aux contributions de différents films. L'épaisseur d'un film de smectique C* étant un multiple de l'épaisseur d'une couche, des maximums apparaissent pour ces valeurs.

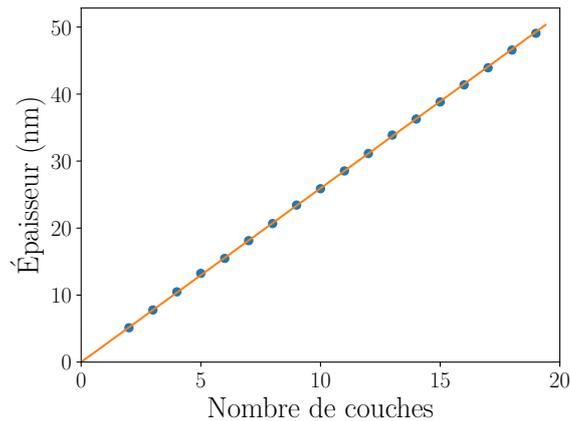


FIGURE 3.12 – Position des maximums de la Figure 3.11. Un ajustement linéaire donne l'épaisseur d'une couche qui est dans notre cas de 2.60 nm.

d'une unique couche n'a jamais été observé tandis qu'un film de deux couches (autour de 5 nm) est une observation assez fréquente dans nos expériences.

Finalement, en traçant la position des maximums de cet histogramme en fonction de l'épaisseur (voir Figure 3.12) nous obtenons une droite passant par zéro dont le coefficient directeur est l'épaisseur d'une couche. Cette dernière vaut ici 2.60 nm.

3.1.6.3 Conclusion sur la mesure de l'épaisseur

Connaissant l'indice et l'épaisseur d'une couche, nous pouvons utiliser l'équation (3.3) pour tracer le graphe de la réflectivité en fonction du nombre de couches dans le film. Cette

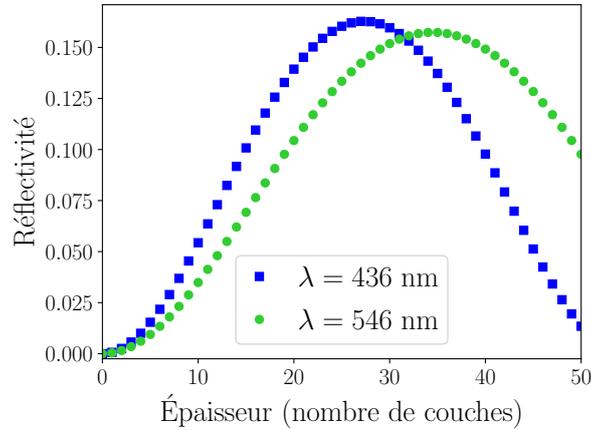


FIGURE 3.13 – Réflectivité d'un film en fonction de son épaisseur en nombre de couches. La mesure aux deux longueurs d'onde permet de déterminer l'épaisseur sans ambiguïté.

courbe est tracée pour chacune des deux longueurs d'onde utilisées expérimentalement sur la Figure 3.13. Ce graphe montre que mesurer la réflectivité à une seule longueur d'onde peut conduire à une indétermination sur l'épaisseur. Cette indétermination est en revanche levée en mesurant la réflectivité à deux longueurs d'onde. Notons cependant qu'avec l'habitude, les films très fins de moins de 20 couches sont facilement identifiables au microscope, tout comme les films épais de plus de 40 couches. Pour ces films, une seule mesure de réflectivité est donc généralement suffisante pour connaître leur épaisseur.

3.2 Enroulement dû au couple chimio-mécanique

Notre système expérimental nous permet donc d'obtenir des films d'épaisseurs variées, mais mesurables au début de chaque expérience. Les films sont maintenus à une température contrôlée de 25°C . Il nous est également possible de soumettre le film à un gradient de concentration en éthanol d'intensité variable. Il est donc maintenant temps d'étudier les effets Leslie engendrés par ce flux.

3.2.1 Rotation Leslie

Comme dans les couches de Langmuir, la première observation réalisée lorsque nous allumons le flux d'éthanol est une rotation des molécules. Cette rotation se manifeste par une oscillation de l'intensité sur les images au microscope polarisé. La Figure 3.14 présente des images au début de l'enroulement du \vec{z} -directeur.

Ces images peuvent être comparées à celles obtenues dans les couches de Langmuir (Figure 2.12). Contrairement à ce qui a été observé précédemment, l'intensité ne varie pas uniformément sur une large zone, mais forme rapidement un motif en forme de cible où les couples élastiques jouent un rôle important.

Cette différence avec les couches de Langmuir a plusieurs origines.

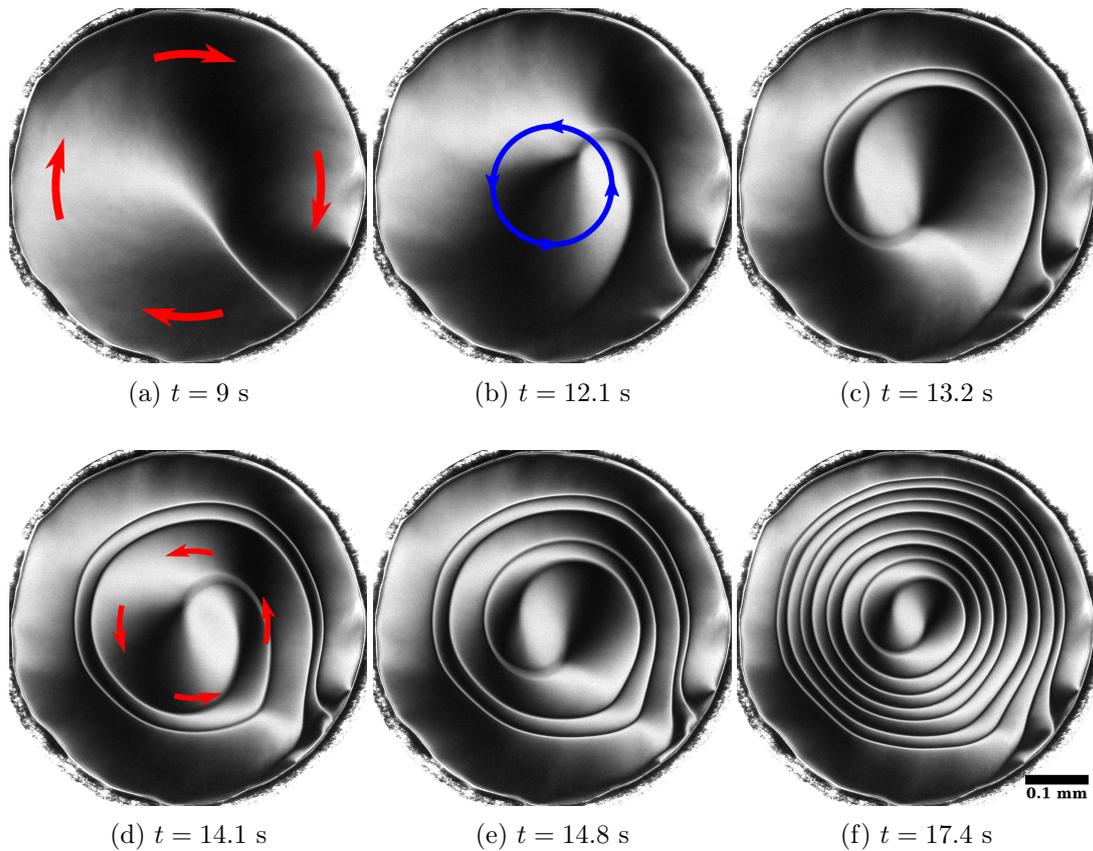


FIGURE 3.14 – Séquence de photos montrant l’enroulement de la phase dû au couple de Leslie chimio-mécanique causé par un flux d’éthanol. Un mélange à 50% en vapeur d’éthanol est introduit dans l’enceinte à $t = 0$ et maintenu par la suite. Les flèches rouges dessinées sur les photos (a) et (d) représentent les écoulements. Les flèches bleues sur la photo (b) représentent le sens de rotation des molécules. Le film fait 10 couches d’épaisseur.

Tout d’abord, l’enroulement commence à partir d’une texture qui n’est pas homogène (voir Figure 3.14a). Les inhomogénéités d’orientation sont ici dues à l’ancrage planaire des molécules au bord du film et ne peuvent pas être évitées. Le couple élastique créé par ces déformations initiales est cependant faible et peut généralement être négligé.

Ensuite, l’expérience est ici réalisée sur un film de 0.5 mm de diamètre, ce qui est petit par rapport à la taille des domaines observés dans les couches de Langmuir. Le blocage de la rotation sur les bords se fait donc rapidement ressentir. Pour contrer ce phénomène, nous avons essayé, mais sans succès, de réaliser des expériences avec des films plus grands, de 1 mm de diamètre. Dans ce cas le problème est que les tours réalisés ne se propagent pas jusqu’au bord du film mais s’accumulent à l’intérieur d’une région de 0.3 – 0.5 mm de diamètre en formant une cible localisée. Ce phénomène est d’ailleurs visible sur la Figure 3.14f où nous voyons que les tours ne sont pas bloqués sur le bord du film, mais à une certaine distance de ce dernier.

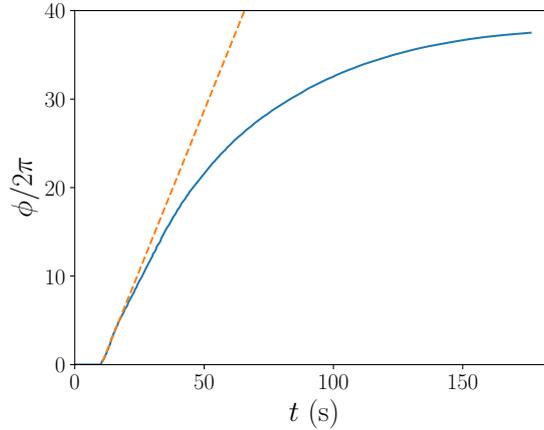


FIGURE 3.15 – Évolution de la phase au centre du motif en fonction du temps pour un pourcentage de vapeur de 50%. La courbe en pointillés correspond à la tangente à l’origine donnant une mesure de la fréquence de rotation initiale f . Cette courbe est obtenue à partir des images présentées dans la Figure 3.14.

Ce blocage s’explique par la présence d’écoulements importants. Des vitesses allant jusqu’à 0.2 mm/s ont été mesurées. Ces écoulements surgissent dans l’intégralité du film avant même que la rotation ne commence. Au bord du film, ils tournent dans le sens des aiguilles d’une montre contrairement à la rotation du \vec{c} -directeur qui se fait partout dans le sens trigonométrique. Dans le motif, en revanche, les écoulements ont lieu dans le même sens que le \vec{c} -directeur et advectent la zone centrale du motif. Notons dès maintenant que ces écoulements ne sont pas dus à un artefact (c’est-à-dire aux écoulements d’air de part et d’autre du film), mais à l’effet Leslie chimio-hydrodynamique puisqu’ils disparaissent quasi instantanément (comme l’enroulement d’ailleurs) dès que le flux d’air chargé d’alcool est remplacé par un flux d’air sec.

Nous constatons donc que les écoulements jouent un rôle fondamental dans la dynamique des films libres. Le traitement des vidéos sur les films libres ne peut donc se limiter à la simple mesure d’une fréquence de rotation comme dans les couches de Langmuir puisque nous observons à la fois un enroulement du directeur dû au couple de Leslie chimio-mécanique et des écoulements dus aux effets de *backflow* et à la force de Leslie chimio-hydrodynamique. Il en résulte que le motif observé a une forme différente de ceux observés dans les couches de Langmuir (voir Figure 2.2) ou de celui théorique présenté dans le premier chapitre (voir Figure 1.12). Remarquons également que la zone centrale à l’intérieur d’une cible a une forme ovale et que les parois 2π qui s’accumulent semblent anormalement contractées, surtout au début du processus d’enroulement.

Ces observations qualitatives étant faites, nous avons cherché à analyser plus quantitativement nos données expérimentales.

Dans ce but nous avons d’abord mesuré la fréquence de rotation du \vec{c} -directeur en fonction du pourcentage de vapeur introduit sous le film. La Figure 3.15 présente l’enroulement de la phase en fonction du temps pour un pourcentage de vapeur de 50%. La vitesse de

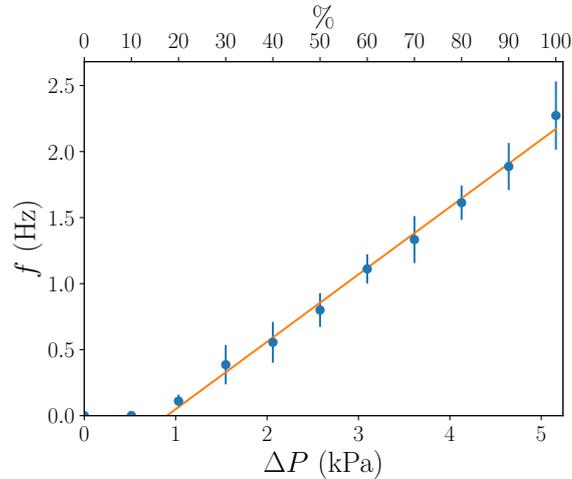


FIGURE 3.16 – Fréquence de rotation en fonction du pourcentage en vapeur d'éthanol. Ces mesures ont toutes été réalisées en début d'enroulement sur le film de la Figure 3.14. La courbe continue correspond à un ajustement affine ignorant les deux premiers points. Les barres d'erreur correspondent aux variations sur plusieurs mesures.

rotation est maximale au début et reste constante tant que le nombre de tours est faible. Cela signifie que dans ce régime initial, l'élasticité compte peu. La vitesse diminue ensuite progressivement à cause de l'élasticité quand les tours s'accumulent. En négligeant les écoulements, la fréquence mesurée aux temps courts est théoriquement donnée par la compétition entre le couple de Leslie et le couple visqueux, ce qui donne :

$$f = \frac{\nu \Delta P}{2\pi\gamma_1} \quad (3.6)$$

Pour vérifier si cette relation s'applique au début de l'enroulement, nous avons réalisé des mesures de fréquence pour différents pourcentages de vapeur d'éthanol. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 3.16. Comme attendu, la vitesse de rotation augmente avec le pourcentage en vapeur d'éthanol introduite sous le film.

En revanche, la courbe présente un comportement affine ne passant pas par l'origine, puisque nous n'observons pas d'enroulement lorsque le pourcentage de vapeur est inférieur à 15%. Pour ces faibles taux de vapeur, le film reste dans la configuration de la Figure 3.14a. Il existe néanmoins des écoulements à l'intérieur, qui nous le pensons, bloquent ici la rotation du directeur. Une autre situation où nous observerons des écoulements sans enroulement du directeur sera présentée en fin de chapitre.

Même s'il est clair que les écoulements jouent un rôle important sur la rotation du directeur, la pente de la courbe donne une première estimation du rapport ν/γ_1 en utilisant l'équation 3.6. Pour un film de 10 couches nous trouvons :

$$\frac{\nu}{\gamma_1} \sim 3.2 \text{ kPa}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Cet ordre de grandeur nous sera utile dans la suite. Notons au passage qu'avec nos notations, nous avons ν positif puisque les molécules tournent dans le sens trigonométrique.

3.2.2 Présence d'écoulements et forme du motif

Quelle que soit l'épaisseur du film, la dynamique de l'enroulement est toujours la même. Les tours réalisés forment des cercles concentriques qui s'accumulent au bord du film. Le centre du motif n'est cependant pas circulaire et prend plutôt une forme ovale. À ce stade, nous pouvons supposer que cette déformation a deux origines possibles.

Premièrement, il est possible que l'anisotropie élastique joue un rôle important. Elle n'est *a priori* pas négligeable et pourrait être responsable de la déformation de la zone centrale. Dans le chapitre suivant, nous calculerons numériquement son impact sur le motif en forme de cible observé.

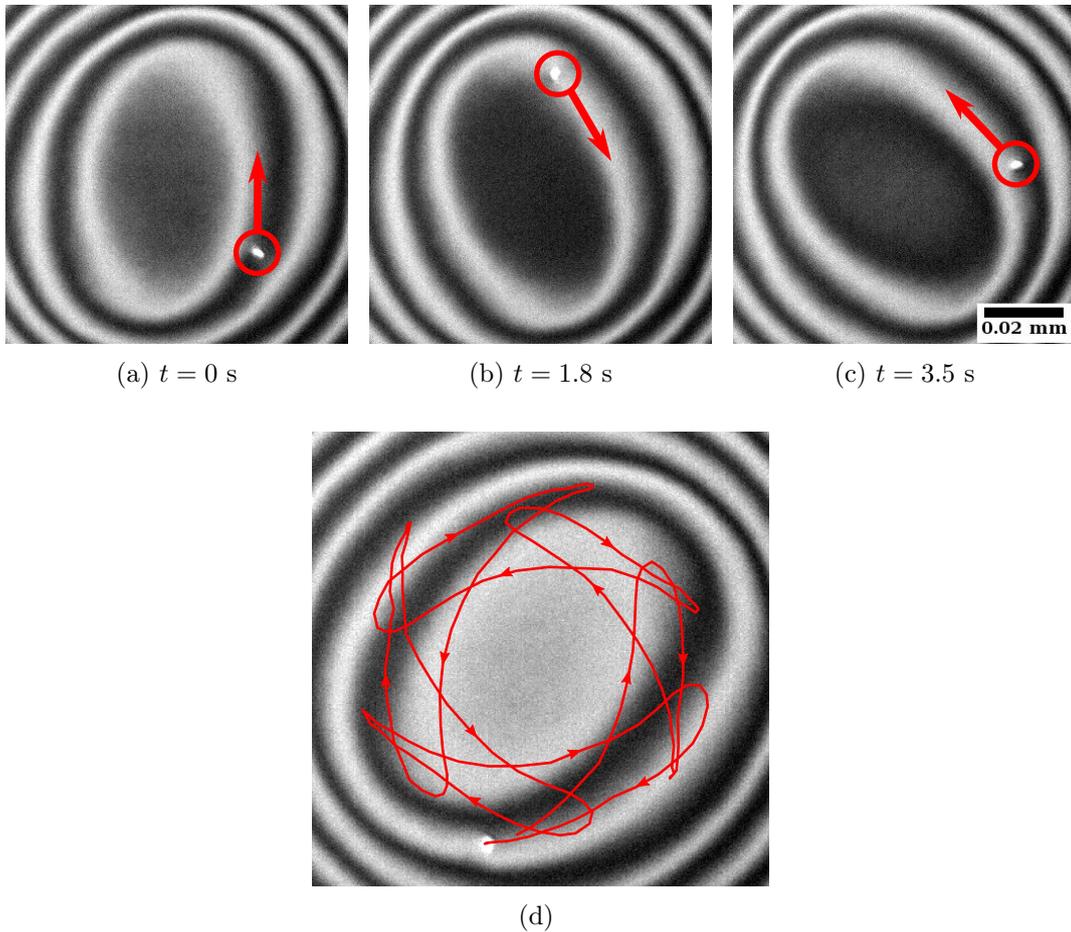


FIGURE 3.17 – Mise en évidence d'écoulements au centre d'un motif en cible durant l'enroulement du \vec{c} -directeur. (a,b,c) Position et direction de la particule à différents instants. (d) Trajectoire suivie par la particule sur un tour (environ 20 secondes ici).

Deuxièmement, nous avons déjà vu que le film était sujet à d'importants écoulements lors de son enroulement. Ces derniers sont causés par la force de Leslie chimio-hydrodynamique et aux effets de *backflow* dus à la rotation du directeur. Leurs conséquences sur la dynamique d'enroulement restent encore à préciser.

Dans une de nos expériences, une poussière est tombée accidentellement sur le film près du centre du motif en cible et nous a permis d'observer ces écoulements. La Figure 3.17 présente la trajectoire suivie par cette particule lors de l'enroulement de la phase. Nous voyons que la particule effectue un mouvement de va-et-vient dans la zone centrale. Plus précisément, sur un tour, la particule effectue trois allers-retours et revient pratiquement à sa position d'origine. La vitesse maximum observée par la particule est de l'ordre de 0.02 mm/s.

Les écoulements au centre du motif semblent donc complexes. Notons dès maintenant que cette trajectoire ne peut s'expliquer uniquement par le *backflow* produit par la rotation du directeur. Dans ce cas, nous aurions uniquement des écoulements circulaires dans le même sens que l'enroulement. Ces écoulements sont donc une manifestation de la force de Leslie chimio-hydrodynamique. L'étude de ces écoulements nécessitera une résolution numérique complète de la dynamique d'enroulement.

3.2.3 Texture à l'équilibre

Comme montré dans la Figure 3.15, la phase s'enroule progressivement et, après un certain temps, atteint finalement un état d'équilibre où le couple élastique accumulé compense exactement le forçage de Leslie. Nous observons alors un motif en forme de cible avec un centre toujours oval (voir Figure 3.18). De légers écoulements sont visibles dans la région centrale, mais pas dans le reste du motif.

Un tel équilibre a déjà été observé dans les couches de Langmuir lorsque des impuretés ou des restes de la phase isotrope formaient des petits domaines contraints. Nous avons alors trouvé que le profil à l'équilibre était parabolique, du type

$$\phi = 2\pi n \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (3.7)$$

où n est le nombre final de tours donné par :

$$n = \frac{\nu \Delta P R^2}{8\pi K} \quad (3.8)$$

Notez que, théoriquement, les écoulements peuvent modifier ce profil. Nous avons déjà mentionné que ces derniers pouvaient expliquer, entre autres, les déformations au centre du motif. Pire que ça, nous verrons dans le prochain chapitre que le paramètre de contrôle n , tel qu'il est défini dans la relation (3.8), ne correspond plus forcément au nombre de tours obtenus à l'équilibre.

Malgré les écoulements et l'anisotropie élastique, nous voyons expérimentalement que la solution parabolique décrit correctement le profil de phase observé le long d'un rayon du film (voir Figure 3.19). Pour l'équilibre présenté ici, le film a accumulé plus de 30

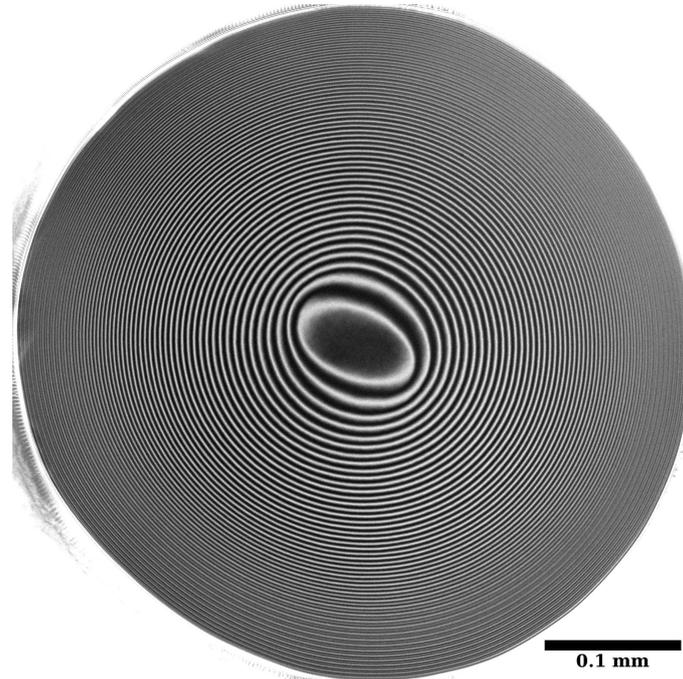


FIGURE 3.18 – Motif en cible obtenu à l'équilibre. Le film présenté ici fait 10 couches d'épaisseur et un mélange à 50% en vapeur d'éthanol est injecté sous le film.

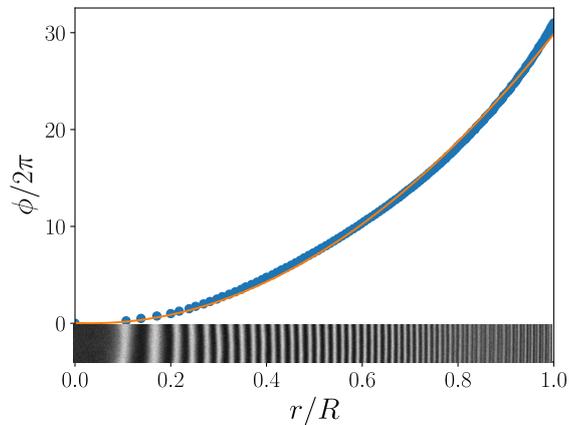


FIGURE 3.19 – Profil de phase mesuré le long d'un rayon pour le film de la Figure 3.18. La ligne continue correspond à un ajustement parabolique.

tours avant que la rotation ne s'arrête. Dans les films libres, trois paramètres contrôlent le nombre de tours obtenu à l'équilibre : la taille du film, le pourcentage de vapeur sous le film et l'épaisseur du film.

Notez que le film de la section précédente avait la même épaisseur que celui-ci (10 couches) et a été équilibré au même pourcentage de vapeur (50%) lors de l'étude de son

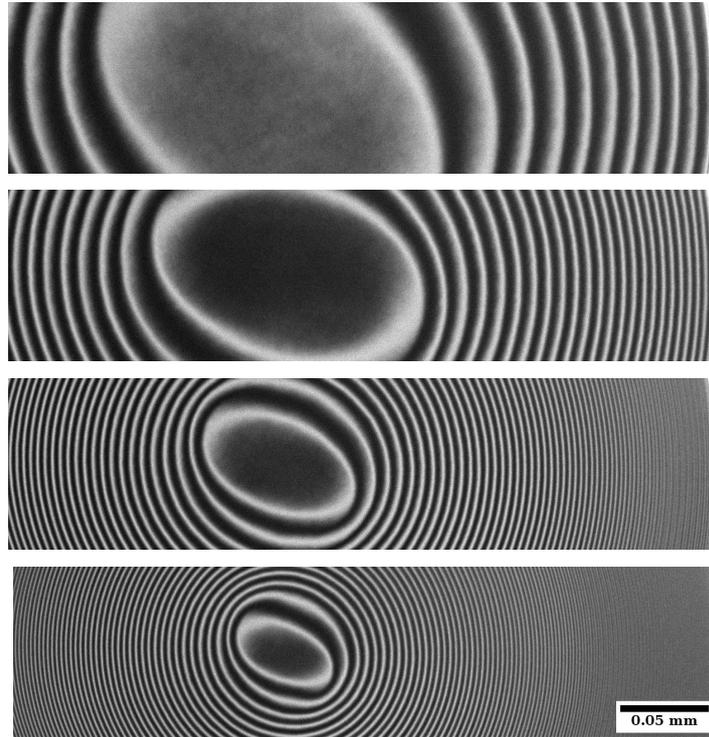


FIGURE 3.20 – Images du motif en cible à l’équilibre obtenu pour différents pourcentages de vapeur d’éthanol introduits sous le film. De haut en bas nous avons 10%, 20%, 50% et 100 % de vapeur.

enroulement (voir Figure 3.15). Il était cependant plus grand et a donc accumulé plus de tours (38 tours contre 31 dans le film présenté ici). Le nombre de tours augmentant comme R^2 , il est important de mesurer précisément le rayon du film pour comparer les différentes séries de mesures.

Pour étudier l’effet du pourcentage en vapeur d’éthanol, nous avons pris une image de l’état d’équilibre pour différentes valeurs de la fraction d’éthanol. Avant chacune des mesures, nous avons laissé au film au moins vingt minutes pour s’équilibrer. Ce temps d’attente est largement plus grand que le temps d’équilibrage observé sur la Figure 3.15, de l’ordre de trois minutes. Pour obtenir les valeurs les plus basses où la phase ne semblait pas s’enrouler (voir Figure 3.16), nous sommes partis d’une fraction en vapeur plus élevée et avons laissé le motif relaxer vers son état d’équilibre.

D’après la Figure 3.20, le nombre de tours accumulés augmente avec le pourcentage de vapeur. À 10% en vapeur, nous n’observons que 5 tours (correspondant à 10 franges lumineuses) contre près de 60 tours à 100% de vapeur d’éthanol. La Figure 3.21 présente le nombre de tours accumulés en fonction du pourcentage de vapeur dans l’air injecté sous le film. La courbe est remarquablement linéaire comme prédit par l’équation (3.8).

Connaissant le rayon du film, le coefficient directeur de cette droite donne une estima-

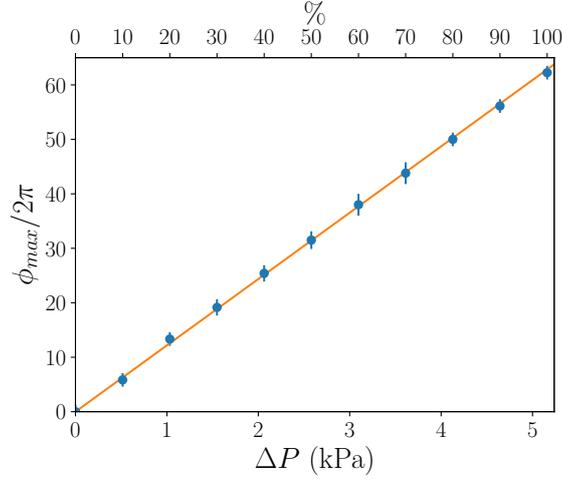


FIGURE 3.21 – Nombre de tours accumulés en fonction du pourcentage de vapeur pour le film de 10 couches présenté dans la Figure 3.18. La ligne continue correspond à un ajustement linéaire. Les barres d’erreur correspondent aux variations sur plusieurs mesures.

tion du rapport entre le coefficient de Leslie et la constante élastique. Nous interprétons ici nos données en négligeant les écoulements ce qui nous permet d’identifier le nombre de tours à l’équilibre à la valeur de n défini par la relation (3.8). Sous cette hypothèse, nous mesurons ici pour un film de 10 couches :

$$\frac{\nu}{K} = (5.04 \pm 0.02) \times 10^9 \text{ kPa}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

3.2.4 Effets de l’épaisseur

Les mesures de l’effet Leslie présentées ci-dessus ont été réalisées sur des films de 10 couches. Les valeurs obtenues sont reliées aux grandeurs caractéristiques du film, à savoir son élasticité K et sa viscosité rotationnelle γ_1 . Dans le premier chapitre, ces deux grandeurs ont été obtenues par intégration sur l’épaisseur du film. Ces dernières ont donc été prises proportionnelles à l’épaisseur :

$$K = \overline{K}H \quad \text{et} \quad \gamma_1 = \overline{\gamma}_1 H$$

En dehors d’éventuels effets de surface, nous nous attendons à ce que ces grandeurs varient bien linéairement avec l’épaisseur du film et donc que \overline{K} et $\overline{\gamma}_1$ soient des constantes correspondant aux variables mesurées en volume.

Concernant le coefficient de Leslie, la situation est légèrement différente. Comme les autres constantes, le coefficient de Leslie a été intégré dans l’épaisseur et s’écrit donc $\nu = \overline{\nu}H$. En revanche $\overline{\nu}$ devrait être inversement proportionnel à l’épaisseur du film ($\overline{\nu} \propto 1/H$) puisque c’est le gradient de potentiel chimique, proportionnel à $\Delta P/H$, qui est le moteur du couple de Leslie en volume. Nous nous attendons donc à ce que ν , tel que nous l’avons défini, soit indépendant de l’épaisseur.

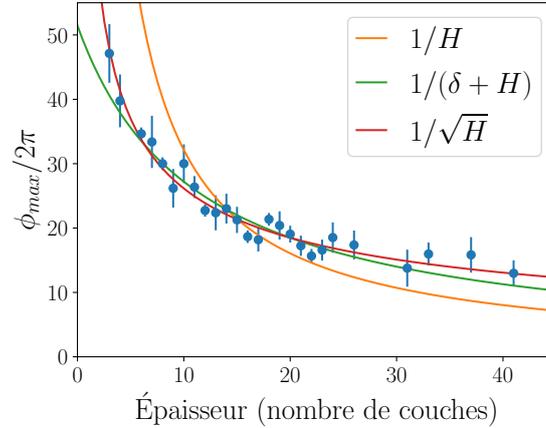


FIGURE 3.22 – Nombre de tours accumulés en fonction de l'épaisseur. Le pourcentage de vapeur utilisé pour faire la mesure est de 50%. Les valeurs sont ramenées à celles qui seraient obtenues avec un film de 0.5 mm de diamètre. Les barres d'erreur sont calculées à partir des variations observées sur différents films. Les courbes correspondent aux ajustements décrits dans la légende.

Notons ici en passant que ν doit aussi être proportionnel à la solubilité dans le cristal liquide du solvant qui diffuse au travers du film. Cette remarque permet d'expliquer qualitativement pourquoi l'eau fait beaucoup moins tourner le directeur que l'éthanol ou l'acétone, très soluble dans le cristal liquide, pour laquelle la rotation est encore plus rapide qu'avec l'éthanol.

Nous avons donné plus tôt le nombre de tours à l'équilibre :

$$n = \frac{\nu \Delta P R^2}{8\pi K} \quad (3.9)$$

D'après les dépendances prévues ci-dessus, nous devrions avoir

$$n \propto \frac{1}{H}$$

puisque seul K dépend linéairement de l'épaisseur.

Est-ce bien le cas ? Pour vérifier cette dépendance, nous avons mesuré l'enroulement à l'équilibre dans des films d'épaisseurs différentes. Cette quantité variant quadratiquement avec le rayon du film, la taille est également mesurée et les données sont ramenées à celles qui seraient observées pour un film de 0.5 mm de diamètre. Les valeurs ainsi obtenues sont tracées en fonction de l'épaisseur du film dans la Figure 3.22.

Le comportement observé est quelque peu surprenant. Le nombre de tours à l'équilibre n'est pas inversement proportionnel à l'épaisseur mais varie plutôt comme $1/\sqrt{H}$. Cela suggère que \bar{K} dépend de l'épaisseur du film et croît comme $1/\sqrt{H}$. Une telle variation conduirait à un doublement de \bar{K} entre un film de 20 couches et un film de 5 couches.

Une telle variation ne peut être exclue, car nous savons que dans les films de forts effets d'épaisseur peuvent apparaître dans ces gammes d'épaisseur [36, 62].

Les écoulements, qui nous le verrons plus tard, sont encore présents lorsque la cible s'est équilibrée, pourraient aussi contribuer à ce désaccord si les viscosités du film ne sont pas proportionnelles à son épaisseur. Cela est fort probable dans les gammes d'épaisseurs que nous étudions.

Enfin, un autre problème pourrait provenir de l'existence d'une couche limite de diffusion de part et d'autre du film. La différence de pression de vapeur ne serait donc pas appliquée sur l'épaisseur du film mais sur une distance plus grande. En Annexe 3.A, nous détaillons ce modèle en prenant en compte les différents coefficients de passage au travers du film et de la couche limite. Ce modèle conduit à une dépendance en $1/(H + \delta)$ où δ désigne l'épaisseur d'une couche limite effective. Ce type de modèle permet d'ajuster raisonnablement la courbe expérimentale en prenant $\delta = 29$ nm (Figure 3.22). En revanche, il est un peu surprenant que l'épaisseur de cette couche limite ne change pas avec le débit de vapeur utilisé dans nos expériences, ce que nous observons expérimentalement puisque le nombre de tours à l'équilibre ne varie que très peu avec le débit.

Notre conclusion est que les deux effets décrits ci-dessus pourraient jouer simultanément, ce que nous ne pouvons exclure pour le moment.

3.2.5 Déroulement de la phase

Dans les sections précédentes, nous avons vu que le film s'enroule sous l'effet du flux d'éthanol. Il accumule des tours jusqu'à atteindre un équilibre où le couple élastique compense parfaitement le forçage de Leslie. Que ce passe-t-il maintenant si, une fois cet équilibre atteint, nous coupons le flux d'éthanol ?

La contribution de Leslie est alors enlevée et seule reste la tension élastique. Cette dernière viendra donc dérouler la texture jusqu'à ce qu'elle revienne à une configuration uniforme. La vitesse de déroulement de la phase résulte donc de la compétition entre le couple élastique qui veut uniformiser la texture et le couple visqueux qui freine les changements de ϕ . Nous nous attendons donc à ce que ces mesures résultent en une estimation de K/γ_1 .

Si la force chimio-hydrodynamique est maintenant nulle puisque nous avons coupé l'éthanol, des écoulements sont tout de même présents à cause des phénomènes de *back-flow*. Pour mesurer ces écoulements, nous avons ajouté des traceurs dans le film. Ces derniers sont introduits en soufflant prudemment de la fumée d'encens au-dessus du film. En général, nous arrivons à avoir une dizaine de particules dans le film ce qui nous permet juste d'estimer l'intensité des écoulements et la forme du profil.

Nous avons donc mesuré le déroulement de la phase pour le film de la Figure 3.23. La courbe de relaxation de la phase ainsi que la vitesse maximale observée dans le film sont représentés sur la Figure 3.24. Nous n'avons représenté que les 10 derniers tours du déroulement lorsqu'une décroissance exponentielle de la phase et des vitesses est observée. L'évolution de ces courbes peut donc être caractérisée par un temps de demi-déroulement

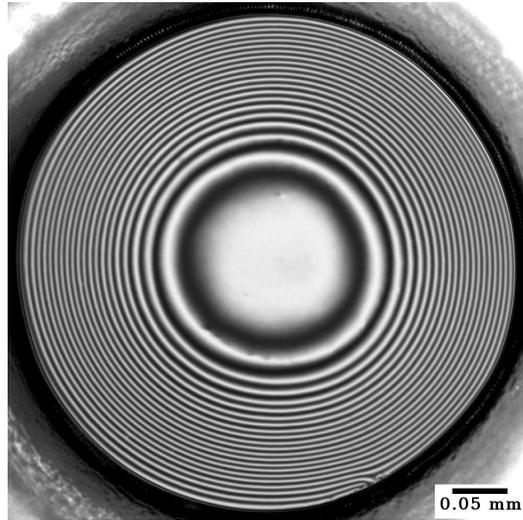


FIGURE 3.23 – Motif en cible obtenu durant le déroulement de la phase. Le film présenté ici fait 20 couches d'épaisseur.

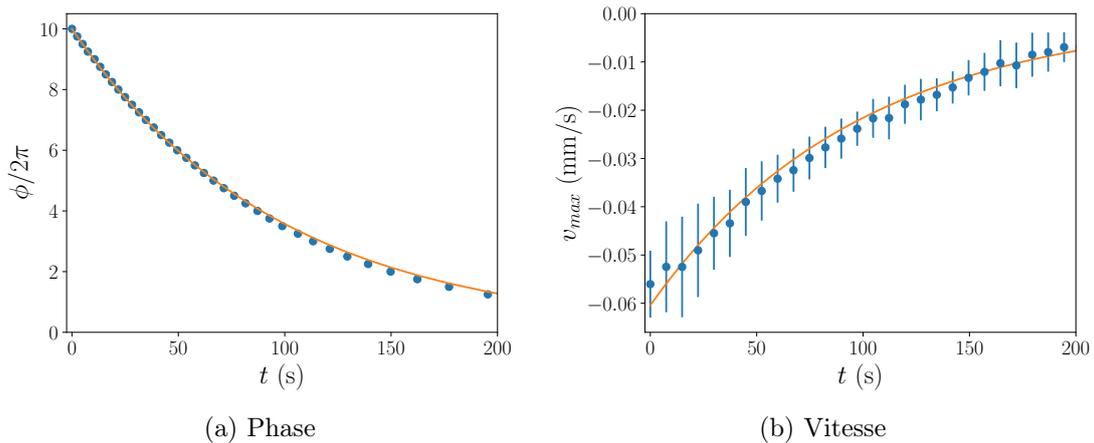


FIGURE 3.24 – Évolution dans le temps du maximum de la phase et du maximum de vitesse mesuré avec les particules.

$\tau_{1/2}$ qui correspond au temps nécessaire pour passer de ϕ à $\phi/2$. Pour le film présenté ici, un ajustement exponentiel donne $\tau_{1/2} = 67$ s.

Malgré le petit nombre de particules, il est tout de même possible d'obtenir le profil de vitesse en supposant que la forme de ce dernier ne varie pas beaucoup durant le déroulement. Comme les vitesses et la phase suivent toutes les deux la même décroissance exponentielle, elles sont proportionnelles et nous pouvons donc normaliser $\vec{v}(\vec{r}, t)$ par la valeur de $\phi(t)$ au centre. De cette façon, les profils calculés à différents instants en utilisant les dix particules tombées sur le film se rassemblent sur une même courbe maîtresse, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.25.

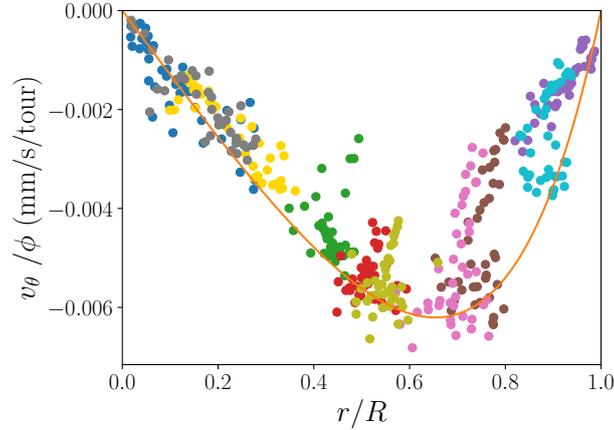


FIGURE 3.25 – Profil de vitesse mesuré le long d'un rayon lors du déroulement. Chaque couleur correspond à un traceur différent. Les différents points pour une même couleur correspondent à différents instants. La courbe continue correspond à un ajustement avec un profil calculé analytiquement dans le prochain chapitre.

Notons maintenant qu'il est possible d'expliquer théoriquement la décroissance exponentielle en se plaçant en géométrie cylindrique et en supposant que les champs $\phi(\vec{r}, t)$ et $\vec{v}(\vec{r}, t)$ ne dépendent pas de la coordonnée θ , ce qui semble être vérifié en regardant les images expérimentales et les trajectoires des particules.

Les détails de ce calcul ainsi que ses résultats seront présentés dans le prochain chapitre. Ils permettent de justifier le comportement exponentiel observé et nous donne la valeur du temps caractéristique en fonction des différents paramètres du système. En particulier, nous trouvons que si nous négligeons les écoulements et l'anisotropie élastique, le temps de demi-déroulement vaut :

$$\tau_{1/2} = 0.120 \times \frac{R^2}{D} \quad \text{avec} \quad D = \frac{K}{\gamma_1} \quad (3.10)$$

En négligeant l'influence des écoulements de *backflow*, notre mesure expérimentale de $\tau_{1/2}$ nous donne donc une estimation du rapport $D = K/\gamma_1$, ici mesuré pour un film de 20 couches et de rayon $R = 0.23$ mm :

$$D = 0.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$$

Notons que nous avons également mesuré le déroulement sur un film de 10 couches (le même que celui de la Figure 3.14). Nous avons alors trouvé un temps de demi-déroulement $\tau_{1/2} = 65$ s pour ce film de rayon $R = 0.56$ mm. Cela nous donne donc :

$$D = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$$

D'important effets d'épaisseur semblent donc également jouer un rôle dans ces mesures. Il est cependant dommage que nous n'ayons pas mesuré les profils de vitesse pour ce film.

3.2.6 Décrochement du défaut

Les expériences présentées jusqu'à maintenant ont toutes été réalisées lorsque le défaut +1 est bloqué sur le bord du film. Dans ce cas, nous avons pu voir que l'enroulement finit par s'arrêter au bout d'un certain temps, conduisant à un équilibre statique de la texture observée au microscope.

Nous souhaitons maintenant décrire la dynamique observée lorsque le défaut est situé dans le corps du film et n'est plus piégé sur le bord du ménisque. Ce simple changement nous permet d'anticiper de nouveaux phénomènes et ce, pour deux raisons. Premièrement, nous avons vu dans le chapitre sur les couches de Langmuir que les défauts étaient libres de se déplacer sous l'effet des contraintes élastiques et pouvaient dérouler les textures en forme de cible. Deuxièmement, nous avons vu dans le premier chapitre que la force de Leslie chimio-hydrodynamique génèrent des écoulements autour des défauts.

Lorsque le défaut est dans le corps du film, deux configurations différentes peuvent être observées suivant la position du défaut au début de l'expérience. La première est présentée ici et la seconde sera étudiée dans la prochaine section.

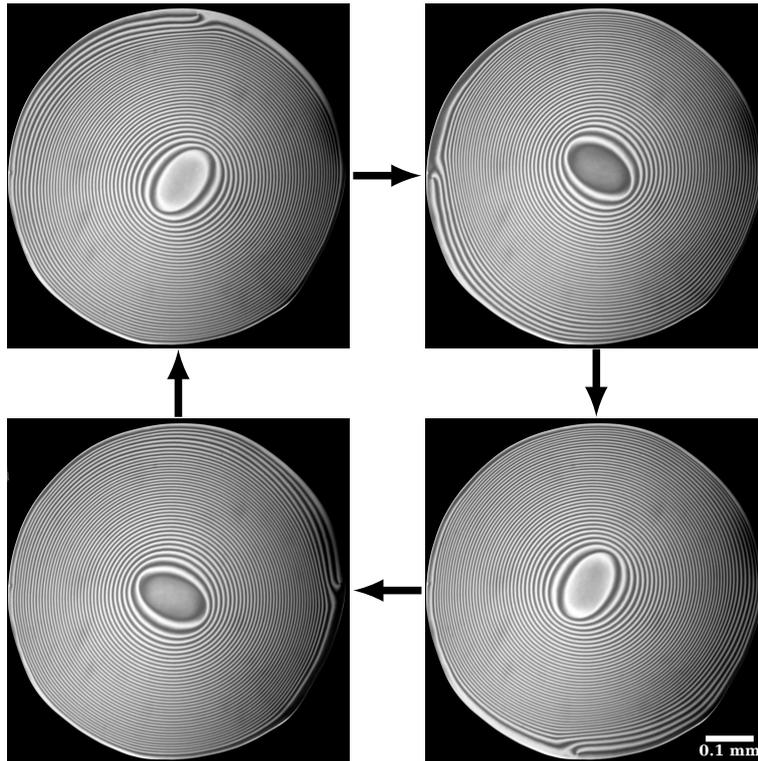


FIGURE 3.26 – Dynamique observée lorsque le défaut est décroché du bord et la phase enroulée. Le film présenté ici fait 24 couches d'épaisseur et l'air injecté sous le film est saturé à 50% en éthanol. Le cycle décrit par le motif a une période de 24 s et le film est enroulé de 20 tours dans cet état stationnaire.

Il arrive parfois que le défaut se décroche spontanément du bord. Si à ce moment, la texture du film est déjà enroulée, nous observerons alors une dynamique identique à celle présentée dans la Figure 3.26.

Dans ce cas, le défaut restera au bord du film et tournera le long du cadre sous l'effet des contraintes élastiques. Ce faisant, il déroulera la cible de l'extérieur et relâchera donc la tension élastique accumulée. Comme le centre du motif est toujours libre de tourner, nous atteignons après un certain temps un équilibre dynamique où la phase s'enroule au centre à la même vitesse qu'elle est déroulée par le défaut au bord. L'enroulement du film dans cet état stationnaire est alors moindre que celui observé lorsque le défaut est bloqué au bord. Cette différence peut être importante. Par exemple, sur le film présenté dans la Figure 3.26, l'enroulement est de 38 tours lorsque le défaut est bloqué sur le bord et de seulement 20 tours dans l'état stationnaire atteint après le décrochage du défaut.

Si ces observations se comprennent bien qualitativement, il est difficile d'en faire une étude quantitative. L'état final est le résultat de plusieurs phénomènes dépendant les uns des autres. La vitesse du défaut dépend du rapport K/γ_1 et du gradient d'orientation au bord. La vitesse de rotation au centre dépend quant à elle du rapport ν/γ_1 mais aussi du coefficient élastique K et des déformations puisque la texture n'est pas uniforme. L'état stationnaire est atteint lorsque l'enroulement du film est tel que ces deux vitesses sont égales. Ces observations sont présentées ici à titre d'illustration et ne seront pas étudiées en détail par la suite.

3.3 Écoulements dus à la force chimio-hydrodynamique

3.3.1 Un équilibre surprenant

Si le défaut se décroche alors que la phase n'est pas enroulée, ou si nous laissons reposer (sans éthanol) un film dans la configuration de la Figure 3.26, le défaut se place alors au centre du film. Une telle configuration a déjà été présentée dans la Figure 3.6c.

En l'absence d'éthanol, la forme à l'équilibre est celle qui minimise l'énergie en respectant les conditions au bord et au niveau du cœur du défaut. Nous avons déjà expliqué que cette texture en S s'explique par le passage d'une configuration radiale au centre vers une configuration circulaire au bord. L'orientation des molécules tourne donc globalement de $\pi/2$ le long d'un rayon.

Sans faire l'expérience, nous pourrions nous attendre à ce que l'injection d'éthanol sous le film dans cet état provoque un enroulement du \vec{c} -directeur jusqu'à la formation d'un état stationnaire semblable à celui observé dans la section précédente. La réalité est tout autre, car le film ne s'enroule pas (ou très peu, voir Figure 3.27) mais développe à la place des écoulements circulaires autour du défaut central d'une intensité surprenante. Des vitesses allant jusqu'à 0.5 mm/s ont en effet été mesurées dans un film de diamètre 0.5 mm comme nous le verrons plus tard.

Ces écoulements sont une manifestation directe des effets Leslie et plus précisément de la force chimio-hydrodynamique. Nous l'avons déjà montré dans le chapitre 1 dans le

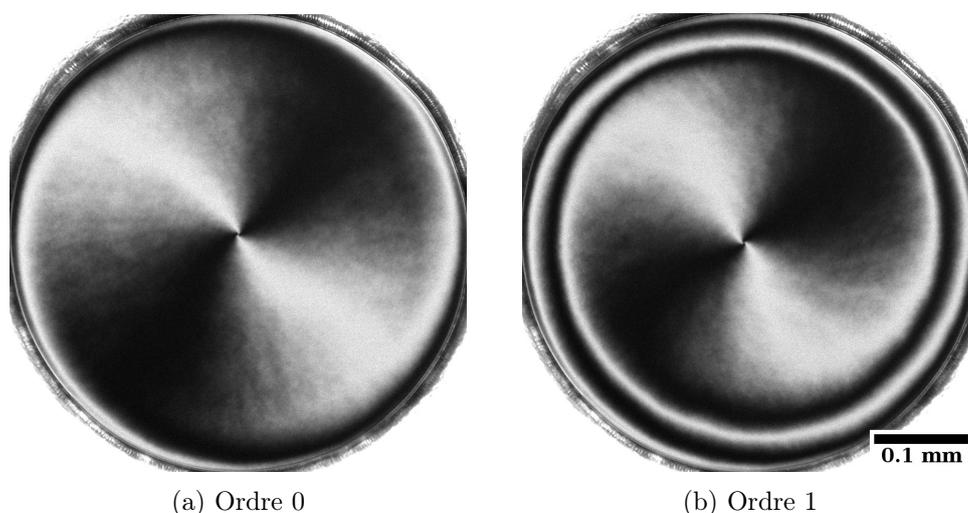


FIGURE 3.27 – Deux états d'équilibre observés lorsque le défaut est au centre et le film soumis à un flux d'éthanol. L'épaisseur du film est de 15 couches et l'air injecté sous le film est saturé à 20%.

cas d'une configuration purement radiale (voir Section 1.5.3.2). Ici, la configuration n'est pas parfaitement radiale puisque la texture est circulaire au bord. Il sera donc nécessaire, pour interpréter ces expériences, de résoudre numériquement les équations pour calculer à la fois la texture et le champ d'écoulement.

Revenons maintenant aux expériences. Il est intéressant de noter qu'il est possible d'observer différents équilibres suivant les conditions initiales. Pour satisfaire les conditions aux bords et au niveau du cœur du défaut, le \vec{c} -directeur doit tourner d'environ $\pi/2$. Pour cela, il peut cependant faire un ou plusieurs demi-tours en plus et tourner de $3\pi/2$, $5\pi/2$, etc. Expérimentalement, ces différentes configurations ont été observées et sont stables en présence du flux d'éthanol. Pour simplifier, nous nommerons par la suite "motif d'ordre n " le motif pour lequel le \vec{c} -directeur tourne de $(2n + 1)\pi/2$ du bord vers le centre. Nous avons donc ici affaire aux motifs d'ordre 0 et 1. Des motifs d'ordres 2 et 3 ont également été observés.

Pour étudier dans le détail cet équilibre, deux mesures sont importantes : celle du profil des orientations et celle du profil de vitesse.

3.3.2 Profil d'orientation

Pour mesurer le profil d'angle, deux méthodes sont possibles.

La première est d'utiliser une calibration de l'intensité comme celle présentée dans la Figure 3.5. Nous remontons ensuite au profil d'angle à partir du profil d'intensité le long d'un rayon. Les fortes variations de l'orientation au niveau du bord rendent cependant cette mesure peu précise. D'autre part, il est nécessaire d'utiliser un champ électrique

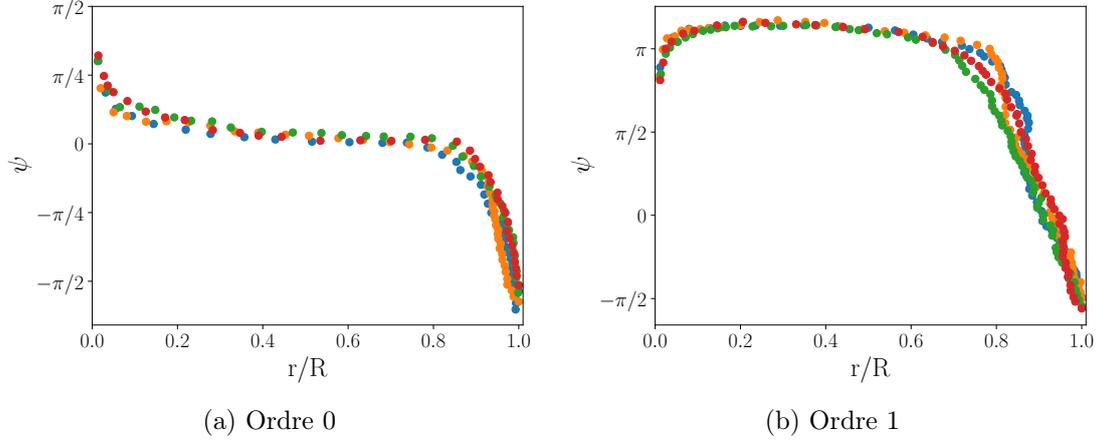


FIGURE 3.28 – Profils d’orientation mesurés sur les textures de la Figure 3.27. Les différentes couleurs correspondent aux mesures réalisées sur les branches sombres et lumineuses du motif. Nous présentons ici l’écart à l’organisation radiale $\psi(r) = \phi(r, \theta) - \theta$.

pour obtenir la courbe de calibration $I(\phi)$ et ce dernier n’était pas fonctionnel quand nous avons réalisé ces expériences.

Une deuxième méthode, plus simple, utilise le fait que le motif présente la symétrie de révolution autour du défaut. En traçant les lignes où l’intensité est la même, nous obtenons les positions où le \vec{c} -directeur a la même orientation. En inversant les coordonnées polaires de ces positions, nous remontons alors au profil d’orientation. Formellement, cela revient à dire que le motif est de la forme $\phi(r, \theta) = \theta + \psi(r)$ si bien qu’en cherchant les lignes $(r, \theta(r))$ sur lesquelles $\phi(r, \theta(r)) = \phi_0$, nous pouvons obtenir le profil d’angle du motif en utilisant la relation $\psi(r) = \phi_0 - \theta(r)$.

Cette méthode est bien plus simple que la première, car elle ne nécessite pas d’avoir une courbe de calibration complète, mais juste de connaître l’orientation ϕ_0 en un point choisi. Elle donne en particulier les variations de $\psi(r)$ de façon précise puisqu’il ne faut qu’une image de la texture pour mesurer ces variations. En revanche, la valeur absolue des angles dépend de la connaissance de l’orientation de référence ϕ_0 , ce qui nous manque ici *a priori*.

Pour l’obtenir néanmoins, nous avons supposé que les courbes de calibration de l’intensité changeaient peu d’une expérience à l’autre³ et nous avons utilisé la courbe de calibration de la Figure 3.5 en prenant pour ϕ_0 les valeurs de ϕ correspondant aux maximums et aux minimums de cette courbe. La Figure 3.28 présente les profils d’angle ainsi obtenus à partir des images de la Figure 3.27.

En négligeant les variations très près du cœur du défaut (en $r = 0$), nous constatons que les molécules passent d’une orientation quasi plane ($\phi \sim -\pi/2$) au bord du film, vers une organisation radiale ($\phi \sim 0$ ou $\phi \sim \pi$) proche du centre. Les molécules tournent d’environ $\pi/2$ pour l’ordre 0 et $3\pi/2$ pour l’ordre 1.

3. Nous avons vérifié que c’était le cas si les polariseurs sont toujours positionnés de la même façon.

3.3.3 Mesure des vitesses

Une méthode pour mesurer les profils de vitesse dans les films est d'introduire des particules traçantes et d'étudier leurs trajectoires. Pour ces expériences, l'utilisation de traceurs n'est cependant pas adaptée. Après un certain temps, ces derniers s'agrègent sur le cœur du défaut et déforment la texture, perturbant ainsi les mesures.

Pour obtenir le profil de vitesse, nous avons développé une nouvelle méthode s'inspirant des mesures de vitesses par PIV (Particle Image Velocimetry). Notre méthode ne requiert cependant pas l'introduction de particules. Elle nécessite uniquement une acquisition relativement rapide d'images du film.

Notre mesure repose sur l'observation des fluctuations thermiques de l'orientation du directeur. Ces fluctuations apparaissent comme un scintillement de l'intensité sur nos images. L'advection de ces fluctuations par les écoulements est nettement visible dans toutes nos expériences. Nous avons donc développé un programme de traitement d'images permettant de suivre automatiquement ces fluctuations et d'en déduire une mesure du champ de vitesse.

La première étape de ce traitement consiste à retirer la valeur moyenne dans le temps du motif, de sorte que les variations d'intensité des données correspondent uniquement aux fluctuations d'orientation. Suivant la région du film, les fluctuations sont alors plus ou moins visibles. Les variations d'intensité dues aux fluctuations sont faibles au niveau des franges sombres et lumineuses du motif qui correspondent à des extrema de la courbe d'intensité. Inversement, les fluctuations d'orientation sont bien visibles dans les zones où l'intensité change beaucoup. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer une image de la déviation standard par rapport au temps de l'intensité (voir Figure 3.29). Notre traitement marchera donc le mieux dans les zones grises du motif où l'intensité varie beaucoup. En pratique, nous travaillons uniquement sur ces zones pour construire le profil de vitesse.

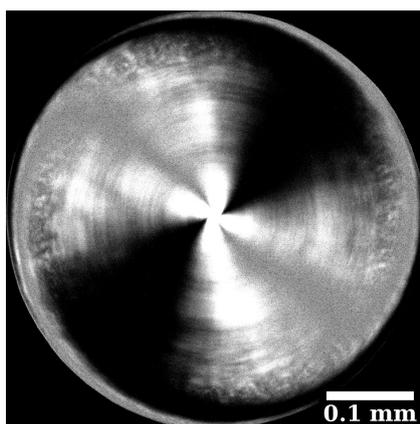


FIGURE 3.29 – Image de la déviation standard de l'intensité réfléchie calculée sur 2 secondes. Dans les zones sombres, l'intensité varie peu et nous ne pouvons donc pas observer et encore moins suivre les fluctuations d'orientation. Le centre est particulièrement lumineux à cause d'un léger mouvement du défaut.

En chaque point où nous souhaitons mesurer la vitesse, nous définissons ensuite une fenêtre d'étude sur laquelle nous suivrons les fluctuations. La taille de cette fenêtre fait partie des paramètres réglables du traitement et peut être ajustée suivant les jeux de données. En général, elle est prise de l'ordre de 0.02 mm.

Passons maintenant au cœur du traitement. Dans ces mesures, l'intensité est une fonction de l'espace et du temps que nous écrirons donc $I(\vec{r}, t)$. Notre traitement repose sur le fait que si une fluctuation est advectée à la vitesse \vec{v} , alors $I(\vec{r}, t)$ et $I(\vec{r} + \vec{v}\delta t, t + \delta t)$ sont proches. La variation d'intensité présente en \vec{r} et à t s'est déplacée en $\vec{r} + \vec{v}\delta t$ durant l'intervalle de temps δt .

En pratique, nous calculons la différence quadratique de l'intensité entre les deux points de mesure :

$$\epsilon[\vec{r}, t, \vec{\delta r}, \delta t] = (I(\vec{r}, t) - I(\vec{r} + \vec{\delta r}, t + \delta t))^2 \quad (3.11)$$

que nous moyennons ensuite sur tous les pixels de la fenêtre ainsi que sur toutes les images de la séquence :

$$\Delta[\vec{\delta r}, \delta t] = \langle \langle \epsilon[\vec{r}, t, \vec{\delta r}, \delta t] \rangle_{\vec{r}} \rangle_t \quad (3.12)$$

Cette fonction Δ représente donc la corrélation entre tous les événements ayant lieu dans la fenêtre d'étude en \vec{r} à l'instant t et ceux en $\vec{r} + \vec{\delta r}$ à l'instant $t + \delta t$. En l'absence d'écoulement, cette fonction est minimale en $\vec{\delta r} = \vec{0}$ pour toute valeur de δt et mesure juste l'étalement spatial et temporel des fluctuations. En présence d'écoulement à la vitesse \vec{v} , nous nous attendons à ce qu'elle soit minimale en $\vec{\delta r} = \vec{v}\delta t$ pour tout δt . Son étude nous permet donc d'obtenir une mesure de \vec{v} .

Écrite ainsi, il s'agit d'une fonction à trois variables : $\vec{\delta r} = (\delta x, \delta y)$ et δt . Comme elle résulte d'une moyenne calculée sur un échantillon relativement large de données (1000 images en général), son obtention, comme son analyse, sont des opérations coûteuses numériquement. Partant du principe que le profil de vitesse est circulaire autour du défaut, nous pouvons nous contenter d'étudier uniquement la fonction $\Delta[r\delta\theta\vec{e}_\theta, \delta t]$, en suivant uniquement les déplacements circulaires des fluctuations. Cette hypothèse d'absence d'écoulements radiaux découle théoriquement de l'incompressibilité du cristal liquide comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre. Nous avons néanmoins pris soin de vérifier sa validité en étudiant pour une expérience la fonction $\Delta[\vec{\delta r}, \delta t]$ complète.

En chacun des points où nous souhaitons mesurer la vitesse, nous devons donc calculer la fonction $\Delta[r\delta\theta, \delta t]$ et rechercher ses minimums. Sur la Figure 3.30a, nous avons représenté un exemple de fonction Δ obtenue. Le simple fait d'observer un motif et non du bruit signifie que les fluctuations sont bien mesurables à partir de nos images. La visualisation d'une vallée plus sombre en dehors de $\delta\theta = 0$ prouve qu'il y a effectivement des écoulements dans le système.

Le tracé d'une coupe verticale des données de cette image permet d'obtenir la courbe $\Delta[r\delta\theta, \delta t]$ en fonction de $r\delta\theta$ pour une valeur de δt donnée. Sur ces courbes (voir Figure 3.30b), nous constatons clairement que le minimum de Δ se déplace selon $r\delta\theta$ lorsque δt augmente. La profondeur du minimum diminue également avec δt : au-delà d'un certain temps, l'intensité à un temps t est décorrélée de celle mesurée au temps $t + \delta t$.

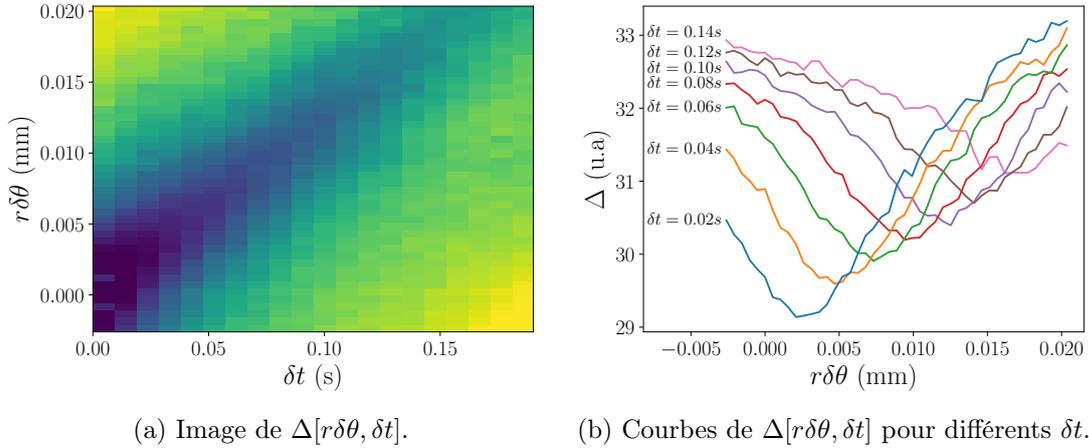


FIGURE 3.30 – Exemple de fonction Δ obtenue dans nos expériences.

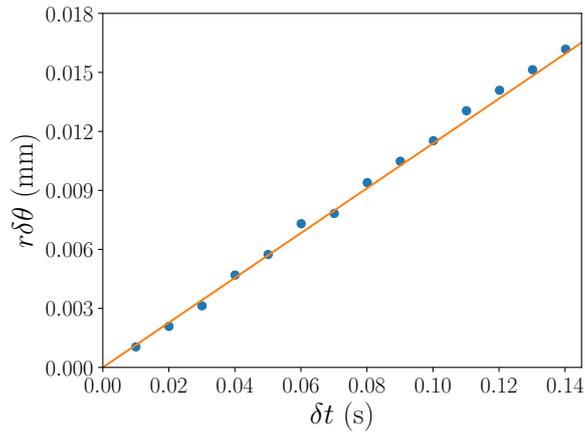


FIGURE 3.31 – Position des minimums de $\Delta[r\delta\theta, \delta t]$ pour différentes valeurs de δt . La ligne continue correspond à un ajustement linéaire qui donne une mesure de la vitesse. Nous mesurons ici $v_\theta = 0.114$ mm/s.

Tracer le décalage $r\delta\theta$ de ces minimums en fonction du temps δt permet d'obtenir une droite dont le coefficient directeur donne directement la vitesse de l'écoulement v_θ (voir Figure 3.31).

Notre traitement permet donc, juste à partir d'images du film, de mesurer la vitesse des écoulements. Il fonctionne particulièrement bien lorsque les vitesses sont élevées et que les fluctuations sont donc fortement advectées. Les écoulements plus lents sont plus durs à mesurer puisque les fluctuations disparaissent avant de s'être déplacées sur une distance significative.

3.3.4 Profil de vitesse

Le profil de vitesse complet est obtenu en reproduisant ce traitement en chacun des points où nous souhaitons avoir une mesure de la vitesse. La Figure 3.32 montre les profils mesurés sur les motifs d'ordre 0 et d'ordre 1 présentés plus tôt.

La première chose à remarquer est que les écoulements sont relativement importants comparés à la taille du film. Au rayon où les vitesses sont les plus grandes, une particule fait le tour du défaut en seulement deux secondes ! Ces vitesses sont obtenues pour un faible pourcentage de vapeur de 20% et des vitesses encore plus grandes peuvent être atteintes pour un mélange plus saturé.

Une deuxième observation à faire sur ces courbes est que la direction de la vitesse s'inverse sur les bords. Pour le motif d'ordre 0, la vitesse est maximum pour $r/R \sim 0.3$ et change de signe proche du bord pour $r/R \sim 0.9$. Pour le motif d'ordre 1, nous distinguons même une double inversion du profil de vitesse en s'approchant du bord : le profil présente quatre extrema, deux positifs et deux négatifs. Ces inversions du champ de vitesse sont également visibles à l'œil sur les images du film.

Notons finalement que ces inversions de la vitesse près du bord étaient attendues. Nous avons en effet mentionné dans le premier chapitre que les contraintes de cisaillement de l'effet Leslie chimio-hydrodynamique n'avaient pas le même signe pour une configuration radiale et pour une configuration circulaire. Pour le motif d'ordre 0, nous passons d'une configuration radiale à une configuration circulaire et nous observons donc un changement de signe unique. Pour le motif d'ordre 1, nous partons d'une configuration radiale au niveau du défaut puis successivement circulaire, radiale puis finalement circulaire au bord : nous observons donc deux changements de signe. Le sens des écoulements aux bords présenté ici est également en accord avec ceux observés avant enroulement de la phase lorsque le défaut est bloqué au bord et que la configuration du film est principalement circulaire (voir Figure 3.14).

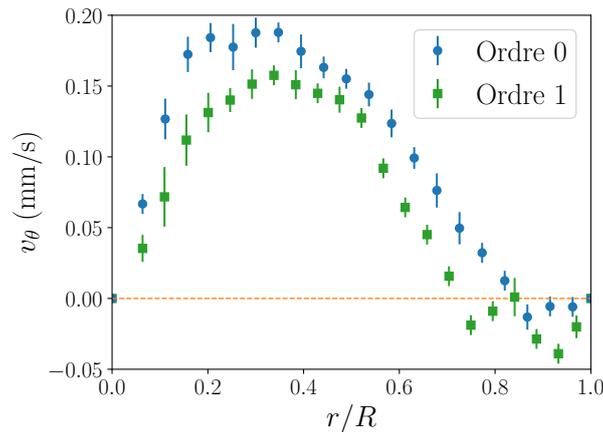


FIGURE 3.32 – Profils de vitesse mesurés pour le film de la Figure 3.27 soumis à un mélange à 20% en vapeur d'éthanol.

3.3.5 Variations avec la pression de vapeur

Ces relations entre la direction des vitesses et l'orientation des molécules montrent que ces écoulements sont bien une conséquence de l'effet Leslie chimio-hydrodynamique, et non pas un artefact de notre système expérimental. Pour le prouver de manière irréfutable, nous avons fait varier la pression de vapeur introduite sous le film. Si à débit de circulation d'éthanol constant, les vitesses observées augmentent linéairement avec le pourcentage de vapeur, cela signifiera que les écoulements proviennent uniquement des effets Leslie.

Nous avons donc fait varier le pourcentage en vapeur d'éthanol du mélange introduit sous un film avec un défaut au centre. Comme précédemment, nous voulons mesurer à la fois le profil d'orientation et le profil de vitesse. Les mesures sont ici réalisées dans la configuration d'ordre 0 qui est la plus facile à obtenir (voir Figure 3.33).

La Figure 3.34 présente nos mesures des profils d'orientation. En l'absence du flux d'éthanol, la rotation du directeur de $\pi/2$ du bord vers le centre se fait graduellement et la déformation est répartie sur le rayon, formant un motif en S bien arrondi (voir Figure 3.6c). Lorsque le film est soumis aux effets Leslie, le changement d'orientation est plus abrupt et proche du bord du film. Pour les fortes valeurs du pourcentage de vapeur, la presque intégralité du film est dans une configuration radiale et les variations de ψ sont si contractées au niveau du ménisque qu'elles deviennent difficiles à mesurer.

Plus intéressant que les profils d'orientation, nous avons également mesuré les profils de vitesse pour plusieurs valeurs de la pression de vapeur. Ces derniers sont représentés sur la Figure 3.35, et la valeur du maximum du profil est reportée dans la Figure 3.36.

Les vitesses observées sont bien proportionnelles au pourcentage en vapeur. Nous observons des vitesses allant jusqu'à 0.45 mm/s pour un mélange à 60% en vapeur d'éthanol.

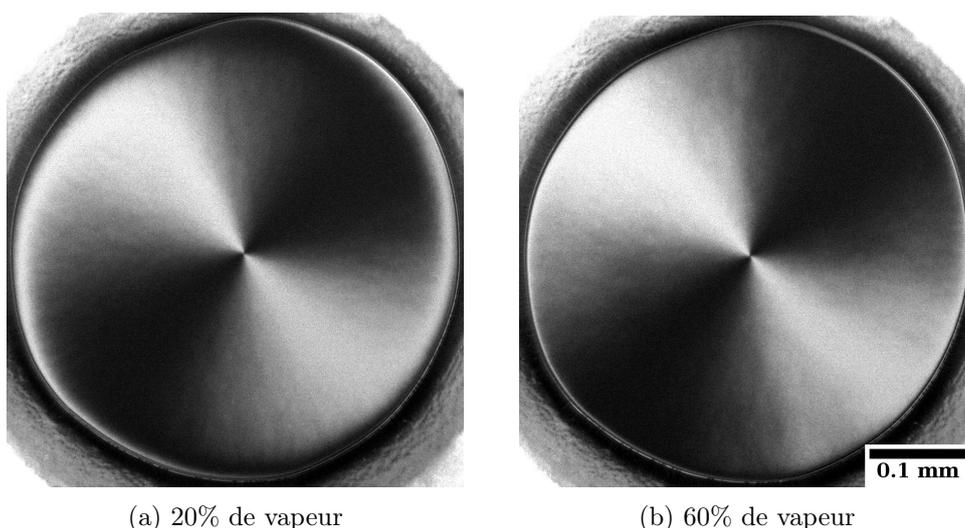


FIGURE 3.33 – États d'équilibre d'ordre 0 observés pour deux pourcentages de vapeur différents. L'épaisseur du film est de 17 couches.

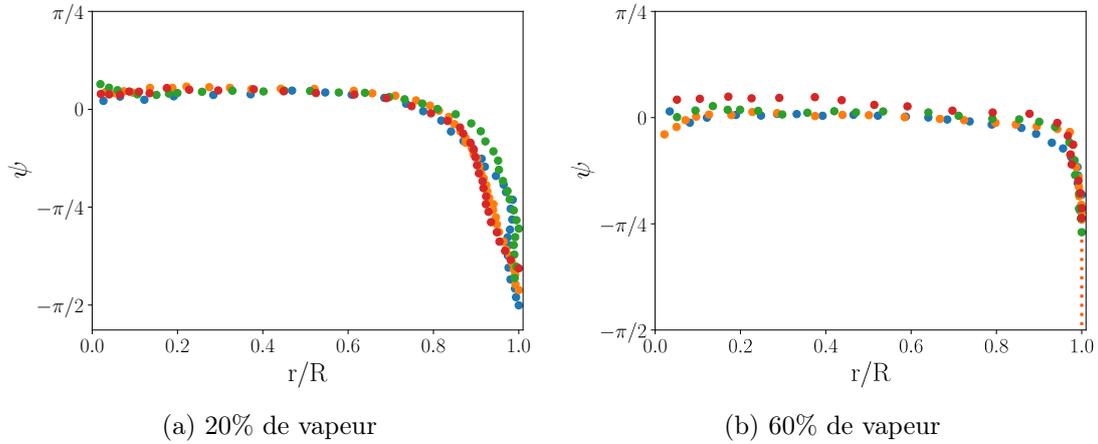


FIGURE 3.34 – Profils d’orientation mesurés sur les textures de la Figure 3.33. Pour un mélange à 60% de vapeur d’éthanol, les variations de ψ au bord sont si abruptes qu’elles deviennent difficilement mesurables. Les différentes couleurs correspondent aux mesures réalisées sur les branches sombres et lumineuses du motif.

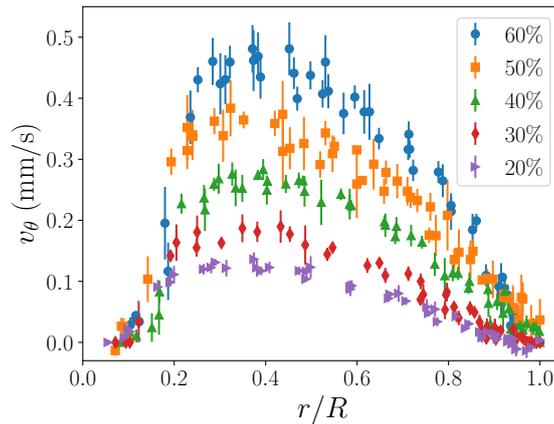


FIGURE 3.35 – Profil de vitesse mesuré sur le film de la Figure 3.33 pour différentes valeurs du pourcentage en vapeur d’éthanol.

Au delà, les vitesses sont si importantes que le défaut est entraîné par les écoulements. Dans ce cas, le défaut se déplace dans le film et tourne autour du centre. Après un certain temps, il arrive que le défaut retourne au centre mais, dans la plupart des cas, le film finit par s’enrouler et évolue vers la configuration de la Figure 3.26 en formant une cible.

Concernant la forme du profil, elle est peu changée. Remarquons cependant que l’amplitude de l’inversion des vitesses au bord diminue et finit par disparaître pour les valeurs de pression de vapeur les plus hautes. Cette observation se comprend assez bien en se rappelant que ces inversions sont observées lorsque le directeur passe sur une configuration circulaire au bord. Pour les forts pourcentages de vapeur, la configuration circulaire

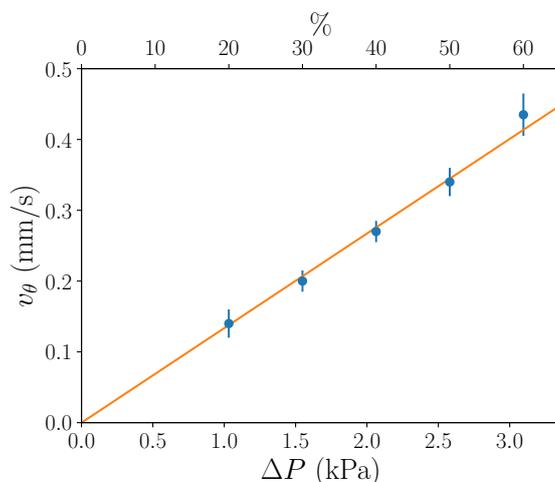


FIGURE 3.36 – Maximum de vitesse observé dans un film dans la configuration d’ordre 0 en fonction du pourcentage en éthanol (échelle du haut) ou de la différence de pression de vapeur en éthanol (échelle du bas).

est contractée très proche du bord (voir Figure 3.34) et n’arrive donc pas à imposer les écoulements qu’elle favorise.

Notons que les vitesses mesurées dans le film de cette section sont légèrement plus faibles que celles mesurées sur le film utilisé dans la section précédente (0.14 mm/s ici contre 0.19 mm/s pour un mélange à 20%). Ces films n’ayant pas la même épaisseur, ils ne doivent pas être comparés directement. Il est cependant logique que le film plus épais présenté ici manifeste un effet Leslie plus faible, puisque le flux d’éthanol qui le traverse est plus faible. Il aurait été intéressant de faire des mesures en fonction de l’épaisseur, comme celles réalisées sur le nombre de tours à l’équilibre lors de l’enroulement de la phase. Malheureusement, ces expériences sont moins faciles à réaliser et auraient demandé un temps considérable que nous n’avions pas. Les principales difficultés viennent du fait que le défaut est rarement situé au centre du film et que les films les plus fins ont tendance à casser spontanément lorsqu’ils sont soumis à ces écoulements importants.

3.4 Conclusion

Il est maintenant temps de conclure sur ces expériences réalisées dans les films libres de smectique C^* . Sous l’effet d’un flux d’éthanol, les films manifestent des effets Leslie de manière claire. En plus de la rotation des molécules due au couple de Leslie, le film présente d’importants écoulements. Les phénomènes de *backflow* ne suffisent pas à expliquer l’intensité comme la forme des écoulements observés. Les champs de vitesse mesurés autour des défauts, ou les trajectoires complexes des traceurs durant l’enroulement, sont donc des manifestations de la force de Leslie chimio-hydrodynamique.

L’étude de l’effet Leslie dans les films libres de smectique C^* est donc nettement plus

compliquée que dans le cas des couches de Langmuir, où une simple équation des couples permet d'interpréter quantitativement l'ensemble des observations.

Nous avons néanmoins réalisé des mesures similaires dans les deux systèmes. D'une part, nous avons obtenu une estimation du rapport ν/γ_1 en mesurant la fréquence de rotation du \vec{c} -directeur au début de l'enroulement :

$$\frac{\nu}{\gamma_1} \sim 3.2 \text{ kPa}^{-1}\text{s}^{-1}$$

D'autre part, nous avons mesuré l'enroulement final résultant de la compétition entre le couple élastique et le couple de Leslie. Nous en avons déduit la valeur d'un autre rapport :

$$\frac{\nu}{K} \sim 5.0 \times 10^9 \text{ kPa}^{-1}\text{m}^{-2}$$

Ces deux mesures étant réalisées sur des films de même épaisseur (10 couches), elles peuvent être combinées pour obtenir une estimation du coefficient de diffusion $D = K/\gamma_1 = (\nu/\gamma_1)/(\nu/K)$. Nous trouvons ainsi :

$$D \sim 6.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$$

Rappelons maintenant que nous avons réalisé une autre mesure de ce coefficient, à l'aide du temps que met la phase à se dérouler à partir d'une configuration enroulée. Nous avons alors trouvé pour un film de 10 couches :

$$D \sim 1.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$$

Nous avons donc presque un facteur 5 entre nos deux valeurs. Nous pensons que cette différence provient du fait que nous avons négligé les écoulements dans notre analyse des mesures expérimentales. Considérant l'intensité des écoulements observés, ou encore le fait qu'ils puissent empêcher la rotation des molécules, il semble évident qu'interpréter nos mesures en négligeant ces écoulements est une erreur.

Dans le prochain chapitre, nous nous proposons de rectifier cette erreur en étudiant numériquement le rôle des écoulements (et de l'anisotropie) dans les expériences présentées ici. En réanalysant nos mesures, nous obtiendrons de nouvelles valeurs pour ces trois rapports et montrerons qu'une meilleure correspondance sur la valeur de D peut être obtenue.

Notons d'ores et déjà que la valeur de D est primordiale. Nous allons en effet voir qu'elle est directement reliée à l'intensité des écoulements observés dans le film. Elle est donc nécessaire si nous souhaitons réaliser une mesure du coefficient de Leslie chimio-hydrodynamique, qui est l'un des objectifs de cette thèse.

3.A Annexe : Couche limite de diffusion

Nous souhaitons ici expliquer le comportement observé sur la Figure 3.22. L'ajustement en $1/H$ prédit initialement n'est pas adapté aux données expérimentales et nous trouvons plutôt un comportement en $1/(\delta + H)$. Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence d'une couche limite de part et d'autre du film dans laquelle l'éthanol devrait également diffuser. La différence en pression de vapeur ne serait donc pas appliquée au film directement mais au système {film + couche limite}. Le schéma de la Figure 3.37 présente ce modèle.

Sous ces hypothèses, la différence de pression appliquée au film s'écrit donc :

$$\Delta P_F = \Delta P_0 - \Delta P_E - \Delta P_S \quad (3.13)$$

Ici, ΔP_0 est donc la différence en pression de vapeur entre les deux compartiments et ΔP_E et ΔP_S correspondent aux variations de pression aux bornes des couches limites de part et d'autre du film. Le flux transverse se conserve au travers du système et peut s'exprimer grâce à une loi de Fick dans chacun des domaines en fonction d'un coefficient de passage D et de l'épaisseur du domaine :

$$J = -D_a \frac{\Delta P_E}{\delta_E} = -D_\mu \frac{\Delta P_F}{H} = -D_a \frac{\Delta P_S}{\delta_S} \quad (3.14)$$

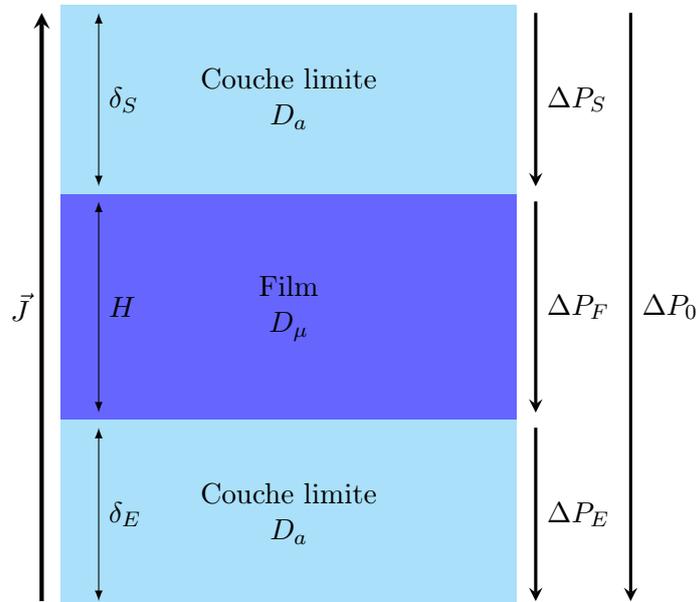


FIGURE 3.37 – Schéma illustrant le modèle de couche limite de diffusion.

Ces égalités nous permettent de remplacer les quantités ΔP_E et ΔP_S dans l'équation (3.13) et donc d'obtenir la relation :

$$\Delta P_F = \Delta P_0 + \frac{D_\mu}{D_a} \frac{\delta_E}{H} \Delta P_F + \frac{D_\mu}{D_a} \frac{\delta_S}{H} \Delta P_F \quad (3.15)$$

d'où nous tirons :

$$\Delta P_F = \frac{\Delta P_0}{1 + \frac{D_\mu}{D_a} \frac{\delta_E + \delta_S}{H}} \quad (3.16)$$

La différence réelle en pression de vapeur au niveau du film est donc plus petite que celle imposée entre les deux compartiments.

En se rappelant que le nombre de tours à l'équilibre s'écrit sous la forme :

$$n = \frac{\nu \Delta P R^2}{8\pi K} \quad (3.17)$$

avec K proportionnel à l'épaisseur H , nous trouvons en remplaçant ΔP par ΔP_F que n doit varier avec l'épaisseur du film suivant une loi du type :

$$n \propto \frac{1}{\delta + H}$$

où nous avons posé :

$$\delta = \frac{D_\mu}{D_a} (\delta_E + \delta_S) \quad (3.18)$$

En pratique nous pourrions nous attendre à ce que l'épaisseur δ de la couche limite diminue lorsque nous augmentons les débits de part et d'autre du film. Ce modèle très qualitatif pourrait donc expliquer pourquoi le nombre de tours n augmente très légèrement aux plus forts débits, mais nous n'avons pas étudié cette dépendance en détail, faute de temps.

Chapitre 4

Effet Leslie dans les films libres : théorie et simulations

Ce chapitre est consacré à l'étude numérique de la dynamique d'un film libre de smectique C^* soumis à un effet Leslie chimique.

Comme démontré dans le second chapitre, les observations dans les couches de Langmuir se comprennent bien à partir d'une équation simple. Il n'est en effet pas nécessaire de prendre en compte l'anisotropie élastique ou les écoulements pour expliquer quantitativement les observations. L'équation d'équilibre des couples composée de quatre termes (visqueux, élastique, électrique et Leslie) est suffisante à l'analyse des résultats expérimentaux.

La situation dans les films libres est bien différente. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, le film est sujet à des écoulements. Les champs de vitesse observés sont à la fois intenses (jusqu'à 0.5 mm/s autour des défauts) et complexes (comme le prouve le mouvement de la particule montré dans la Figure 3.17). D'autre part, le centre d'un motif en cible est toujours oval et ses déformations ne s'expliquent pas à partir de l'équation des couples utilisée précédemment, suggérant que ces dernières sont soit dues aux écoulements, soit dues à l'anisotropie élastique jusqu'alors négligée.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier numériquement la dynamique des films en tenant compte de ces nouveaux termes et couplages. L'étude générale prenant en compte à la fois les écoulements et l'anisotropie élastique est compliquée. Tout d'abord parce que les équations sont couplées les unes aux autres, mais aussi parce qu'elles sont non linéaires à cause de termes en cosinus et en sinus de la phase. Enfin, elles font apparaître un grand nombre de grandeurs indépendantes. Nous décomptons en effet neuf constantes dans ce système : les deux constantes élastiques K_S et K_B , les deux coefficients de Leslie ν et μ , et les six viscosités α_i (qui ne comptent que pour cinq à cause de la relation de Parodi, qui reste valide dans les smectiques C^*). À ces constantes s'ajoutent les variables de contrôle expérimentales, à savoir le rayon du film R ainsi que le gradient de concentration en éthanol appliqué G .

D'autre part, les expériences montrent une grande diversité des solutions suivant les

conditions initiales et les conditions au bord du film. Développer un code unique permettant de résoudre toutes ces situations dans l'intégralité de l'espace des paramètres est à la fois difficile et inutile. Notre approche a donc été de développer plusieurs codes permettant d'étudier séparément les différentes solutions en fonction des paramètres expérimentaux.

Ce chapitre est donc séparé en quatre parties :

- Une première sur les cibles où nous négligerons entièrement les écoulements et où nous nous intéresserons uniquement au rôle de l'anisotropie élastique sur la texture. Les termes anisotropes fortement non linéaires seront résolus grâce à une technique d'optimisation partant d'une fonctionnelle de type énergie décrivant l'état du système.
- Une seconde partie sur les cibles où nous étudierons cette fois comment les écoulements engendrés par la force chimio-hydrodynamique et/ou les écoulements de *backflow* modifient l'enroulement ou le déroulement de la phase, notamment au centre du motif. Pour simplifier la résolution des équations, l'anisotropie élastique sera négligée. Les trajectoires complexes des particules observées expérimentalement seront aussi expliquées.
- Une troisième partie où nous nous concentrerons sur les solutions stationnaires observées lorsqu'un défaut $+1$ est placé au centre du film. Dans ce cas, la symétrie de révolution du problème permettra de travailler en coordonnées cylindriques et de réduire la dimension du domaine d'étude puisque nous pourrons travailler dans le plan (r, t) au lieu de l'espace (x, y, t) . Une étude complète du problème tenant compte à la fois de l'anisotropie élastique et des écoulements engendrés par la force chimio-hydrodynamique et la rotation du directeur (*backflow*) sera proposée.
- Une dernière partie dans laquelle nous comparerons les résultats des différentes simulations aux observations expérimentales. Ceci dans le but de nous orienter vers le meilleur choix de paramètres permettant d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales.

Avant de commencer rappelons qu'il est important d'adimensionner les équations. Cela nous permet de réduire le nombre de variables au minimum et de travailler avec des valeurs proches de l'unité pour lesquelles les erreurs numériques sont minimales. Dans notre cas, le choix des grandeurs à utiliser pour adimensionner les équations est assez intuitif. Ainsi, les distances seront calculées par rapport au rayon du film :

$$\tilde{x} = \frac{x}{R}$$

Pour adimensionner les temps, nous partirons du coefficient de diffusion de l'orientation des molécules $D = K/\gamma_1$ en prenant pour K le module élastique moyen $(K_S + K_B)/2$:

$$\tilde{t} = \frac{D}{R^2}t$$

De ces deux choix découle naturellement celui pour les vitesses :

$$\tilde{v} = \frac{R}{D}v$$

La dernière grandeur qui apparaît dans l'équation des contraintes est la pression. Pour l'adimensionner, nous avons besoin d'une masse que nous obtiendrons à partir de la constante élastique K :

$$\tilde{P} = \frac{R^2}{K} P$$

Dans les simulations toutes les viscosités seront donc adimensionnées par γ_1 :

$$a_i = \frac{\alpha_i}{\gamma_1}$$

et nous noterons X le rapport des deux coefficients de Leslie :

$$X = \mu/\nu$$

4.1 Rôle de l'anisotropie élastique lors de l'enroulement d'une cible

Des études antérieures ont montré que les constantes élastiques pouvaient être sensiblement différentes dans les films de smectique C^* [63, 64]. D'une manière générale, K_B doit être plus grand que K_S dans les matériaux possédant une forte polarisation spontanée \vec{P} [65], ce qui est bien le cas du cristal liquide FELIX M4851-100 utilisé dans nos expériences ($P \approx 20$ nC/cm² d'après la référence [66]).

Du point de vue théorique, cette augmentation de K_B s'explique par la présence de charges de polarisation $\rho_P = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$. À ces charges est associé un terme d'énergie d'interaction électrostatique à longue portée de forme générale :

$$\iint \frac{1}{2} \frac{(\vec{\nabla} \cdot \vec{P}) \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{P})'}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (4.1)$$

Cette énergie conduit à une renormalisation de la constante de flexion K_B , car un terme en $(\vec{\nabla} \cdot \vec{P})^2$ correspond à un terme en $(\vec{\nabla} \times \vec{c})^2$ dans l'énergie puisque les vecteurs \vec{c} et \vec{P} sont perpendiculaires.

En l'absence d'écrantage des charges de polarisation par les ions, cette renormalisation de K_B dépend du vecteur d'onde de la perturbation à cause du caractère non local de l'énergie électrostatique, ce qui rend le problème très compliqué. En pratique, les charges de polarisation sont écrantées par les ions [67]. Dans ce cas, il est possible de montrer qu'à basse fréquence – pour que l'écrantage ait lieu – et pour des déformations de grandes longueurs d'onde devant la longueur d'écrantage de Debye, l'énergie électrostatique devient locale et tout se passe comme si la constante K_B était renormalisée et valait $K_B + \lambda_D P^2 H^2 / \epsilon_0$ [64].

Dans nos expériences nous ne savons malheureusement pas combien vaut λ_D , car cette longueur est très difficile à mesurer, mais la plupart des estimations faites dans la littérature conduisent à des valeurs typiques de quelques milliers d'Angströms [68]. Nous admettons donc que λ_D est inférieure au micron dans nos expériences, ce qui est inférieur

à la largeur des parois π au bord du cadre dans la plupart des cibles que nous avons observées. Sous cette condition, nous pourrions supposer que K_B est constant dans nos expériences et inclut le terme électrostatique.

Dans cette première partie, nous allons donc étudier le rôle de l'anisotropie élastique sur l'évolution de la texture en cible en supposant K_B constant. Après avoir présenté nos méthodes de calcul, nous étudierons dans un premier temps comment la cible à l'équilibre est modifiée. Nous étudierons ensuite sa dynamique d'enroulement à cause du couple de Leslie et de déroulement lorsque le flux d'éthanol est coupé. Ces calculs généralisent donc l'étude de l'enroulement présentée dans la Section 1.5.3.1 du premier chapitre.

4.1.1 Résolution par optimisation

La première étape de cette étude est donc de calculer ces termes anisotropes, négligés jusqu'à maintenant. Nous partirons pour cela de l'énergie élastique surfacique établie dans le premier chapitre (voir Section 1.3.1.1)

$$f[\vec{c}] = \frac{1}{2}K_S (\vec{\nabla} \cdot \vec{c})^2 + \frac{1}{2}K_B (\vec{\nabla} \times \vec{c})^2 \quad (4.2)$$

que nous réécrivons en fonction de ϕ et décomposerons en deux parties isotrope et anisotrope :

$$f[\phi] = f^i[\phi] + f^a[\phi] \quad (4.3)$$

avec

$$f^i[\phi] = \frac{1}{2}K \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right) \quad (4.4)$$

et

$$f^a[\phi] = \frac{1}{2}K\epsilon \left(\cos(2\phi) \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right) + 2 \sin(2\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (4.5)$$

Nous rappelons que nous avons posé dans le premier chapitre :

$$K = \frac{K_S + K_B}{2} \quad \text{et} \quad \epsilon = \frac{K_B - K_S}{K_B + K_S}$$

Pour obtenir le couple, il faudrait maintenant différencier ces énergies :

$$\Gamma = \frac{\delta f}{\delta \phi} = -\frac{\partial f}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial \phi_{,j}} \right) \quad (4.6)$$

Si ce calcul est simple pour la partie isotrope, il est plus compliqué pour la partie anisotrope de l'énergie. Ce calcul ne sera de toute manière pas nécessaire, puisque nous allons résoudre le problème en partant directement de l'énergie.

L'équation des couples à résoudre s'écrit simplement :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Gamma + \nu G \quad (4.7)$$

Remarquons maintenant qu'en approximant l'équation des couples par un schéma de type Newton implicite avec $\phi(t) = \phi_t$ et $\phi(t + \delta t) = \phi$:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \simeq \frac{\phi - \phi_t}{\delta t} \quad (4.8)$$

il est possible de créer deux nouvelles fonctionnelles correspondant respectivement au terme temporel :

$$t[\phi, \phi_t] = \frac{\gamma_1}{2\delta t} (\phi - \phi_t)^2 \quad (4.9)$$

et au terme de Leslie :

$$l[\phi] = -\nu G \phi \quad (4.10)$$

dont la différentiation redonne le couple associé. L'équation des couples se réécrit donc sous la forme :

$$\frac{\delta e}{\delta \phi} = 0 \quad (4.11)$$

avec $e[\phi]$ une énergie qui s'écrit :

$$e[\phi] = t[\phi, \phi_t] + l[\phi] + f^i[\phi] + f^a[\phi] \quad (4.12)$$

Cette dernière peut être développée et écrite sous la forme d'une énergie adimensionnée à minimiser :

$$\begin{aligned} \tilde{e}[\phi, \phi_t] = & \frac{1}{2\tilde{\delta t}} (\phi - \phi_t)^2 - 8\pi n \phi + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}} \right)^2 \right) \\ & + \frac{1}{2} \epsilon \left(\cos(2\phi) \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}} \right)^2 \right) + 2 \sin(2\phi) \frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}} \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

où nous avons posé comme précédemment :

$$n = \frac{\nu G R^2}{8\pi K} \quad (4.14)$$

Une fois adimensionnée, l'énergie ne dépend que de deux paramètres, à savoir l'anisotropie élastique ϵ et le paramètre n qui est caractéristique du rapport entre le forçage de Leslie et les effets élastiques. Dans la suite de cette partie, nous omettrons les \sim signifiant que nous travaillons avec des variables adimensionnées.

Résoudre l'équation des couples pour chaque pas de temps revient donc à minimiser cette fonctionnelle par rapport à $\phi = \phi(t + \delta t)$, connaissant $\phi_t = \phi(t)$. En omettant la contribution temporelle de cette équation, il sera aussi possible de calculer directement l'état d'équilibre final du système.

D'un point de vue pratique, la fonctionnelle énergie est développée sur un espace d'éléments finis à l'aide de la librairie C++ deal.II [69]. Elle est ensuite minimisée grâce à un algorithme à région de confiance assurant à la fois une convergence globale et rapide vers le minimum d'énergie. Plus de détails sur cette méthode numérique sont présentés en Annexe 4.A.

4.1.2 Résultats

Il est maintenant temps de s'intéresser aux résultats obtenus. Rappelons que ce code a été développé dans le but d'observer l'influence de l'anisotropie sur la dynamique d'enroulement de la phase. Dans cet objectif, nous allons réaliser deux études : l'une sur l'état d'équilibre atteint aux temps longs et l'autre sur la dynamique d'enroulement à partir d'un état initial où le champ d'orientation est uniforme.

Pour ces études, les principales limitations numériques viennent du temps d'exécution. Comme nous souhaitons étudier l'enroulement de la texture, il est important de décrire correctement chacun des tours du directeur. Plus précisément, il est nécessaire d'avoir une grille suffisamment fine pour décrire correctement les termes en $\cos(2\phi)$ et $\sin(2\phi)$ apparaissant dans la partie anisotrope de l'énergie. L'utilisation de grille adaptative n'aide pratiquement pas à résoudre ce problème, car les gradients de ϕ sont importants sur la totalité du domaine d'étude.

Pour pallier ce problème, nous nous limiterons donc à des simulations de faible enroulement (n allant de 2 à 20) et nous travaillerons sur la grille de raffinement le plus élevé possible. En pratique, les calculs de cibles à l'équilibre sont faits sur une grille contenant 5 millions de cellules sur laquelle un tour de 2π du directeur est décrit par 200 points (pour $n = 5$). Le temps de calcul nécessaire pour résoudre le problème est typiquement d'une dizaine d'heures et monte jusqu'à une journée pour les valeurs extrêmes de l'anisotropie. Les calculs dynamiques sur l'enroulement d'une cible sont réalisés sur une grille plus grossière (50 points par tour pour $n = 5$) de sorte que chaque pas de temps soit calculable sur une durée de l'ordre de la minute.

4.1.2.1 Changements sur l'état d'équilibre

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'en l'absence d'anisotropie, l'équation des couples est analogue à une équation de diffusion et nous avons écrit la solution d'équilibre sous la forme générale :

$$\phi(\vec{r}, t \rightarrow \infty) = 2\pi n \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (4.15)$$

Il en résultait deux observations que nous rappelons ici brièvement. Premièrement, le champ d'orientation est indépendant de la coordonnée θ , si bien que les franges lumineuses et sombres observées au microscope devraient être des cercles concentriques. Deuxièmement, le nombre de tours à l'équilibre est directement relié au seul paramètre du calcul n . L'ajout du terme anisotrope dans l'équation des couples remet en cause ces deux résultats. Il est donc nécessaire d'étudier à nouveau les états d'équilibre observés pour différentes valeurs de nos deux paramètres n et ϵ .

La Figure 4.1 présente les motifs obtenus à l'équilibre pour deux valeurs différentes de l'anisotropie. Ces images sont à comparer à celle calculée en l'absence d'anisotropie (Figure 1.12) et aux images expérimentales (Figure 3.18). En particulier, remarquons que

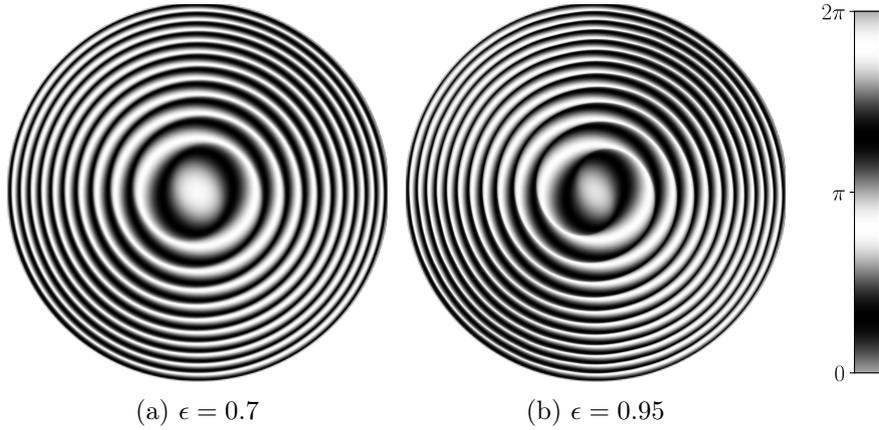


FIGURE 4.1 – Motifs à l'équilibre obtenus pour $n = 5$ et deux valeurs différentes de l'anisotropie élastique ϵ .

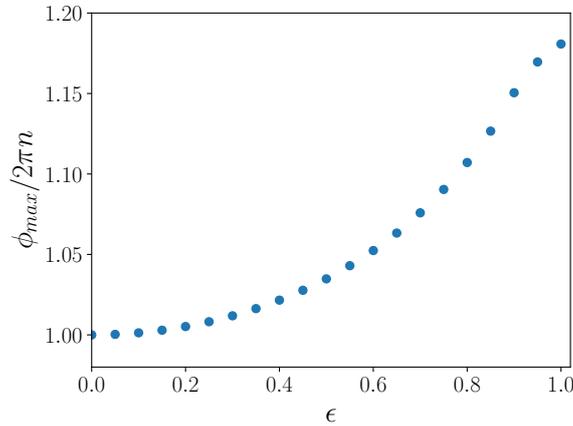


FIGURE 4.2 – Nombre de tours à l'équilibre en fonction de l'anisotropie élastique. Les résultats sont obtenus à partir d'une simulation où $n = 5$ mais les valeurs présentées ici ne dépendent que très peu de ce paramètre.

l'intensité réfléchie n'est plus axisymétrique, les franges ne formant plus des cercles concentriques. La région centrale est aussi déformée et prend une forme ovale ressemblant davantage aux images expérimentales.

Également intéressant, le nombre de tours à l'équilibre n'est plus donné par n : la phase s'enroule légèrement plus. Le nombre de tours à l'équilibre obtenu à n fixé en fonction de l'anisotropie élastique est présenté sur la Figure 4.2. Pour les valeurs extrêmes de ϵ , la phase s'enroule jusqu'à 20% en plus. Cette augmentation relative dépend très peu du coefficient de forçage n .

Notons néanmoins que cette différence entre n et le nombre réel de tours à l'équilibre aura des conséquences somme toute minimales sur l'analyse de nos données expérimentales puisque l'erreur commise en négligeant l'anisotropie ϵ sur l'estimation de ν/K n'excédera

jamais 20%. Voyons maintenant s'il en est de même pour la dynamique d'enroulement ou de déroulement lorsque les écoulements sont pris en compte.

4.1.2.2 Changements sur la dynamique

Comme nous avons pu le voir ci-dessus, l'état final est légèrement modifié par l'anisotropie élastique du cristal liquide. Voyons maintenant s'il en est de même pour la dynamique d'enroulement lorsque les écoulements sont pris en compte. Plus précisément, nous allons calculer la vitesse d'enroulement initiale et le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

En parallèle, nous étudierons aussi le déroulement de la phase observé en enlevant la contribution de Leslie (c'est-à-dire lorsque nous coupons le flux d'éthanol) à partir d'un état déjà enroulé. Dans ce cas, c'est la tension élastique accumulée qui déroule la texture jusqu'à ce qu'elle revienne à une configuration uniforme.

Les résultats de cette étude sont présentés sur les Figures 4.3 et 4.4. Pour comparer ces courbes entre elles et avec les mesures expérimentales, nous avons étudié le temps de demi-enroulement (respectivement, de demi-déroulement) noté $\tau_{1/2}$, qui correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de la valeur de ϕ_{max} correspondant à l'état final (respectivement initial).

Notons maintenant que ces courbes ne sont pas parfaitement exponentielles. Une courte période transitoire durant laquelle l'évolution de la phase est plus rapide est observée. Nos temps caractéristiques sont donc mesurés sur la fin de la courbe où l'évolution est bien exponentielle. Nous reviendrons sur cette subtilité plus tard lorsque nous résoudrons le déroulement de manière analytique en présence d'écoulements (voir Section 4.2.3.4).

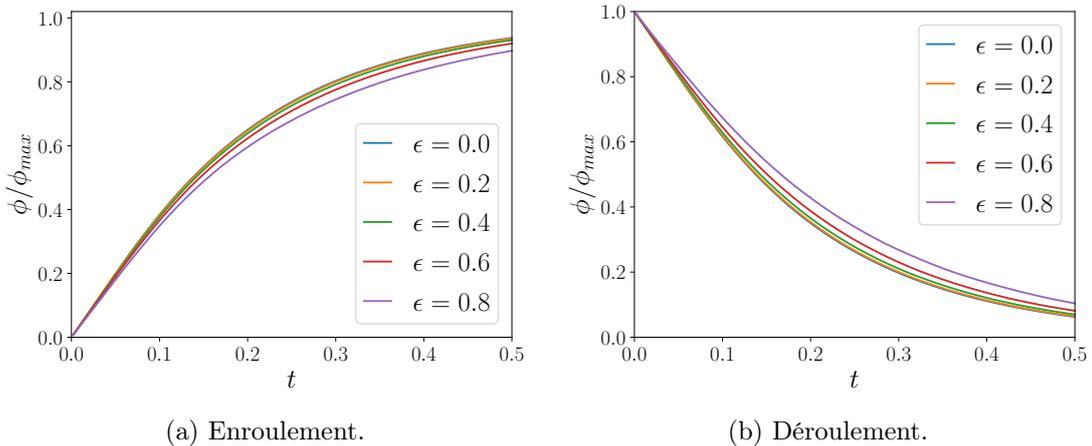


FIGURE 4.3 – Évolution du maximum de la phase (angle ϕ mesuré au centre de la cible) adimensionné par ϕ_{max} en fonction du temps adimensionné. Les simulations sont réalisées pour $n = 5$ et différentes valeurs de l'anisotropie élastique ϵ indiquées sur les graphes. Ici ϕ_{max} correspond à la valeur finale de ϕ lors de l'enroulement et à sa valeur initiale lors du déroulement. Les valeurs de ϕ_{max} correspondent à celles données dans la Figure 4.2.

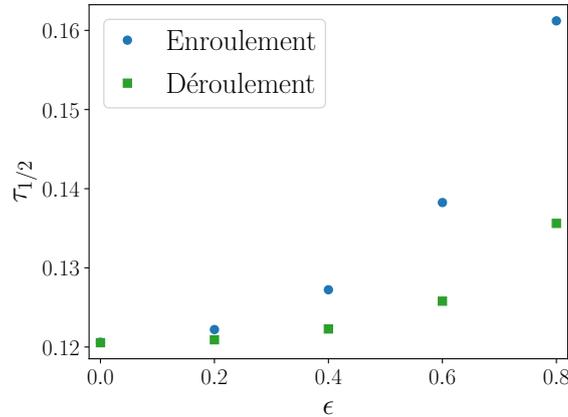


FIGURE 4.4 – Temps de demi-enroulement et de demi-déroulement en fonction de l’anisotropie élastique ϵ . Ces résultats ont été obtenus à partir d’une simulation où $n = 5$ mais les valeurs présentées ici ne dépendent que très peu de ce paramètre.

Numériquement, nous observons que le temps d’enroulement n’est modifié que pour les valeurs extrêmes de l’anisotropie élastique. Si l’enroulement est ralenti, la pente à l’origine est toujours la même : elle correspond à la fréquence de Leslie obtenue lorsque les effets élastiques sont négligeables. Ce résultat est évident puisqu’aux temps courts, la texture au centre du motif est uniforme : tous les termes élastiques (isotropes et anisotropes) sont alors nuls.

Il est intéressant de noter que pour $\epsilon = 0$, les temps de déroulement et d’enroulement sont identiques. Cette égalité se comprend assez bien en réalisant que le point de départ du déroulement correspond à l’équilibre des couples. Le couple élastique faisant tourner le directeur durant le déroulement est égal au couple de Leslie qui a servi à l’enrouler, si bien que la vitesses de rotation initiale est la même lors de l’enroulement et du déroulement.

Cette symétrie est cependant brisée en présence d’anisotropie et le déroulement se fait alors plus lentement que l’enroulement. Notons que les temps de demi-déroulement et de demi-enroulement n’augmentent significativement que pour de très fortes valeurs de l’anisotropie élastique. Ainsi pour $\epsilon = 0.8$ ($K_B = 9K_S$), le temps de déroulement est 10% plus grand que pour $\epsilon = 0$ tandis que le temps d’enroulement est seulement 30% plus grand.

Notons maintenant que ces changements sur les temps de déroulement à cause de l’anisotropie ont des conséquences directes sur l’interprétation de nos mesures expérimentales. Nous avons en effet utilisé la valeur numérique à $\epsilon = 0$ (à savoir $\tau_{1/2} = 0.120$) pour tirer $D = K/\gamma_1$ de la mesure expérimentale de $\tau_{1/2}$ (voir Section 3.2.5). En prenant en compte l’anisotropie, nous obtenons maintenant des valeurs numériques plus grandes pour $\tau_{1/2}$ ce qui implique une valeur plus grande pour D . Il est donc vraisemblable que la valeur de D donnée précédemment soit légèrement sous-estimée.

4.1.3 Conclusion sur le rôle de l'anisotropie

Si l'ajout de l'anisotropie élastique augmente grandement la complexité des simulations numériques, elle ne change pas fondamentalement la physique observée. L'état d'équilibre comme les processus d'enroulement ou de déroulement ne sont modifiés que pour les fortes valeurs d'anisotropie. Notons qu'un facteur six entre les deux constantes élastiques donne un coefficient ϵ de 0.7 pour lequel les erreurs commises en négligeant l'anisotropie n'excèdent guère 20%. En pratique, nous nous attendons plutôt à une anisotropie plus faible [65]. C'est la raison pour laquelle nous négligerons l'anisotropie élastique dans la suite de nos calculs en présence d'écoulement.

4.2 Rôle des écoulements lors de l'enroulement d'une cible

Nous allons maintenant nous intéresser au rôle des écoulements. Dans cette partie, nous négligerons donc l'anisotropie élastique pour nous concentrer sur les effets des écoulements sur la dynamique d'enroulement ou de déroulement.

Comme détaillé dans le premier chapitre, calculer la dynamique du film revient à résoudre un système de trois équations couplées. Si ce système paraît compliqué au premier abord, il présente l'avantage de ressembler au système d'équations de Boussinesq modélisant les écoulements d'un fluide dont la masse volumique varie avec la température. Dans une situation où les écoulements sont lents (faible nombre de Reynolds), les équations de Boussinesq s'écrivent :

$$\frac{DT}{Dt} = \kappa \Delta T + f \quad (4.16)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^V - \vec{\nabla} P = \beta \rho T \vec{g} \quad (4.17)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.18)$$

Dans notre cas, l'orientation des molécules ϕ joue le même rôle que la température puisqu'elle est régie par une équation de type diffusion :

$$\begin{aligned} \gamma_1 \frac{D\phi}{Dt} = & K \Delta \phi + \nu G - \frac{\gamma_1}{2} (u_{,y} - v_{,x}) \\ & - \frac{\gamma_2}{2} (\cos(2\phi) (u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi) (v_{,y} - u_{,x})) \end{aligned} \quad (4.19)$$

Le terme de forçage de Leslie apparaît donc comme un terme de chauffage. Comme dans les équations de Boussinesq, les vitesses jouent un rôle dans cette équation puisqu'elles advectent les inhomogénéités de ϕ . Dans notre cas, les écoulements peuvent de plus faire tourner le directeur, ce que traduit la présence des deux termes supplémentaires en γ_1 et γ_2 .

À cette équation s'ajoute une équation de type Stokes qui présente un forçage dépendant des résultats de l'équation de diffusion. Dans notre système, c'est la force de

Leslie chimio-hydrodynamique et la force élastique qui sont responsables du couplage et remplacent la poussée d'Archimède dans l'équation (4.17) :

$$\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^V + \vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^E + \vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{\text{ch}} - \vec{\nabla} P = \vec{0} \quad (4.20)$$

La situation est néanmoins plus compliquée puisque le tenseur des contraintes $\underline{\sigma}^V$ dépend aussi du champ diffusant ϕ .

Enfin, comme pour les équations de Boussinesq, le système est fermé par l'équation d'incompressibilité qui permettra de calculer la pression :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.21)$$

Si cette analogie semble un peu artificielle, elle est cependant pertinente d'un point de vue numérique. Comme pour le système de Boussinesq, nous avons affaire à deux champs couplés. Le premier, scalaire, est régi par une équation de diffusion. Le second, vectoriel, satisfait une équation de type Stokes. Si certaines étapes de la résolution numérique devront être modifiées pour s'adapter aux spécificités des cristaux liquides, les mêmes techniques générales de résolution du système couplé pourront être utilisées.

En particulier, le fait d'avoir négligé le terme d'inertie dans l'équation de Navier-Stokes nous permettra de traiter séparément l'équation de diffusion du problème de Stokes. En effet, en l'absence du terme inertiel, l'équation (4.20) implique qu'à un champ d'orientation ϕ donné est associé un champ de vitesse unique. Une méthode pour résoudre un pas de temps est donc d'itérer les résolutions successives et indépendantes de ces deux équations. En pratique, nous partirons donc du champ de vitesse du pas de temps précédent pour résoudre l'équation des couples où ϕ est alors la seule inconnue. Nous obtiendrons donc une nouvelle estimation de ϕ qui peut être utilisée dans l'équation de Stokes pour calculer une nouvelle estimation de \vec{v} , plus précise. Répéter ce processus permet de raffiner progressivement notre solution générale (ϕ, \vec{v}) jusqu'à ce qu'elle soit solution du système complet.

D'autre part, l'analogie avec cet autre système tiré de l'hydrodynamique classique nous permet de répondre simplement à des questions numériques compliquées. En particulier, il est bien connu que le choix de l'espace d'éléments finis est crucial pour la bonne résolution du problème de Stokes. Utiliser une paire d'espaces instables pour les vitesses et les pressions résultera en une solution potentiellement fautive et non-physique. Dans notre cas, et par analogie avec d'autres problèmes numériques similaires [70], nous utiliserons l'espace mixte $Q_2^2 \times Q_1$, prouvé stable pour la résolution du système de Stokes. Les deux composantes de la vitesse sont donc décomposées sur un espace d'éléments finis d'ordre 2, tandis que la pression ne sera étudiée que sur un espace d'éléments finis d'ordre 1 (ce qui revient à utiliser la méthode des différences finies). Pour décrire les orientations, nous utiliserons comme pour les vitesses l'espace Q_2 d'ordre supérieur.

4.2.1 Adimensionnement du système

En introduisant les grandeurs adimensionnées présentées en début de chapitre dans l'équation des couples, nous obtenons après simplification :

$$\begin{aligned} \frac{D\phi}{Dt} = & \tilde{\Delta}\phi + 8\pi n - \frac{1}{2}(\tilde{u}_{,\tilde{y}} - \tilde{v}_{,\tilde{x}}) \\ & - \frac{\gamma}{2}(\cos(2\phi)(\tilde{u}_{,\tilde{y}} + \tilde{v}_{,\tilde{x}}) + \sin(2\phi)(\tilde{v}_{,\tilde{y}} - \tilde{u}_{,\tilde{x}})) \end{aligned} \quad (4.22)$$

avec comme d'habitude :

$$n = \frac{\nu GR^2}{8\pi K} \quad (4.23)$$

et la nouvelle grandeur correspondant à γ_2 :

$$\gamma = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (4.24)$$

Il s'agit des deux seules constantes à faire varier dans cette équation.

L'équation des contraintes doit également être écrite sous forme adimensionnée, ce qui donne :

$$\tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^V + \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^E + \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^{\text{ch}} - \tilde{\nabla} \tilde{P} = \vec{0} \quad (4.25)$$

Les expressions des tenseurs adimensionnés intervenant ici sont calculées à partir des résultats du premier chapitre et ne sont pas nécessaires à la compréhension du reste de cette section. Leurs écritures détaillées sont donc données en Annexe 4.B.1.

Nous avons donc une équation sur les grandeurs adimensionnées \tilde{v} , \tilde{P} et ϕ qui fait apparaître huit paramètres réglables. Les six premiers sont dans le tenseur visqueux $\tilde{\underline{\sigma}}^V$ et correspondent aux viscosités du cristal liquide qui sont mises à l'échelle de γ_1 du fait de notre adimensionnement :

$$a_i = \alpha_i / \gamma_1 \quad (4.26)$$

L'intensité de l'effet Leslie chimio-mécanique dans cette équation est contrôlée par le paramètre n qui donne donc l'amplitude de $\tilde{\underline{\sigma}}^{\text{cm}}$. Enfin, le préfacteur du tenseur de Leslie chimio-hydrodynamique s'écrit nX où X est un nouveau paramètre correspondant au rapport entre les deux coefficients de Leslie :

$$X = \mu / \nu$$

Dans la suite de cette partie, nous omettrons les \sim signifiant que nous travaillons avec des variables adimensionnées.

4.2.2 Méthodes numériques

Comme celui traitant l'anisotropie, ce code est implémenté en C++ à l'aide de la librairie d'éléments finis deal.II. Si nous nous sommes inspirés des exemples disponibles dans la documentation de la librairie, notamment un code résolvant les équations de Boussinesq [70], les spécificités des cristaux liquides apparaissent à toutes les étapes de la résolution et nécessitent une attention toute particulière.

4.2.2.1 Résolution de l'équation des couples

Nous souhaitons résoudre l'équation des couples en ϕ en supposant le champ \vec{v} connu. Cette équation est non linéaire à cause du terme en γ qui fait apparaître un $\cos(2\phi)$ et un $\sin(2\phi)$. Comme ce terme ne dérive pas d'une fonctionnelle énergie comme les termes anisotropes, il n'est pas possible de réutiliser notre résolution par algorithme à région de confiance. À la place, nous utiliserons une méthode de Newton qui consiste à calculer une mise à jour de la solution plutôt que la solution directement. Un développement limité à l'ordre 1 des équations sur cette mise à jour permet de linéariser l'équation et donc de la résoudre simplement numériquement.

Avec cette méthode, résoudre un pas de temps numériquement revient donc à améliorer itérativement la solution $\phi_{k+1} = \phi_k + \delta_k$ en résolvant un système linéaire tiré des équations dont δ_k est solution :

$$A^{i,j} \delta_k^j = F^i \quad (4.27)$$

Ce raffinement itératif est répété jusqu'à ce qu'une précision satisfaisante soit atteinte sur la résolution de l'équation. Des détails sur le développement de Newton ainsi que sur l'expression finale du système linéaire sont donnés en Annexe 4.B.2.

4.2.2.2 Résolution de l'équation des contraintes

À partir de la solution ϕ obtenue en résolvant l'équation des couples, nous souhaitons maintenant résoudre le problème de Stokes pour obtenir les champs de vitesse. Pour cela, il est important d'identifier correctement les termes de source et les termes à résoudre dans l'équation des contraintes. Plus spécifiquement, il faut dissocier les termes faisant intervenir les vitesses, de ceux ne dépendant que de ϕ qui sont directement calculables. Par exemple, le tenseur des contraintes visqueuses constitue la plus grande partie des termes en vitesse qui doivent être inversés, tandis que les termes de Leslie sont indépendants de \vec{v} et sont donc des termes de forçage.

Les termes issus des contraintes d'Ericksen sont *a priori* des termes de source puisqu'ils ne dépendent que de ϕ . Il est cependant possible d'améliorer les propriétés de convergence du code en utilisant l'équation des couples pour réécrire les forces élastiques dans l'équation des contraintes. Remarquons en effet que :

$$\begin{aligned} F_x^E &= \frac{\partial \sigma_{xx}^E}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}^E}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(- \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(- \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \\ &= -2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ &= -\frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ &= -\frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi - \frac{\partial f^i}{\partial x} \end{aligned}$$

et que de façon similaire :

$$F_y^E = \frac{\partial \sigma_{xy}^E}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}^E}{\partial y} = -\frac{\partial \phi}{\partial y} \Delta \phi - \frac{\partial f^i}{\partial y} \quad (4.28)$$

avec l'énergie élastique écrite sous forme adimensionnée :

$$f^i[\phi] = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right) \quad (4.29)$$

Les forces élastiques se réécrivent donc comme la somme du gradient de l'énergie élastique et d'un terme faisant intervenir $\Delta \phi$. Le gradient de l'énergie peut être regroupé avec la pression en posant $\mathcal{P} = P + f^i$. Ici, le laplacien $\Delta \phi$ pourrait être calculé directement à partir du champ ϕ supposé connu. Nous pouvons cependant améliorer les propriétés de convergence de notre résolution couplée du système en remplaçant ici $\Delta \phi$ par son expression tirée de l'équation des couples :

$$\begin{aligned} \Delta \phi(u, v) &= \frac{D\phi}{Dt} - 8\pi n + \frac{1}{2} (u_{,y} - v_{,x}) \\ &+ \frac{\gamma}{2} (\cos(2\phi) (u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi) (v_{,y} - u_{,x})) \end{aligned} \quad (4.30)$$

En dehors de $\partial \phi / \partial t$ et du terme de Leslie qui restent des termes de source, tous les autres termes font apparaître les vitesses et seront donc proprement résolus.

Le problème à résoudre est donc le suivant :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^V - \Delta \phi(u, v) \vec{\nabla} \phi - \vec{\nabla} \mathcal{P} = -\vec{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{\text{ch}} & (4.31) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 & (4.32) \end{cases}$$

Il s'agit donc d'un système linéaire en u , v et \mathcal{P} . Sa formulation faible, nécessaire à la résolution par éléments finis, est donnée en Annexe 4.B.3. Après décomposition sur l'espace d'éléments finis, le problème se réécrit comme un système linéaire par blocs de la forme :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^T & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

La première ligne de ce système correspond à l'équation des contraintes et la seconde à l'équation d'incompressibilité. La matrice A correspond aux termes en vitesse à inverser et la matrice B au terme de pression. Le forçage F correspond à tous les termes indépendants de \vec{v} et \mathcal{P} dans l'équation (4.31). La présence d'un bloc nul sur la diagonale du système le rend compliqué à résoudre numériquement. Des détails sur sa résolution à l'aide d'une méthode par complément de Schur sont apportés en Annexe 4.B.3.

4.2.2.3 Choix des coefficients

En dehors de la résolution elle-même, une difficulté dans l'étude numérique du rôle des écoulements provient de l'augmentation du nombre de constantes. Après adimensionnement, les équations font apparaître neuf constantes (n , X , γ , et les six a_i) dont en réalité

	MBBA (N à 25°C)	5CB (N à 26°C)	Modèle S	Modèle P
γ_1 (Pa.s)	0.109	0.0777		
a_1	-0.16	-0.08	0	0
a_2	-1.01	-1.05	-1	-0.5
a_3	-0.01	-0.05	0	0.5
a_4	0.75	0.84	a_4	a_4
a_5	0.71	0.82	1	0
a_6	-0.31	-0.27	0	0
γ	-1.02	-1.09	-1	0

TABLE 4.1 – Valeurs des viscosités mesurées dans la phase nématique du MBBA [75, 76] et du 5CB [77] et jeux de viscosités utilisés dans nos calculs pour émuler la phase smectique C*.

six sont indépendantes puisque $a_3 - a_2 = 1$ par définition et $\gamma = a_2 + a_3 = a_6 - a_5$ d'après la relation de Parodi. Étudier l'intégralité de l'espace des paramètres s'avère donc très compliqué.

Rappelons que la viscosité γ_1 étant utilisée dans l'adimensionnement des équations (via $D = K/\gamma_1$), elle n'intervient pas ici et sert d'échelle pour toutes les autres viscosités. Rappelons aussi que la viscosité α_4 correspond à la viscosité "ordinaire" du cristal liquide. Étant normalisée par γ_1 dans nos simulations, a_4 (ou plutôt son inverse) représente donc à quel point le cristal liquide s'écarte d'un liquide usuel. Nous ferons donc varier ce paramètre dans toutes nos études pour étudier son influence sur la dynamique du système.

Soulignons maintenant qu'à notre connaissance, les six viscosités α_i n'ont jamais été mesurées pour un même produit dans la phase smectique C* (ou C d'ailleurs). Des mesures partielles laissent cependant supposer qu'elles ne sont pas très différentes de celles observées dans les nématiques [71-73]. Notons aussi que les valeurs de ces viscosités sont contraintes par la thermodynamique [74], de la même manière que la viscosité d'un fluide ordinaire est toujours positive.

Fort heureusement, nous ne sommes pas les premiers à vouloir simuler la dynamique d'un film de smectique C* (du moins en l'absence d'effets chimio-mécaniques). Deux modèles de viscosités ont déjà été utilisés dans la littérature.

Le premier est dû à Stannarius et ses collaborateurs [78, 79] qui ont étudié l'influence des écoulements sur la relaxation d'un motif enroulé. Dans leur modèle, ces auteurs négligent les trois viscosités qui sont les plus petites dans les nématiques usuels, à savoir α_1 , α_3 et α_6 , ce qui conduit à $\gamma_2 = -\gamma_1$. Nous utiliserons ce modèle et le nommerons modèle S dans la suite.

Le second modèle, utilisé par Pieranski et ses collaborateurs [36, 44], suppose que $\gamma_2 = 0$ et qu'en plus $a_5 = a_6 = 0$. Ce modèle est en revanche beaucoup moins réaliste que le précédent au regard des viscosités mesurées dans les nématiques. Avec ce modèle, l'équation des couples et le tenseur des contraintes visqueuses deviennent linéaires en ϕ , rendant les calculs beaucoup plus simples et faisables analytiquement dans certaines

géométries. Un exemple d'une telle résolution peut être trouvée, par exemple, dans la référence [36] pour expliquer certains phénomènes de *backflow*. Nous utiliserons aussi ce modèle simplifié pour notre étude et nous le nommerons modèle P dans la suite.

En dehors des viscosités, restent deux constantes : n et X .

La première correspond au forçage de Leslie chimio-mécanique et peut être changée suivant le degré d'enroulement que nous souhaitons étudier. Rappelons que, dans le modèle le plus simple (sans anisotropie et sans écoulements), la grandeur n correspond au nombre de tours à l'équilibre. Cela est cependant susceptible de changer quand nous tiendrons compte des écoulements. Dans la plupart de nos simulations, nous avons travaillé avec $n = 5$ qui permet une bonne description des variations d'orientation sur la grille utilisée.

Le second paramètre $X = \mu/\nu$ est directement relié aux termes de forçage de Leslie dans l'équation des vitesses. Obtenir sa valeur fait partie des objectifs de cette thèse. Comme il s'agit d'une variable fondamentale, nous la ferons varier à la fois en signe et en amplitude. Notons cependant que dans le cas du modèle P, les tenseurs des contraintes visqueuses et élastiques sont invariants par la transformation $\phi \rightarrow \phi + C$, avec C constant. D'autre part, changer le signe de X dans le tenseur de Leslie est équivalent à poser $\phi \rightarrow \phi + \pi/2$. Cela revient donc à faire une rotation du système de $\pi/2$, ce qui laisse les résultats inchangés. Pour ce modèle, nous ne travaillerons donc qu'avec des X positifs.

4.2.3 Résultats

4.2.3.1 Changements sur l'état d'équilibre

Il est maintenant temps de s'intéresser aux résultats. Comme pour l'étude du rôle de l'anisotropie, commençons par étudier l'état final du système lorsque l'enroulement de la phase a atteint l'équilibre. La Figure 4.5 présente les résultats obtenus avec nos deux modèles.

La première remarque à faire est que le nombre de tours à l'équilibre varie énormément d'un modèle à l'autre et ne correspond plus nécessairement à la valeur de n , fixée à 5 dans ces simulations. Le nombre de tours reste très proche de 5 dans le modèle P, mais il change drastiquement dans le modèle S. En effet, pour le modèle S, le motif est bien moins enroulé quand $X < 0$ et n'évolue plus après avoir atteint 3 tours. Inversement, le motif s'enroule davantage quand $X > 0$ et atteint 7 tours. Les écoulements influencent donc fortement l'état d'équilibre du système. Notons que la principale différence entre les deux modèles vient du fait que $\gamma_2 = 0$ dans le modèle P alors que $\gamma_2 = -\gamma_1$ dans le modèle S. C'est donc principalement le terme en γ_2 dans l'équation des couples qui est responsable des changements sur le nombre de tours à l'équilibre.

En dehors des changements sur le nombre de tours à l'équilibre, les écoulements déforment également le motif, principalement au niveau du centre. Les déformations observées semblent encore un peu faibles en comparaison des images expérimentales sur lesquelles le centre prend une forme ovale très marquée (voir Figure 3.18). Notons qu'augmenter la valeur de X permet d'accentuer ces déformations. Changer la valeur des viscosités et sortir des modèles que nous nous sommes imposés pourrait certainement conduire à

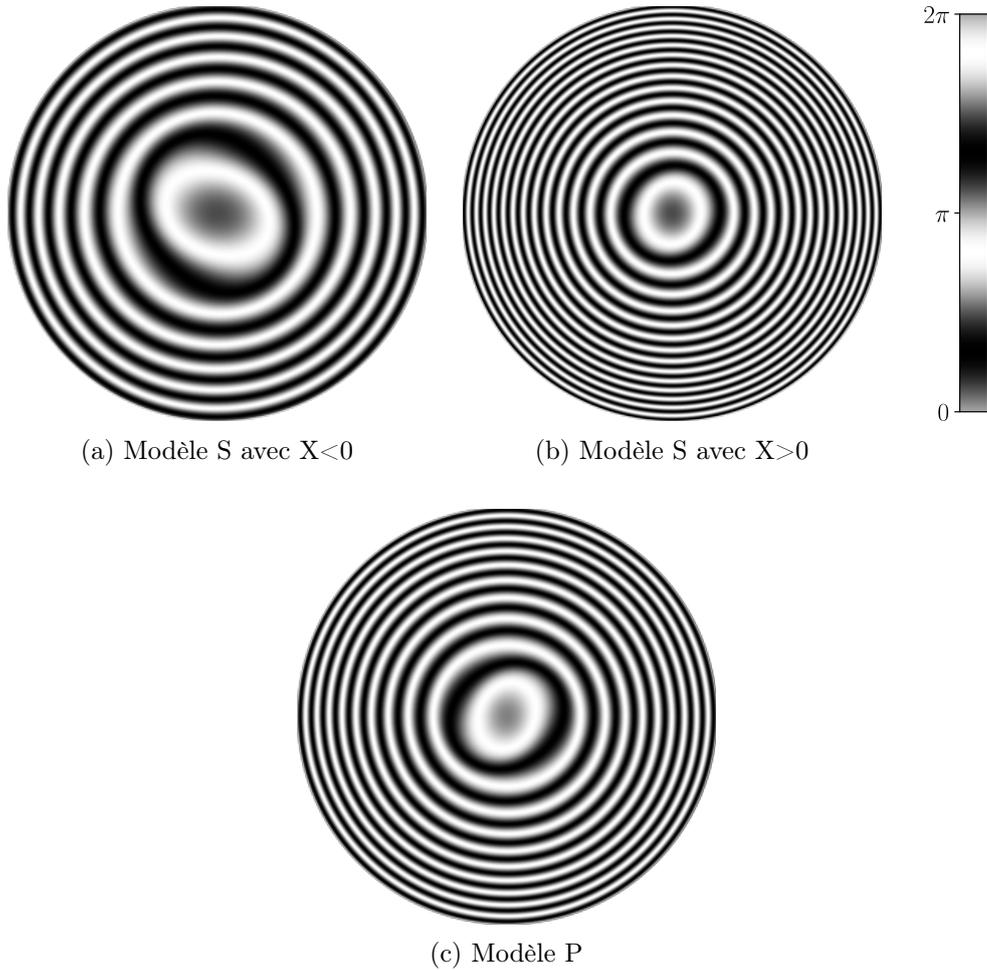


FIGURE 4.5 – Motifs à l'équilibre obtenus avec les deux modèles pour $n = 5$, $X = \pm 2.5$ et $\alpha_4 = 1$.

un meilleur accord. Il faudrait aussi prendre en compte l'anisotropie élastique qui déforme le motif comme nous l'avons vu sur la Figure 4.1. Mais les calculs deviennent alors très compliqués.

Intéressons-nous maintenant aux champs des vitesses présentés dans la Figure 4.6.

Pour le modèle S, nous observons que les deux champs pour $X > 0$ et $X < 0$ s'organisent en spirales. La direction de ces deux écoulements n'est cependant pas la même en dehors du centre. Ils tournent en effet dans le sens trigonométrique pour $X > 0$, c'est-à-dire dans le même sens que l'enroulement de la phase. Il en résulte que l'enroulement final est plus grand qu'en l'absence d'écoulement dans ce cas, ce qui est assez intuitif. Inversement, le champ de vitesse tourne globalement dans le sens inverse du \vec{c} -directeur quand $X < 0$ et il est compréhensible que la phase s'enroule moins dans ce cas.

Nous observons aussi que dans le modèle S pour $X < 0$, comme dans le modèle P, le

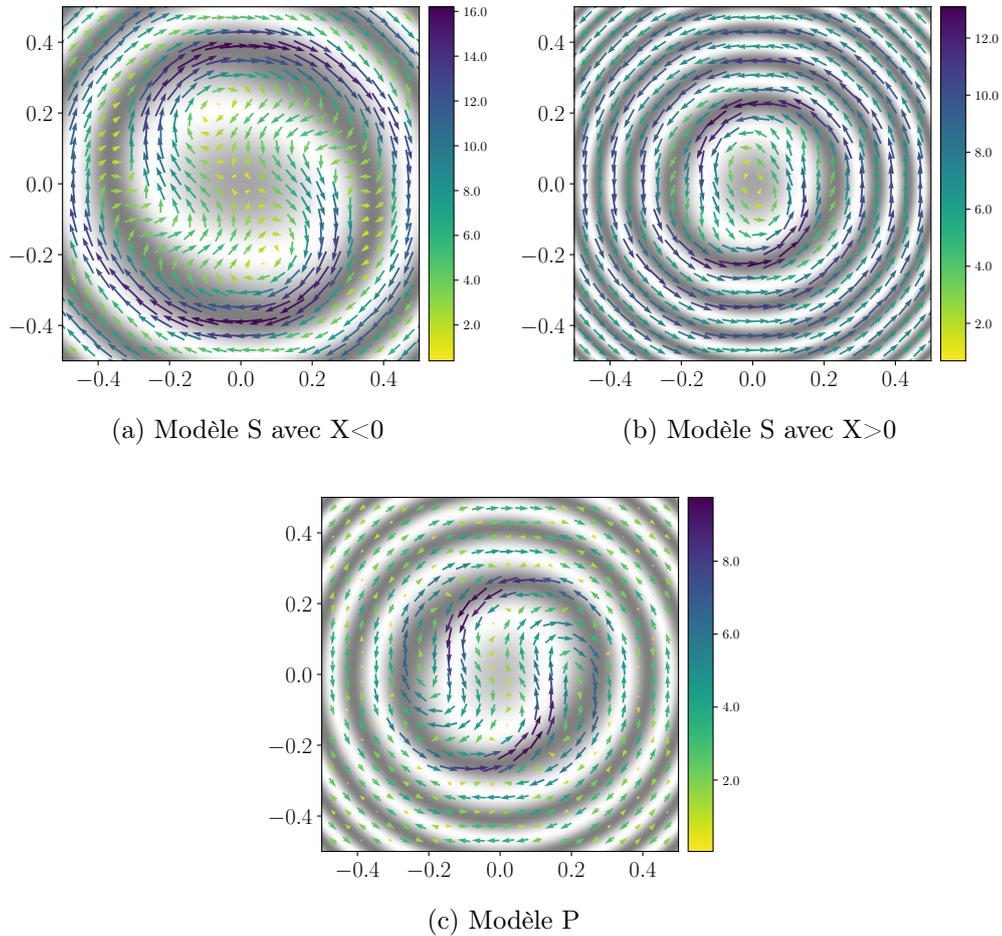
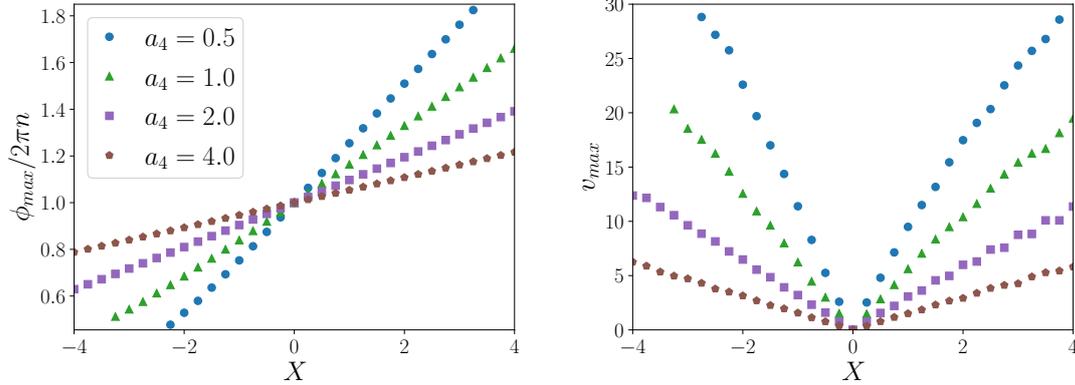


FIGURE 4.6 – Champs de vitesse lorsque l'état stationnaire est atteint pour les motifs de la Figure 4.5. Seule la région centrale où les écoulements sont les plus importants est représentée. La texture du film est aussi montrée en arrière plan.

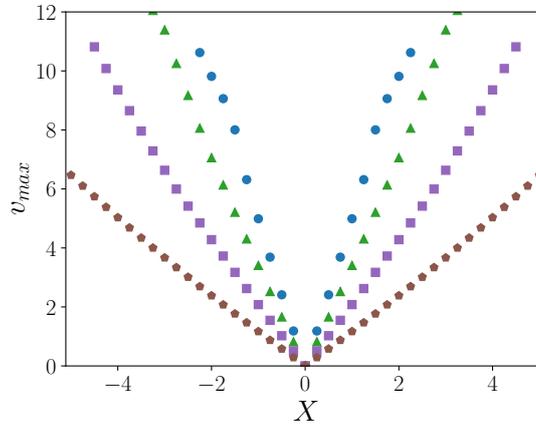
champ de vitesse ne se limite pas à un écoulement circulaire unidirectionnel, mais présente deux recirculations au voisinage du centre. L'écoulement n'a donc plus de direction claire au niveau du centre du motif. Il en résulte que suivant sa position dans le film, une particule pourra être entraînée dans un sens ou dans l'autre. Si ces écoulements semblent étranges au premier abord, ils sont en réalité très intéressants, car ils permettent d'expliquer le mouvement complexe de la particule observé dans la Figure 3.17 comme nous allons le voir plus tard.

L'étude présentée ci-dessus a été réalisée pour plusieurs valeurs de α_4 et de X . Les résultats sont présentés dans la Figure 4.7. À X donné, augmenter la viscosité ordinaire α_4 réduit l'amplitude des vitesses et les effets du couplage avec les écoulements sont donc diminués. Pour un α_4 donné, augmenter X renforce les termes de forçage de Leslie hydrodynamique et les changements dus aux écoulements sont donc amplifiés.



(a) Enroulement maximal pour le modèle S.

(b) Vitesse maximale pour le modèle S.



(c) Vitesse maximale pour le modèle P.

FIGURE 4.7 – Nombre de tours normalisé à n et valeur maximale de la norme de la vitesse pour $n = 5$ et différentes valeurs de X et α_4 . Pour le modèle P, le nombre de tours n'est pas représenté car $\phi_{max}/2\pi n = 1$ quelles que soient les valeurs de X et α_4 .

Quelles que soient les valeurs de X et de α_4 , l'enroulement à l'équilibre est égal à n dans le modèle P. Pour un produit avec des viscosités α_i proches de ce modèle, la mesure du nombre de tours à l'équilibre permet donc une bonne estimation du rapport ν/K apparaissant dans la définition de n . En revanche, pour des viscosités plus proches de celles du modèle S, l'enroulement final dépend fortement des valeurs de X et de α_4 .

Comme expliqué dans la partie sur l'anisotropie, cette différence entre n et le nombre réel de tours à l'équilibre aura nécessairement des conséquences sur l'analyse de nos données expérimentales. Dans le cas de l'anisotropie, nous avons vu que l'erreur commise en négligeant l'anisotropie ϵ sur l'estimation de ν/K n'excédait jamais 20%. Ici, l'erreur commise en négligeant les écoulements est beaucoup plus grande, et ce, même pour des valeurs raisonnables de α_4 . Pour $\alpha_4 = 1$ et $X = -2.5$ nous avons, par exemple, $\phi_{max} = 0.6 \times 2\pi n$

et l'erreur faite sur ν/K est donc de l'ordre de $1/0.6 = 65\%$. La connaissance de X et de α_4 (et plus généralement des autres viscosités) est donc nécessaire si nous voulons obtenir mieux qu'un ordre de grandeur pour le rapport ν/K .

4.2.3.2 Changements sur la dynamique d'enroulement

Nous venons de voir que l'état final était fortement modifié par les écoulements. Nous voulons maintenant savoir s'il en est de même pour la dynamique d'enroulement. En particulier, nous voulons voir si la vitesse de rotation initiale est la même qu'en négligeant les écoulements.

Pour cela, nous avons laissé évoluer un film initialement orienté uniformément vers son état d'équilibre. Les variations de la phase ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 4.8 pour le modèle S et sur la Figure 4.9 pour le modèle P. Pour chacun de ces deux modèles, nous comparons quatre courbes différentes :

- La courbe obtenue en négligeant les écoulements ($\vec{v} = \vec{0}$). Dans ce cas, la vitesse d'enroulement initial ne dépend que du rapport ν/γ_1 et nous avons donc $\phi(t) = 8\pi nt$ aux temps courts.
- La courbe obtenue pour $X = 0$. Dans ce cas, la force chimio-hydrodynamique ne contribue pas aux écoulements et ces derniers sont uniquement créés par les effets de *backflow*.
- Les courbes obtenues pour $X = 2.5$ et $X = -2.5$, qui prennent donc en compte l'effet Leslie chimio-hydrodynamique.

Ces courbes montrent que prendre en compte les écoulements modifie sensiblement les résultats obtenus.

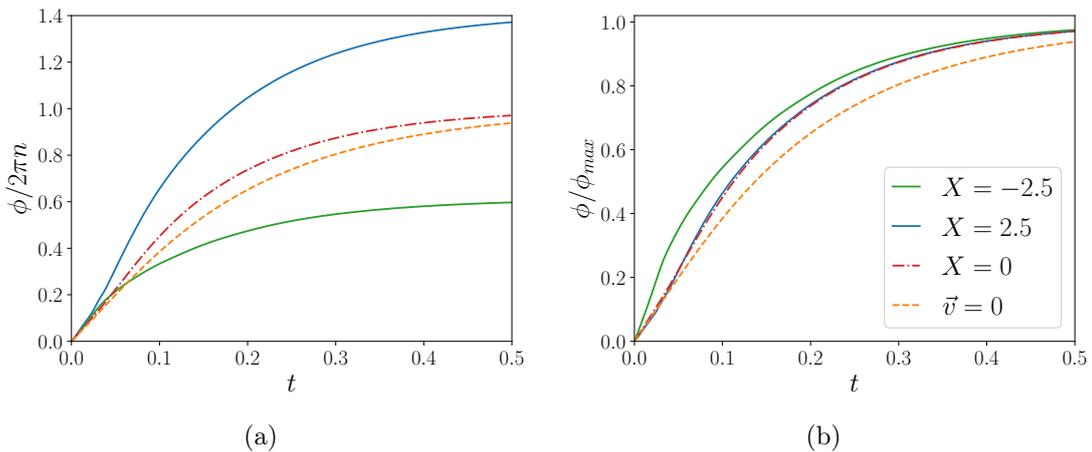


FIGURE 4.8 – Évolution en fonction du temps adimensionné du maximum de la phase calculé avec le modèle S. Les deux graphes représentent le même angle $\phi(t)$ normalisé soit par n (a), soit par rapport à la valeur finale atteinte ϕ_{max} (b). Dans ces simulations, $n = 5$ et $\alpha_4 = 1$.

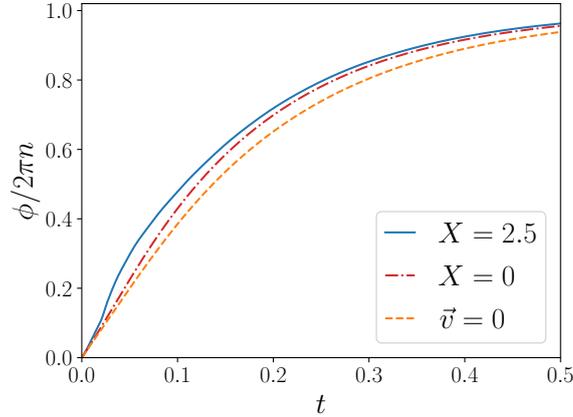


FIGURE 4.9 – Évolution du maximum de la phase en fonction du temps adimensionné pour le modèle P. Dans ces simulations, $n = 5$ et $\alpha_4 = 1$.

Plus précisément nous voyons qu'en l'absence de force de Leslie ($X = 0$), ce sont les effets de *backflow* qui augmentent la vitesse d'enroulement initiale et diminuent d'autant le temps caractéristique de l'équilibrage. Dans le modèle S, par exemple, la vitesse de rotation initiale est 8% plus grande qu'en négligeant les écoulements alors que dans le modèle P, cette augmentation est de 11%.

La situation devient plus complexe en présence de la force de Leslie ($X \neq 0$). Dans le cas du modèle S et pour $X = 2.5$, le nombre de tours final est plus grand que n , suggérant que les écoulements contribuent activement à la rotation du \vec{c} -directeur. C'est en effet ce qui est observé, le film s'enroulant 35% plus vite au début que pour $\vec{v} = 0$. Il en résulte, qu'au final, le temps d'équilibrage est le même que pour $X = 0$, malgré le plus grand nombre de tours à faire.

Moins intuitif, la vitesse initiale pour $X = -2.5$ est plus grande que pour $X = 0$ malgré le fait que le nombre de tours final soit plus petit que n . L'augmentation de vitesse, ici de 18%, est plus faible que pour $X = 2.5$, mais permet tout de même de converger plus rapidement vers l'état d'équilibre puisque moins de tours sont à réaliser.

C'est finalement pour le modèle P que nous observons l'augmentation sur la vitesse d'enroulement initiale la plus forte, de l'ordre de 45%.

Comme pour les changements sur le nombre de tours à l'équilibre, ces changements sur la vitesse de rotation initiale ont des conséquences directes sur l'interprétation des données expérimentales. Dans le chapitre 2, nous avons relié la vitesse d'enroulement initiale au rapport ν/γ_1 , ce qui n'est apparemment possible qu'en l'absence d'écoulements. Nous venons en effet de montrer que la fréquence de rotation initiale est modifiée par les écoulements. L'enroulement est toujours plus rapide que celui calculé avec $\vec{v} = \vec{0}$, ce qui suggère que nous avons surestimé notre mesure de ν/γ_1 . La connaissance de X et de α_4 (et plus généralement des autres viscosités) est donc nécessaire si nous voulons obtenir mieux qu'un ordre de grandeur pour le rapport ν/γ_1 .

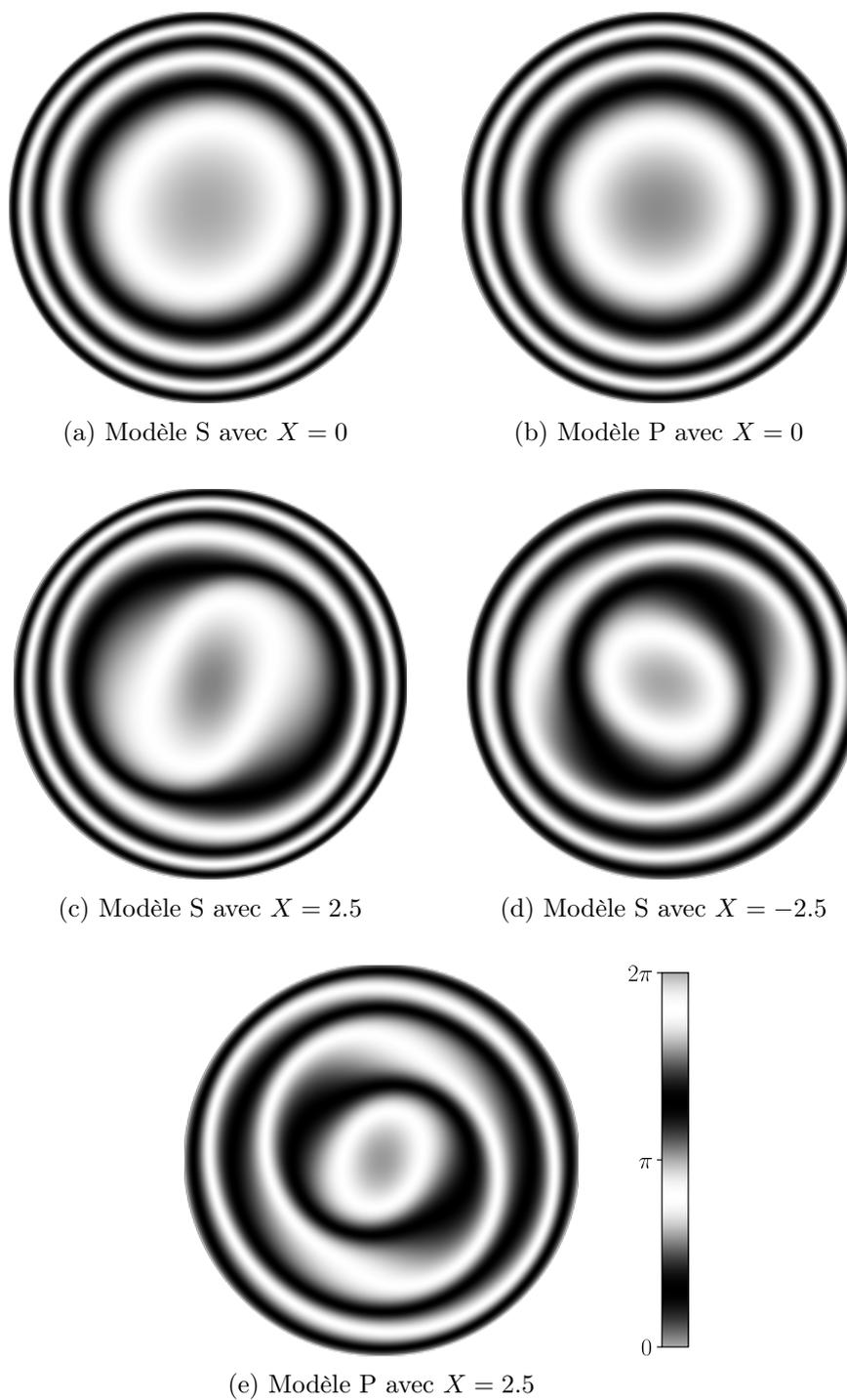


FIGURE 4.10 – Motifs obtenus durant l’enroulement de la phase lorsqu’elle atteint 1.5 tour. Les simulations sont réalisées pour $n = 5$ et $\alpha_4 = 1$.

4.2. RÔLE DES ÉCOULEMENTS LORS DE L'ENROULEMENT D'UNE CIBLE

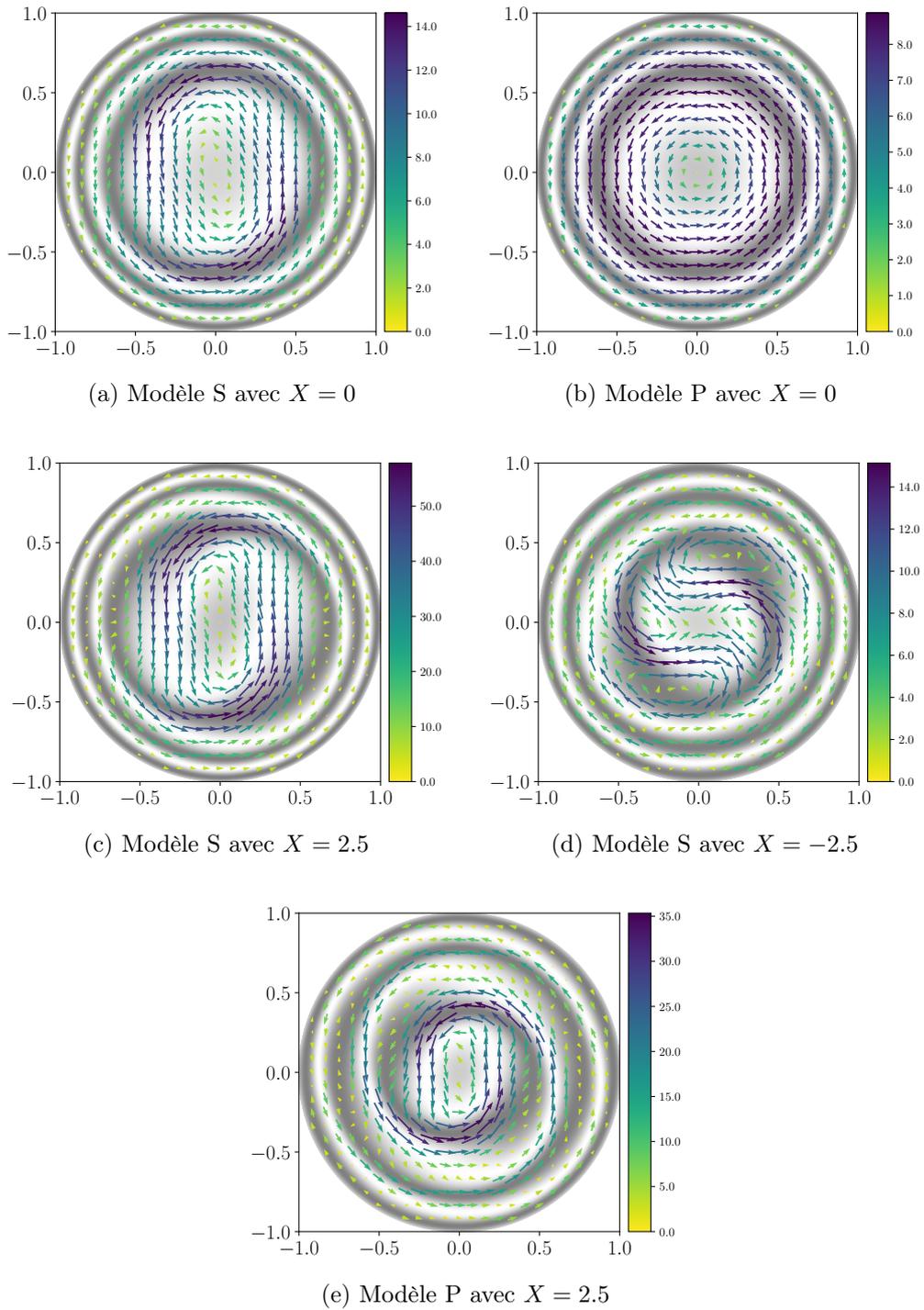


FIGURE 4.11 – Champs de vitesse associés aux textures de la Figure 4.10

Pour compléter cette étude sur les vitesses d'enroulement, nous donnons à titre d'illustration les textures obtenues lorsque la phase atteint 1.5 tour. Ces dernières sont présentées sur la Figure 4.10 et les champs de vitesse associés sont donnés sur la Figure 4.11.

Remarquons ici que les écoulements de *backflow* (pour $X = 0$) ne suffisent pas à expliquer les déformations de la cible observées expérimentalement. L'ajout de la force chimio-hydrodynamique (pour $X \neq 0$) déforme par contre significativement la texture du film. En particulier, nous remarquons que les variations spatiales de ϕ sont mieux réparties sur le rayon du film, comme dans les expériences, tandis qu'en l'absence d'écoulement ou pour $X = 0$, nous observons de forts gradients d'orientation aux bords et une zone relativement uniforme au centre (voir Figure 1.11b).

L'étude des champs de vitesse est également intéressante.

En particulier, dans le cas du modèle P pour $X = 0$ (Figure 4.10b), le champ de vitesse est parfaitement circulaire, ce qui est attendu puisque le tenseur des contraintes visqueuses et l'équation des couples sont invariants par rotation.

Pour le modèle S et $X > 0$, la force chimio-hydrodynamique génère des écoulements dans le même sens que le *backflow* et la forme du champ de vitesse n'est pas beaucoup modifiée par rapport au cas où $X = 0$, seule l'intensité des écoulements étant grandement augmentée.

Le cas le plus intéressant est sûrement celui du modèle S pour $X < 0$. Les écoulements de *backflow* et la force chimio-hydrodynamique s'opposent, ce qui génère des inversions de la direction des écoulements. Notons maintenant que la forme de ce champ de vitesse est peu modifiée durant l'enroulement et tourne autour du centre au même rythme que le directeur. Les recirculations sont d'ailleurs observées jusqu'à l'équilibre, comme nous avons pu le voir sur la Figure 4.6a.

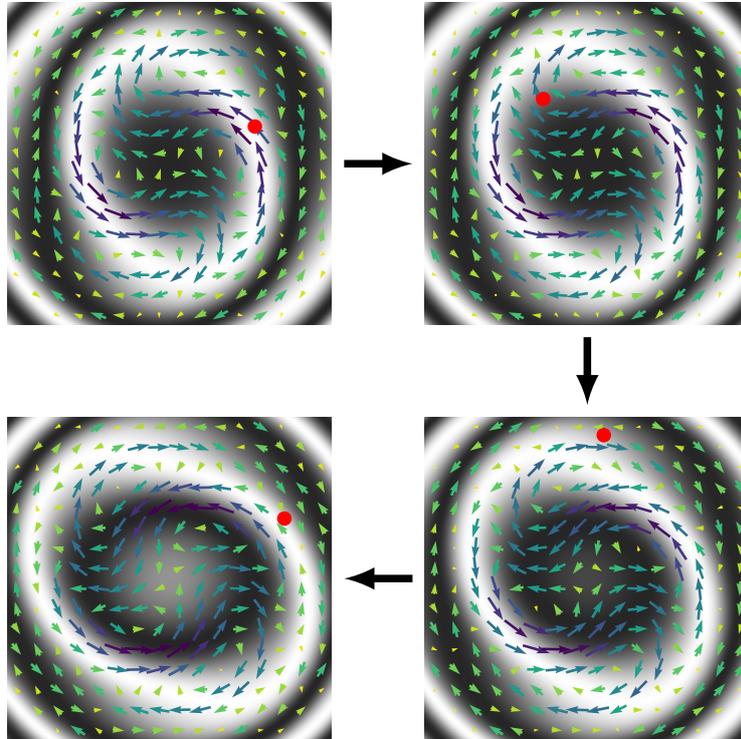
Nous avons d'autre part observé des recirculations similaires à l'équilibre avec le modèle P. L'étude complète de l'évolution du champ de vitesse montre cependant que ces inversions du champ de vitesse n'apparaissent qu'à la toute fin de l'enroulement avec ce modèle.

4.2.3.3 Trajectoire des particules

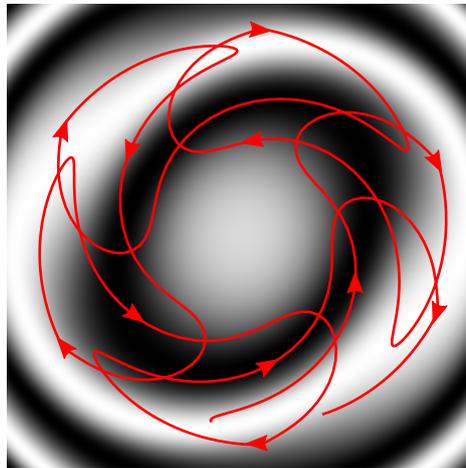
Si ces inversions du champ de vitesse sont si intéressantes, c'est parce qu'elles permettent d'expliquer les trajectoires complexes des particules dans le centre du motif (voir Figure 3.17).

Pour se placer dans un cas similaire à celui présenté expérimentalement, il est nécessaire de réaliser des simulations pour des fortes valeurs de n . Les changements sur la texture et sur le champ de vitesse ne se font en effet pas sentir à l'échelle d'un tour, mais à l'échelle d'une dizaine de tours. Malheureusement, notre code ne nous permet pas de nous placer dans cette situation. Il est donc nécessaire de ruser pour se faire une idée des trajectoires.

Dans ce but, nous sommes partis d'une texture en cible et d'un champ de vitesse obtenus numériquement pour une valeur plus faible de n , puis nous les avons fait tourner



(a) Position d'une particule à différents instants.



(b) Trajectoire sur un tour du \vec{z} -directeur

FIGURE 4.12 – Simulation de la trajectoire complexe des particules. L'évolution temporelle est calculée en faisant tourner artificiellement la texture et le champ de vitesse obtenus à un temps donné lors de l'enroulement de la phase pour le modèle S avec $n = 5$, $\alpha_4 = 1$ et $X = -2.5$.

simultanément à un taux de rotation constant. De cette façon, nous pouvons reconstruire artificiellement la dynamique d'enroulement au centre d'une cible pour les fortes valeurs de n . Dans cette méthode, le taux de rotation étant fixé arbitrairement, seule une étude qualitative des trajectoires est possible. Cela n'est pas très grave puisque notre objectif n'est pas ici d'atteindre un accord quantitatif avec les expériences, mais juste d'expliquer qualitativement les mouvements de la particule observée.

La Figure 4.12 présente les positions d'une particule dans le champ de vitesse à différents instants, ainsi qu'une trajectoire calculée pendant un tour du \vec{c} -directeur. La trajectoire de la particule se comprend par la combinaison de deux phénomènes :

- la particule est bloquée sur un vortex de recirculation et effectue un mouvement de va-et-vient ;
- le champ de vitesse tourne lors de l'enroulement de la phase, ce qui fait également tourner la particule autour du centre, en parallèle de son mouvement de va-et-vient.

Suivant le rapport entre la vitesse d'enroulement et la vitesse des écoulements, nous pourrions observer plus ou moins d'allers-retours par tour du \vec{c} -directeur. Dans notre cas expérimental, les écoulements sont très forts et la particule a donc le temps de faire six tours sur le vortex de recirculation pendant que la phase s'enroule d'un tour. D'autre part, nous constatons expérimentalement que ce nombre augmente dans le temps puisque la phase s'enroule de moins en moins vite. Cette observation vient conforter notre explication de ces trajectoires complexes.

Notons maintenant que seul le modèle S pour $X < 0$ permet d'obtenir ce genre de trajectoire. Pour le modèle S avec $X > 0$, nous obtenons plutôt des trajectoires elliptiques dont l'orientation du grand axe tourne avec l'enroulement de la phase.

4.2.3.4 Changement sur la dynamique de déroulement

Résolution complète en cartésien

Lorsque nous coupons le flux d'éthanol alors que le film est enroulé, la tension élastique accumulée déroule la texture jusqu'à son retour vers la configuration uniforme. Dans ces conditions, nous avons observé les écoulements causés uniquement par les phénomènes de *backflow* (voir Section 3.2.5)

La Figure 4.13 présente la dynamique du déroulement pour nos deux modèles de viscosités en partant initialement d'une cible non déformée $\phi(\vec{r}, t = 0) = \phi_0 (1 - r^2)$. Comme pour l'étude réalisée avec l'anisotropie, les profils ne sont pas exponentiels aux temps courts. Ils le deviennent cependant rapidement après un court régime transitoire. Nous expliquerons l'origine de ce transitoire plus tard dans cette section.

L'ajout des phénomènes de *backflow* accélère le déroulement de la phase. En négligeant les écoulements, la cible se déroule avec un temps caractéristique $\tau_{1/2} = 0.120$ (une fois le transitoire passé). En prenant en compte les écoulements, ce temps est plus petit et vaut $\tau_{1/2} = 0.108$ dans le cas du modèle P et $\tau_{1/2} = 0.096$ dans le cas du modèle S.

Ces changements sur les temps de déroulement ont des conséquences directes sur l'interprétation de nos mesures expérimentales. Nous avons en effet utilisé la valeur numé-

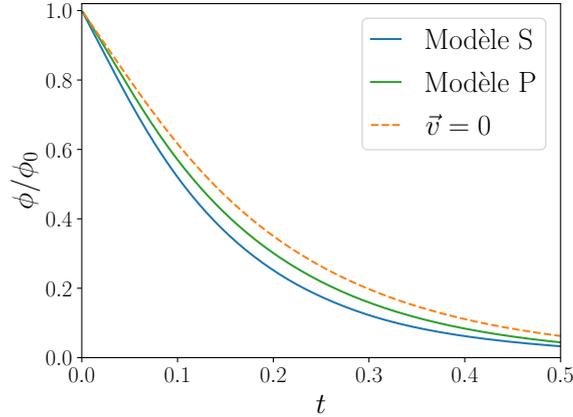


FIGURE 4.13 – Évolution du maximum de la phase en fonction du temps adimensionné. Nous avons initialement $\phi_0 = 10\pi$ et nous avons pris $\alpha_4 = 1$.

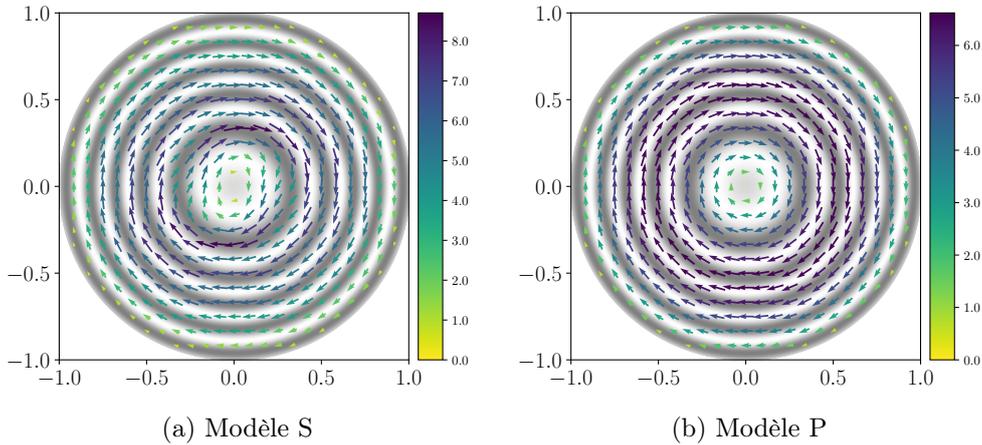


FIGURE 4.14 – Champs de vitesse obtenus lorsque la phase s'est déroulée de moitié.

rique à $\vec{v} = \vec{0}$ (à savoir $\tau_{1/2} = 0.120$) pour calculer $D = K/\gamma_1$ à partir de la mesure expérimentale de $\tau_{1/2}$. Négliger les écoulements conduit cependant à des valeurs de D plus grandes qu'en réalité, puisque les phénomènes de *backflow* donnent des valeurs numériques plus petites pour $\tau_{1/2}$. Il est donc possible que la valeur de D donnée précédemment soit surestimée. Pour obtenir une valeur précise de $D = K/\gamma_1$, il est donc nécessaire de connaître la valeur de α_4 (et plus généralement des autres viscosités) pour pouvoir calculer la bonne valeur numérique de $\tau_{1/2}$.

Résolution approchée en coordonnées cylindriques

Plutôt que de réitérer la même étude que ci-dessus pour différentes valeurs de α_4 , nous avons tenté de calculer analytiquement la dynamique du déroulement. Dans ce but, nous nous sommes placés en coordonnées cylindriques et nous avons supposé que les champs

$\phi(\vec{r}, t)$ et $\vec{v}(\vec{r}, t)$ ne dépendaient pas de la coordonnée θ si bien que $\phi(\vec{r}, t) = \phi(r, t)$ et $\vec{v}(\vec{r}, t) = v_\theta(r, t) \vec{e}_\theta$. Cette hypothèse, rigoureusement vraie dans le cas du modèle P, n'est qu'une approximation dans le cas du modèle S comme le montre la Figure 4.14a où l'on voit que le champ de vitesse n'est pas tout à fait circulaire.

Les équations que doivent respecter les fonctions $\phi(r, t)$ et $v_\theta(r, t)$ ont déjà été dérivées rigoureusement dans le premier chapitre. Après adimensionnement, l'équation des couples s'écrit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Delta \phi + \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \quad (4.34)$$

et celle des moments devient :

$$\bar{\beta} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{4} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \quad (4.35)$$

où nous avons introduit la viscosité adimensionnée

$$\bar{\beta} = \frac{a_4}{2} + \frac{a_5}{4} + \frac{a_6}{4} + \frac{a_1}{8} \quad (4.36)$$

En combinant ces deux équations, il est possible d'obtenir une équation faisant uniquement apparaître les dérivées spatiales de $\phi(r, t)$ et $v_\theta(r, t)$:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = 2\bar{\beta} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \quad (4.37)$$

Cas où $\bar{\beta} = 0$

Avant de s'attaquer au cas général, commençons par résoudre dans le cas particulier où $\bar{\beta} = 0$. Dans ce cas, l'équation ci-dessus s'écrit simplement :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \quad (4.38)$$

Cette équation a pour solution

$$\phi(r, t) = \psi(t) (1 - r^2) \quad (4.39)$$

en notant $\psi(t) = \phi(0, t)$ le maximum de la phase à l'instant t . Cette solution respecte bien les conditions aux limites et la condition initiale.

En remplaçant $\phi(r, t)$ par son expression dans l'équation des moments, nous obtenons :

$$(1 - r^2) \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} + 4\psi(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)$$

Cette équation a une solution de la forme $\psi(t) = \phi_0 e^{-t/\tau}$, ce qui donne après substitution dans l'équation précédente :

$$\phi_0 \left(4 - \frac{1}{\tau} + \frac{r^2}{\tau} \right) e^{-t/\tau} = \frac{1}{2} \left(\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right)$$

Cette équation peut être résolue en v_θ , ce qui donne :

$$v_\theta(r, t) = v_0(r - r^3)e^{-t/\tau} \quad (4.40)$$

avec

$$\tau = \frac{1}{8} \quad \text{et} \quad v_0 = -4\phi_0$$

Les solutions complètes pour v_θ et ϕ , représentées sur la Figure 4.15, s'écrivent donc sous la forme :

$$\phi(r, t) = \phi_0(1 - r^2)e^{-8t} \quad \text{et} \quad v_\theta(r, t) = -4\phi_0(r - r^3)e^{-8t}$$

Cas général $\bar{\beta} \neq 0$

Nous voulons maintenant résoudre le problème du déroulement d'une cible pour un $\bar{\beta}$ quelconque. Pour cela, cherchons, comme dans le cas $\bar{\beta} = 0$, la solution sous la forme :

$$\phi(r, t) = \Phi(r)e^{-t/\tau} \quad \text{et} \quad v_\theta(r, t) = V(r)e^{-t/\tau}$$

où τ est donc un temps caractéristique à déterminer. Avec ce choix, les équations 4.35 et 4.37 se réécrivent en fonction des nouvelles fonctions inconnues $\Phi(r)$ et $V(r)$ sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 2\bar{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial r} - \frac{V}{r} \right) \quad (4.41)$$

$$\bar{\beta} \left(\frac{\partial V}{\partial r} - \frac{V}{r} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Phi}{\tau} + \frac{1}{4} \left(\frac{V}{r} + \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0 \quad (4.42)$$

Pour résoudre l'équation 4.41, $V(r)$ peut être pris de la forme :

$$V(r) = \frac{1}{2\bar{\beta}} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{r}{T} \quad (4.43)$$

avec T une autre constante à déterminer plus tard. En remplaçant V par cette expression dans l'équation 4.42, nous arrivons à une équation uniquement sur Φ :

$$\left(1 + \frac{1}{4a} \right) \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\tau} \Phi + \frac{1}{T} = 0 \quad (4.44)$$

qui peut se réécrire :

$$\left(r^2 \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + r \frac{d\Phi}{dr} \right) + \frac{1}{\tau} \frac{1}{1 + \frac{1}{4\bar{\beta}}} r^2 \left(\Phi + \frac{\tau}{T} \right) = 0 \quad (4.45)$$

Nous reconnaissons là une équation de Bessel de la forme générale :

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - n_b^2) y = 0 \quad (4.46)$$

avec dans notre cas :

$$n_b = 0, \quad y = \Phi + \frac{\tau}{T} \quad \text{et} \quad x = \frac{r}{r_0} \quad \text{avec} \quad r_0 = \sqrt{\tau \left(1 + \frac{1}{4\bar{\beta}}\right)}$$

Cette équation a pour solution générale :

$$y(x) = C_J J_0(x) + C_Y Y_0(x) \quad (4.47)$$

où J_0 et Y_0 sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 du premier et du second type, tandis que C_J et C_Y sont des constantes à déterminer. Comme $Y_0(0) = -\infty$, il faut prendre $C_Y = 0$ pour que $\Phi(r = 0)$ reste fini. La solution pour Φ s'écrit donc sous la forme :

$$\Phi(r) = C_J J_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - \frac{\tau}{T} \quad (4.48)$$

Le profil de vitesse peut être calculé grâce à l'équation 4.43 sachant que $\frac{dJ_0(x)}{dx} = -J_1(x)$. Cela donne :

$$V(r) = -\frac{C_J}{2\bar{\beta}r_0} J_1\left(\frac{r}{r_0}\right) + \frac{r}{T} \quad (4.49)$$

Reste à déterminer à partir des conditions aux limites toutes les constantes introduites, à savoir τ , T , et C_J . Les quatre conditions à respecter sont :

$$\Phi(r = 0) = \phi_0 \quad \Phi(r = 1) = 0 \quad V(r = 0) = 0 \quad V(r = 1) = 0$$

La condition $V(r = 0) = 0$ étant déjà respectée, les autres donnent le système :

$$\begin{aligned} C_J - \frac{\tau}{T} &= \phi_0 \\ C_J J_0\left(\frac{1}{r_0}\right) - \frac{\tau}{T} &= 0 \\ -\frac{C_J}{2\bar{\beta}r_0} J_1\left(\frac{1}{r_0}\right) + \frac{1}{T} &= 0 \end{aligned}$$

Malheureusement, ce système ne se résout pas de manière explicite car r_0 dépend de τ . De plus, r_0 devient un nombre complexe pour les valeurs négatives de $\bar{\beta}^1$. Ce système est cependant facile à résoudre numériquement, ce qui permet d'obtenir le résultat pour n'importe quelles valeurs de $\bar{\beta}$ et de ϕ_0 . En particulier, négliger les écoulements revient à prendre $\bar{\beta} = +\infty$, ce qui implique $r_0 = \sqrt{\tau}$. Les trois conditions se réécrivent dans ce cas :

$$\begin{aligned} C_J &= \phi_0 \\ \phi_0 J_0\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) &= 0 \\ \frac{1}{T} &= 0 \end{aligned}$$

1. Des valeurs négatives sont autorisées par les inégalités d'Ericksen auxquelles doivent satisfaire les viscosités dans le cas général [74]. En pratique, nous devons toujours avoir $\bar{\beta} > -0.25$.

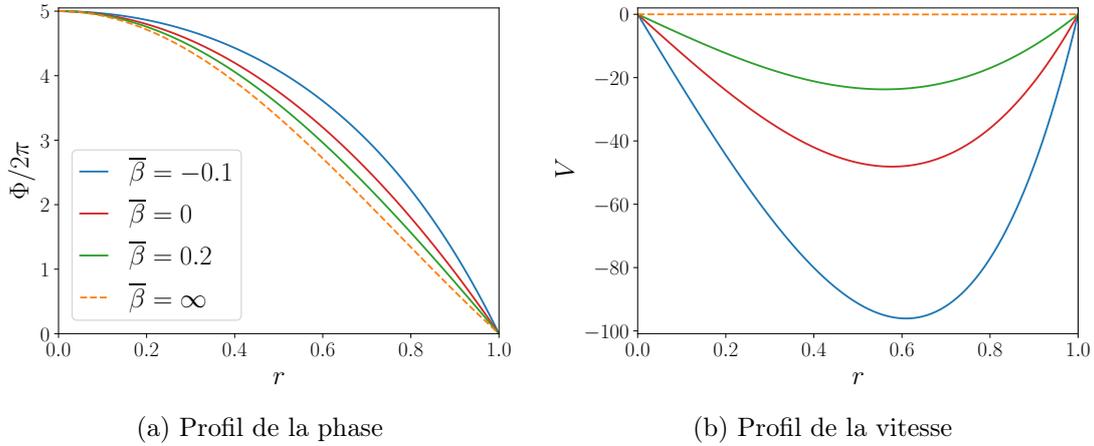


FIGURE 4.15 – Profils spatiaux de la phase et des vitesses tracés pour différentes valeurs de $\bar{\beta}$ lorsque $\phi = 10\pi$ au centre. Les profils $\phi(r, t)$ et $v_\theta(r, t)$ à un instant t quelconque sont obtenus en multipliant ces profils par $e^{(-t/\tau)}$.

La valeur de τ en l'absence d'écoulement est donc la valeur pour laquelle

$$J_0\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) = 0 \quad (4.50)$$

La solution à cette équation permet de retrouver la valeur $\tau_{1/2} = \ln(2)\tau = 0.120$ obtenue avec notre code en coordonnées cartésiennes.

À partir de la résolution du système fixant les conditions aux bords, il est donc possible de calculer simplement et rapidement la dynamique du déroulement de la phase. En particulier, nous pouvons tracer les profils spatiaux de la phase et de la vitesse (voir Figure 4.15).

Ces graphes montrent que la forme du profil change en fonction de la valeur de $\bar{\beta}$ et surtout diffère d'un profil parabolique en $1 - r^2$ (sauf pour $\bar{\beta} = 0$). Cette observation explique le régime transitoire observé dans nos simulations en coordonnées cartésiennes faites en partant d'un profil parabolique. Ce régime traduit le passage du profil parabolique initial vers le profil de Bessel calculé ici. Ce calcul explique aussi pourquoi nous n'observons une décroissance exponentielle que lorsque le profil de Bessel était atteint.

Concernant les profils de vitesse, leur forme comme leur magnitude dépendent de la valeur $\bar{\beta}$. Les faibles $\bar{\beta}$ correspondent à des valeurs basses de la viscosité ordinaire a_4 et il est donc logique que l'intensité des écoulements augmente en diminuant ce paramètre. Concernant la forme des profils, elle est assez proche de celle observée dans nos expériences avec un maximum autour de $r = 0.6$ (voir Figure 3.25).

Les deux données importantes pour l'analyse des mesures expérimentales sont les valeurs du temps de demi-déroulement $\tau_{1/2} = \ln(2)\tau$ et la valeur du maximum du profil de vitesse pour un enroulement donné. Ces grandeurs sont représentées en fonction de $\bar{\beta}$ sur la Figure 4.16.

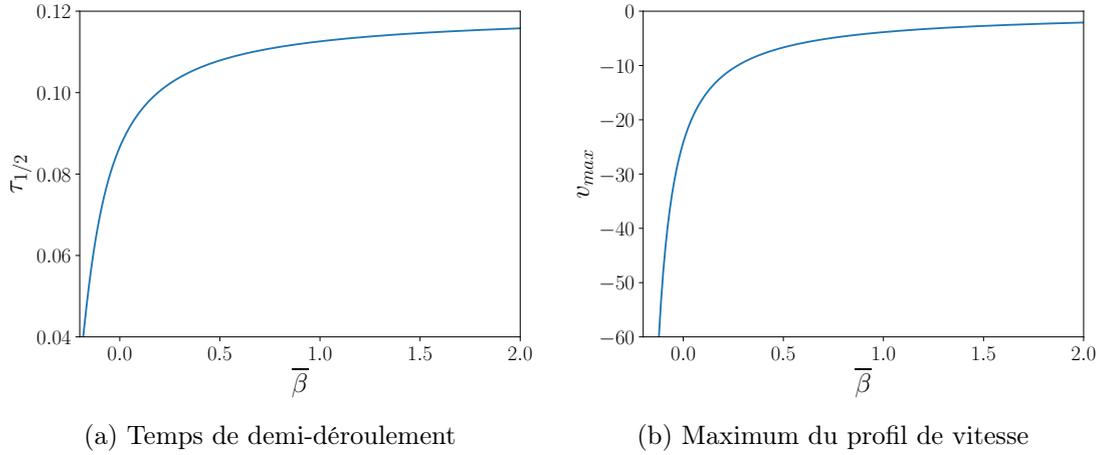


FIGURE 4.16 – Temps de demi-déroutement et maximum du profil du vitesse lorsque la phase atteint 2.5 tours en fonction de $\bar{\beta}$. Comme la phase et les vitesses décroissent suivant la même loi exponentielle, les valeurs des vitesses pour les enroulements plus élevés peuvent être obtenues par simple remise à l'échelle des valeurs de v_{max} présentées ici.

Sur ces graphes, nous pouvons vérifier les résultats du modèle P obtenus grâce au code en coordonnées cartésiennes. Pour le modèle P, nous avons simplement $\bar{\beta} = a_4/2$, et nous avons utilisé $a_4 = 1$ pour les simulations de la Figure 4.13. Pour $\bar{\beta} = 0.5$, nous lisons $\tau_{1/2} = 0.108$ qui correspond parfaitement à la valeur trouvée avec notre code cartésien. De même, le maximum de vitesse observé lorsque la phase atteint 2.5 tours est le même dans les deux cas et vaut environ 7.

Avec les viscosités du modèle S, nous avons $\bar{\beta} = a_4/2 + 1/4$ ce qui donne $\bar{\beta} = 0.75$ pour les simulations de la Figure 4.13 où $a_4 = 1$. Les résultats présentés ici donnent la valeur $\tau_{1/2} = 0.111$ qui est plus grande que celle trouvée grâce au code cartésien ($\tau_{1/2} = 0.096$). Rappelons que ce code suppose l'invariance de la texture et du champ de vitesse par rapport à la coordonnée θ , ce qui est vrai pour le modèle P, mais seulement une approximation pour le modèle S ou tout autre modèle avec des jeux de viscosités plus généraux.

Les résultats de ce calcul sont donc à interpréter avec précaution. Ils permettent d'obtenir une expression analytique des solutions, rapidement calculable. Ils sont donc utiles en première approximation ou pour se familiariser avec les solutions. Pour une analyse quantitative des résultats expérimentaux, il est plus prudent de réaliser une résolution complète avec le code cartésien.

4.2.4 Conclusion sur le rôle des écoulements

Les écoulements jouent donc un rôle dominant dans la dynamique d'un film soumis à l'effet Leslie. Ils modifient fondamentalement les résultats obtenus dans toutes les situations étudiées expérimentalement.

Qualitativement, nous avons vu que les écoulements permettent d'expliquer le mouvement complexe des particules parfois observées au voisinage du centre de la cible. Notons dès maintenant que cette analyse montre assez clairement que nous avons $X < 0$ dans nos expériences, puisque dans le cas contraire, aucun aller-retour n'est possible.

À l'équilibre, le nombre de tours n'est plus seulement relié au rapport ν/K , mais aussi au coefficient chimio-hydrodynamique μ et aux viscosités α_i . En fonction du signe de $X = \mu/\nu$, les écoulements peuvent conduire à un motif plus enroulé (pour $X > 0$) ou moins enroulé (pour $X < 0$). Une bonne estimation de ν/K à partir des données expérimentales doit donc tenir compte des écoulements. En négligeant les écoulements, nous avons estimé que : $\nu/K \sim 5.0 \times 10^9 \text{ kPa}^{-1}\text{m}^{-2}$. En tenant compte des écoulements, avec les viscosités du modèle S et pour $X = -2.5$ et $a_4 = 1$, nous trouvons maintenant une valeur bien plus grande :

$$\frac{\nu}{K} \sim 8.3 \times 10^9 \text{ kPa}^{-1}\text{m}^{-2}$$

Il en est de même pour la vitesse d'enroulement initiale, qui est principalement reliée au rapport ν/γ_1 . Nous avons en effet vu que la fréquence de rotation était plus forte avec les écoulements, et ce, quel que soit le signe de $X = \mu/\nu$. Même en négligeant la force chimio-hydrodynamique ($X = 0$), les effets de *backflow* accélèrent la rotation. Il est donc important de considérer ces changements pour obtenir une valeur précise de ν/γ_1 à partir des données expérimentales. Nous avons en effet estimé en négligeant les écoulements que $\nu/\gamma_1 \sim 3.2 \text{ kPa}^{-1}\text{s}^{-1}$. Avec les mêmes paramètres que ci-dessus (modèle S avec $X = -2.5$ et $a_4 = 1$), nous trouvons maintenant une valeur plus faible :

$$\frac{\nu}{\gamma_1} \sim 2.7 \text{ kPa}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Il serait cependant intéressant d'ajouter un défaut au bord du film dans ces simulations. Nous avons en effet observé que ce dernier semblait créer des écoulements importants lorsque la phase n'est pas encore enroulée et pouvaient même empêcher la rotation des molécules.

Ces deux nouvelles valeurs permettent d'arriver à une nouvelle estimation du coefficient de diffusion $D = K/\gamma_1$:

$$D \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$$

Cette valeur est deux fois plus faible que celle estimée en négligeant les écoulements (nous avons $D \sim 6.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$), l'augmentation de ν/K comme la diminution de ν/γ_1 contribuant toutes deux à diminuer D .

Cette valeur est maintenant plus proche de celle mesurée à l'aide du temps de relaxation ($D \sim 1.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$). Notons cependant que cette valeur de D a été obtenue en négligeant les écoulements et doit donc être corrigée à son tour. Ici, seuls les phénomènes de *backflow* créent des écoulements qui accélèrent le déroulement, ce qui conduit à des valeurs légèrement plus faibles du coefficient de diffusion. Avec les viscosités du modèle S et $a_4 = 1$, nous trouvons :

$$D \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s} \tag{4.51}$$

Nos estimations du coefficient de diffusion sont donc encore en désaccord, mais nous sommes passés d'un facteur 4.6 entre les deux, à un facteur 2.7, ce qui est tout de même une amélioration ! N'oublions pas que nous avons réalisé ces calculs pour des valeurs particulières des viscosités a_i et de $X = \mu/\nu$. Augmenter la valeur de X (en valeur absolue) diminuerait encore plus la valeur de D mesurée à partir des deux expériences faisant intervenir l'effet Leslie. Une diminution de a_4 permettrait également d'améliorer l'accord entre les deux mesures, en diminuant significativement la valeur de ν/K , et en ne modifiant que très peu la valeur de D mesurée à partir de la relaxation. Nous sommes donc convaincus qu'il existe un jeu de paramètres permettant de relier ces deux estimations.

Rappelons maintenant que la valeur de D définit notre échelle des vitesses puisque nous avons travaillé numériquement avec la grandeur adimensionnée

$$\tilde{v} = \frac{R}{D}v$$

Pour un film de rayon 0.25 mm et en prenant pour D la moyenne des valeurs trouvées ci-dessus, la vitesse de référence D/R vaut environ 10^{-3} mm/s. Elle nous permet de comparer les vitesses trouvées numériquement à celles observées expérimentalement.

Les vitesses obtenues numériquement sur l'enroulement supportent bien la comparaison avec les expériences. Les vitesses observées expérimentalement au centre du motif sont de l'ordre de 0.02 mm/s (d'après la trajectoire de la particule) et correspondent assez bien à celles trouvées dans nos simulations, où nous trouvons des vitesses de l'ordre de quelques dizaines de $D/R = 10^{-3}$ mm/s soit de l'ordre de 0.02 – 0.03 mm/s (voir Figure 4.7b).

Concernant les écoulements de *backflow* mesurés sur la relaxation d'un motif en forme de cible, l'accord entre les vitesses expérimentales et numériques est plus qualitatif. Lorsque le déroulement atteint 2.5 tours, nous mesurons expérimentalement des vitesses de l'ordre de 0.02 mm/s (voir sur la Figure 3.25). Pour un enroulement similaire et $a_4 = 1$, nous trouvons dans nos simulations des vitesses environ trois fois plus faibles, ce qui est l'un de nos principaux problèmes. Notons maintenant que nous ne sommes pas les premiers à avoir rencontré cette difficulté puisque les auteurs des références [78, 79] ont dû faire tendre le paramètre $a_4 = \alpha_4/\gamma_1$ vers des valeurs qui nous paraissent ridiculement petites (de l'ordre de 0.05) pour s'approcher des vitesses qu'ils mesurent dans leurs expériences de relaxation avec un autre matériau. Des études plus approfondies nous semblent donc nécessaires pour comprendre l'intensité des écoulements de *backflow* dans cette géométrie.

4.3 Écoulements autour du défaut

Nous allons maintenant nous intéresser à la situation où le défaut est au centre du film. Rappelons que nous avons observé expérimentalement deux solutions stationnaires stables où le film ne s'enroule quasiment pas (sauf près du bord) et présente de forts écoulements circulaires autour du défaut.

4.3.1 Découplage des équations

Pour cette étude, nous allons travailler en coordonnées cylindriques pour simplifier les calculs. Comme observé expérimentalement, nous travaillerons avec un profil présentant la symétrie de révolution ($\phi(r, \theta) = \theta + \psi(r)$) et un champ de vitesse circulaire ($\vec{v}(\vec{r}, t) = v_\theta(r, t) \vec{e}_\theta$). Nous devons donc résoudre un système de deux équations couplées qui portent sur les inconnues $\psi(r)$ et $v_\theta(r)$. Ces dernières ont déjà été dérivées rigoureusement dans le premier chapitre. Nous ajouterons cependant le couple résultant de la partie anisotrope de l'énergie élastique dont le calcul donne :

$$\Gamma^a = K\epsilon \left(\cos(2\psi)\Delta\psi - \sin(2\psi) \left(\left(\frac{\partial\psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \right) \right) \quad (4.52)$$

Puisque nous nous intéressons à une situation stationnaire, nous avons de plus $\partial\psi/\partial t = 0$ ce qui donne après adimensionnement :

$$\begin{aligned} \Delta\psi + 8\pi n + \frac{\bar{\gamma}_1(\psi)}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \\ + \epsilon \left(\cos(2\psi)\Delta\psi - \sin(2\psi) \left(\left(\frac{\partial\psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

Cette équation est couplée au bilan des moments dont nous donnons ici l'écriture en régime stationnaire sous forme adimensionnée :

$$\left(\bar{\beta}(\psi) + \frac{\bar{\gamma}_1(\psi)}{4} \right) \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) + 4\pi n (1 - X \cos(2\psi)) = 0 \quad (4.54)$$

Nous rappelons avoir posé :

$$\bar{\beta}(\psi) = \frac{a_4}{2} + \frac{a_5}{4} + \frac{a_6}{4} - \frac{\gamma}{4} \cos(2\psi) + \frac{a_1}{4} (1 - \cos^2(2\psi)) \quad (4.55)$$

$$\bar{\gamma}_1(\psi) = 1 - \gamma \cos(2\psi) \quad (4.56)$$

Fort heureusement, ces équations peuvent être découplées simplement en isolant les termes en vitesse dans l'équation (4.54) :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) = - \frac{8\pi n (1 - X \cos(2\psi))}{4\bar{\beta}(\psi) + \bar{\gamma}_1(\psi)} \quad (4.57)$$

En introduisant cette égalité dans l'équation (4.53), nous obtenons une équation portant uniquement sur la variable $\psi(r)$:

$$\begin{aligned} \Delta\psi + 8\pi n \mathcal{F}(\psi) \\ + \epsilon \left(\cos(2\psi)\Delta\psi - \sin(2\psi) \left(\left(\frac{\partial\psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.58)$$

où nous avons posé la fonction :

$$\mathcal{F}(\psi) = \frac{4\bar{\beta}(\psi) + X\bar{\gamma}_1(\psi) \cos(2\psi)}{4\bar{\beta}(\psi) + \bar{\gamma}_1(\psi)} \quad (4.59)$$

Résoudre numériquement l'équation (4.58) permet donc d'obtenir le profil d'orientation $\psi(r)$. Pour cela, il est intéressant de poser $k = \ln r$. Ce changement de variable permet de simplifier l'écriture du laplacien dans l'équation précédente qui devient :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial k^2} + 8\pi n \mathcal{F}(\psi) e^{2k} \\ & + \epsilon \left(\cos(2\psi) \frac{\partial^2 \psi}{\partial k^2} - \sin(2\psi) \left(\left(\frac{\partial \psi}{\partial k} \right)^2 + 1 \right) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.60)$$

Le profil d'orientation obtenu est ensuite injecté dans l'équation des moments que nous pouvons résoudre à son tour pour obtenir le profil des vitesses.

4.3.2 Un ensemble discret de solutions

Avant de s'intéresser à la résolution numérique complète, étudions analytiquement cette équation. Plus précisément, cherchons s'il est possible d'expliquer simplement certaines observations expérimentales du chapitre 2, en particulier l'existence de plusieurs solutions stables présentant des enroulements différents espacés de π .

Pour comprendre leur présence, remarquons que sur un plateau du profil d'orientation, $\psi(k)$ est constant par définition, si bien que $\partial\psi/\partial k = \partial^2\psi/\partial k^2 = 0$. Si pour cette étude simple, nous négligeons de plus le terme constant apparaissant dans la partie anisotrope du couple élastique, il ne reste dans l'équation que le terme en $8\pi n \mathcal{F}(\psi) e^{2k}$. Les valeurs des plateaux observées ψ_p correspondent donc aux zéros de la fonction \mathcal{F} :

$$\mathcal{F}(\psi_p) = 0 \quad (4.61)$$

ce qui donne :

$$4\bar{\beta}(\psi_p) + X\bar{\gamma}_1(\psi_p) \cos(2\psi_p) = 0 \quad (4.62)$$

En remplaçant $\bar{\beta}(\psi_p)$ et $\bar{\gamma}_1(\psi_p)$ par leurs expressions, nous obtenons l'équation que les valeurs des plateaux ψ_p doivent satisfaire :

$$2a_4 + a_5 + a_6 - \gamma \cos(2\psi_p) + a_1 (1 - \cos^2(2\psi_p)) + X(1 - \gamma \cos(2\psi_p)) \cos(2\psi_p) = 0 \quad (4.63)$$

Cette équation peut se réécrire plus simplement comme une équation du second degré en $x = \cos(2\psi_p)$ sous la forme :

$$(\gamma X + a_1)x^2 - (X - \gamma)x - (2a_4 + a_5 + a_6 + a_1) = 0 \quad (4.64)$$

Ainsi, l'équation $\mathcal{F}(\psi_p) = 0$ aura des solutions si cette équation présente au moins une solution réelle dans l'intervalle $[-1, 1]$.

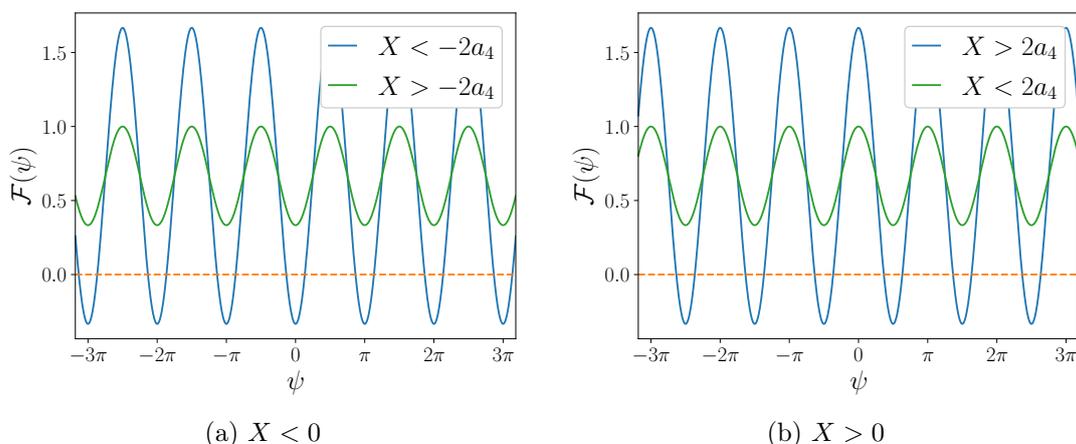


FIGURE 4.17 – Valeurs prises par $\mathcal{F}(\psi)$ pour différentes valeurs de X par rapport à a_4 dans le modèle P. Si $|X| > 2a_4$, cette fonction a des zéros et des plateaux sont possibles. Les courbes sont tracées ici en prenant $a_4 = 1$.

Si l'étude de cette équation du second degré est réalisable analytiquement, les solutions s'écrivent de manière compliquée et il est alors difficile de tirer des conclusions claires. Pour simplifier, nous continuerons donc ce calcul dans le cadre des deux modèles S et P de viscosités utilisés dans la section précédente.

Dans le cas du modèle P, où nous avons $\gamma = a_1 = a_5 = a_6 = 0$ et $a_3 = -a_2 = 0.5$, la fonction $\mathcal{F}(\psi)$ s'écrit sous la forme simple :

$$\mathcal{F}(\psi_p) = \frac{2a_4 + X \cos(2\psi_p)}{2a_4 + 1} \quad (4.65)$$

Il s'agit d'une fonction oscillante dont la valeur moyenne est donnée par a_4 et dont l'amplitude dépend de X et de a_4 . Elle est représentée sur la Figure 4.17 pour différentes valeurs de X .

Il existe donc des plateaux si :

$$\cos(2\psi_p) = \frac{-2a_4}{X} \quad (4.66)$$

soit, pour tout p entier :

$$\psi_p = p\pi \pm \frac{1}{2} \arccos\left(\frac{-2a_4}{X}\right) \quad (4.67)$$

Nous trouvons donc bien un ensemble discret de solutions, avec pour chaque valeur de p , deux valeurs de ψ_p respectant $\mathcal{F}(\psi_p) = 0$. Elles correspondent aux zéros descendants et montants visibles sur la Figure 4.17. Ces solutions n'existent que si $|X| > 2a_4$. Notons au passage que les cas limites $X = 2a_4$ et $X = -2a_4$ correspondent aux solutions $\psi_p = 0$ (configuration radiale) et $\psi_p = \pi/2$ (configuration circulaire) que nous avons déjà calculées à la fin du premier chapitre.

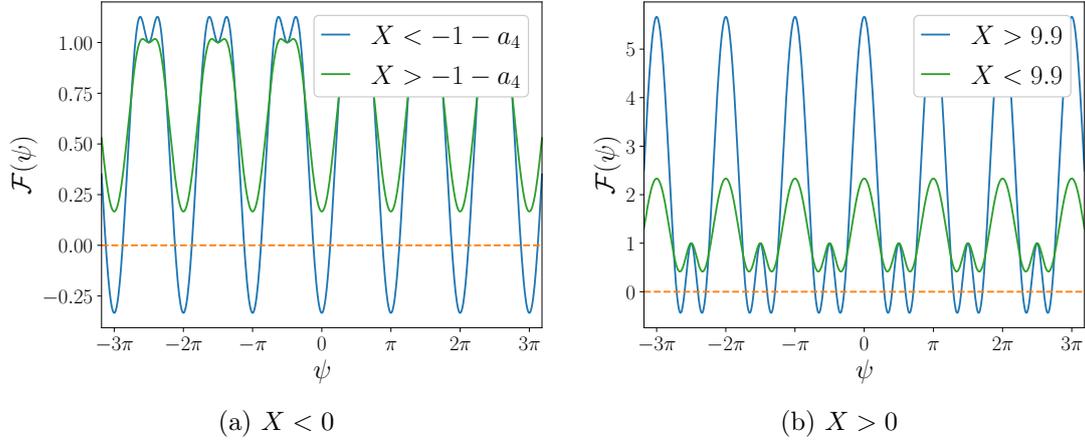


FIGURE 4.18 – Valeurs prises par $\mathcal{F}(\psi)$ pour différentes valeurs de X par rapport à a_4 dans le modèle S. Suivant les valeurs de X cette fonction peut ne pas s’annuler ou s’annuler deux ou quatre fois. Les courbes sont tracées ici en prenant $a_4 = 1$.

Passons maintenant à l’étude des plateaux avec les viscosités du modèle S. Dans ce modèle, nous avons posé $\gamma = a_2 = -1$, $a_5 = 1$ et $a_1 = a_3 = a_6 = 0$. La fonction $\mathcal{F}(\psi)$ s’écrit donc :

$$\mathcal{F}(\psi_p) = \frac{2a_4 + (1 + X \cos(2\psi_p))(1 + \cos(2\psi_p))}{2(1 + a_4 + \cos(2\psi_p))} \quad (4.68)$$

Elle est représentée sur la Figure 4.18 pour différentes valeurs de X .

La condition d’existence des plateaux $\mathcal{F}(\psi_p) = 0$ est donc légèrement plus compliquée et s’écrit en posant $x = \cos(2\psi)$:

$$Xx^2 + (X + 1)x + (2a_4 + 1) = 0 \quad (4.69)$$

Cette équation du second degré présente des solutions réelles si et seulement si son discriminant Δ est positif :

$$\Delta = (X + 1)^2 - 4X(2a_4 + 1) \quad (4.70)$$

$$= X^2 - (8a_4 + 2)X + 1 \quad (4.71)$$

Il en résulte une nouvelle condition que doit respecter X pour que des plateaux existent. Cette fonction Δ est en effet positive si :

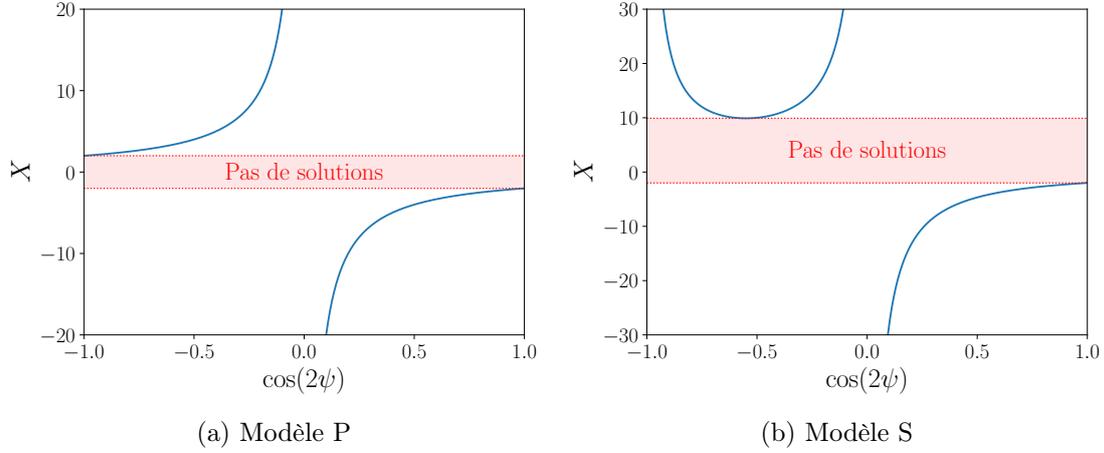
$$X < 1 + 4a_4 - 2\sqrt{2a_4(1 + 2a_4)} \quad \text{ou} \quad X > 1 + 4a_4 + 2\sqrt{2a_4(1 + 2a_4)} \quad (4.72)$$

ce qui donne, par exemple, pour $a_4 = 1$:

$$X < 0.1 \quad \text{ou} \quad X > 9.9 \quad (4.73)$$

Lorsqu’une de ces deux conditions est respectée, nous trouvons donc deux solutions à l’équation (4.69) qui s’écrivent

$$x_1 = \frac{-(X + 1) + \sqrt{\Delta}}{2X} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{-(X + 1) - \sqrt{\Delta}}{2X} \quad (4.74)$$


 FIGURE 4.19 – Valeurs de X associées aux valeurs ψ_p des plateaux observés.

Ayant posé $x = \cos(2\psi)$, il faut de plus que ces solutions soient dans l'intervalle $[-1, 1]$. Cette condition supplémentaire est toujours vérifiée lorsque $X > 1 + 4a_4 + 2\sqrt{2a_4(1 + 2a_4)}$ (à savoir $X > 9.9$ quand $a_4 = 1$) et dans ce cas nous trouvons quatre solutions pour chaque valeur entière de p données par :

$$\psi_p = p\pi \pm \frac{1}{2} \arccos\left(\frac{-(X+1) \pm \sqrt{\Delta}}{2X}\right) \quad (4.75)$$

Ces solutions sont visibles graphiquement sur la Figure 4.18b. En revanche, dans le cas $X < 1 + 4a_4 - 2\sqrt{2a_4(1 + 2a_4)}$ (à savoir $X < 0.1$ quand $a_4 = 1$) nous avons toujours $x_1 < -1$ et la solution x_2 , qui est toujours positive, ne vérifie $x_2 < 1$ que si :

$$X < -(1 + a_4) \quad (4.76)$$

Dans ce cas, nous trouvons seulement deux solutions pour chaque valeur entière de p données par :

$$\psi_p = p\pi \pm \frac{1}{2} \arccos\left(\frac{-(X+1) - \sqrt{\Delta}}{2X}\right) \quad (4.77)$$

Notons au passage que le cas limite $X = -(1 + a_4)$ correspond à la solution $\psi_p = 0$ (défaut radial) calculée dans le premier chapitre. La solution circulaire $\psi_p = \pi/2$ correspondrait dans ce modèle à la borne négative de l'intervalle et est atteinte dans la limite théorique $X \rightarrow +\infty$.

Si une expression analytique des valeurs du plateau n'est pas nécessaire, il est plus simple de modifier l'équation (4.62) pour isoler X :

$$X = \frac{-4\bar{\beta}(\psi_p)}{\bar{\gamma}_1(\psi_p) \cos(2\psi_p)} \quad (4.78)$$

Quelles que soient les viscosités choisies, nous pouvons tracer X en fonction de $\cos(2\psi)$ et lire graphiquement les résultats sur les courbes (voir Figure 4.19). Les valeurs limites

pour X sont facilement visibles et correspondent aux valeurs pour lesquelles aucune valeur de $\cos(2\psi)$ ne donne une valeur de X . Ces courbes sont également utiles à l'interprétation des données expérimentales : à l'aide d'une valeur de ψ_p mesurée expérimentalement, nous pouvons déterminer simplement la valeur de X en nous basant sur des mesures ou un modèle des viscosités.

4.3.3 Stabilité des solutions

Nous venons de voir que les valeurs des plateaux correspondaient aux solutions d'une équation du second degré en $\cos(2\psi_p)$. Pour chaque solution x , il existe à chaque fois une infinité de solutions à l'équation $\cos(2\psi_p) = x$. Même dans un intervalle de 2π donné, nous trouvons deux solutions :

$$\psi_p = p\pi + \frac{1}{2} \arccos(x) \quad \text{et} \quad \psi_p = p\pi - \frac{1}{2} \arccos(x) \quad (4.79)$$

qui correspondent aux valeurs d'annulation montante et descendante de \mathcal{F} , visibles sur les Figures 4.17 et 4.18.

Expérimentalement, nous n'avons observé qu'une seule de ces solutions pour chaque valeur de p . Numériquement, nous allons voir dans la prochaine section qu'il en va de même, puisque nous ne trouvons que la solution descendante pour laquelle $\mathcal{F}'(\psi_p) < 0$.

Pour comprendre ces résultats, il faut analyser la stabilité d'une solution ψ_p vis-à-vis d'une petite perturbation u . Dans ce but, rajoutons phénoménologiquement le terme visqueux dans l'équation (4.60) permettant de calculer le profil ψ_p^2 , laquelle devient :

$$\Gamma \frac{\partial \psi}{\partial t} = 8\pi n \mathcal{F}(\psi) e^{2k} \quad (4.80)$$

puis cherchons une solution de la forme $\psi(t) = \psi_p + u(t)$. Au premier ordre en u , cette équation devient :

$$\Gamma \frac{\partial u}{\partial t} = 8\pi n \mathcal{F}'(\psi_p) e^{2k} u \quad (4.81)$$

Avec $\mathcal{F}'(\psi_p) > 0$ et en considérant une perturbation vers le haut $u > 0$, l'équation ci-dessus implique $\partial u / \partial t > 0$ ce qui signifie que la perturbation va croître. De même, pour une perturbation vers le bas, nous avons $u < 0$ et donc $\partial u / \partial t < 0$ et u continue de diminuer.

Par contre, pour $\mathcal{F}'(\psi_p) < 0$ les perturbations seront atténuées. En effet, pour une perturbation vers le haut $u > 0$, nous avons maintenant $\partial u / \partial t < 0$ et u diminue vers $u = 0$. De même si $u < 0$, nous trouvons $\partial u / \partial t > 0$ et la perturbation disparaît.

Ce raisonnement simple permet donc d'expliquer pourquoi seuls les plateaux correspondant aux valeurs descendantes de ψ_p (soit $\mathcal{F}'(\psi_p) < 0$) sont observés. Nous avons considéré ici une perturbation constante spatialement u . Il serait plus rigoureux de s'intéresser aux effets d'une perturbation $u(k, t)$. Un exemple d'une telle résolution sur un problème de stabilité analogue peut être trouvé dans la référence [61] et permet d'arriver à la même conclusion.

2. Notons que le calcul exact donne un terme de la forme $\mathcal{G}(\psi) \partial \psi / \partial t$ avec $\mathcal{G}(\psi)$ toujours positif.

4.3.4 Résultats

Il est maintenant temps de s'attaquer à la résolution complète des équations du problème. Numériquement, cela revient à résoudre l'équation 4.60 pour $\psi(k, t)$ avec les deux conditions aux limites :

$$\psi(k=0) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \psi}{\partial k}(k=k_c) = 0 \quad (4.82)$$

La première condition correspond à $\psi(r=1) = 0$ et traduit l'ancrage planaire des molécules au bord du film ; la seconde au niveau du cœur du défaut en $k_c = \ln r_c$ suppose qu'aucun couple d'ancrage n'agit sur le directeur³. Une fois le profil de ψ obtenu, il est ensuite injecté dans l'équation 4.57 afin de calculer le profil des vitesses respectant la condition de bord

$$v_\theta(r=1, t) = 0 \quad (4.83)$$

D'un point de vue pratique, la résolution de cette équation est faite avec Mathematica 12 en utilisant une méthode de relaxation par éléments finis. Les différentes solutions sont obtenues en changeant la condition initiale (profils paraboliques d'amplitudes variables satisfaisant les conditions aux limites au bord du film et sur le cœur).

Dans la suite nous allons regarder comment les valeurs de n , X , a_4 et ϵ influent sur les différentes solutions trouvées numériquement, puis nous comparerons ces solutions à celles observées expérimentalement.

4.3.4.1 Ensemble des solutions

Dans un premier temps nous avons vérifié qu'il était possible d'observer les solutions des différents ordres. Numériquement, nous les obtenons en résolvant l'équation de relaxation à partir d'une condition initiale plus ou moins enroulée. Pour commencer, nous avons négligé l'anisotropie ($\epsilon = 0$). Les trois premiers ordres obtenus sont tracés dans la Figure 4.20 pour le modèle P et dans la Figure 4.21 pour le modèle S.

La première chose à remarquer sur les profils d'orientation ψ est que nous observons bien les plateaux pour les valeurs calculées dans la section précédente. La résolution complète de l'équation de relaxation permet donc simplement de raccorder ces plateaux avec la condition au bord.

Concernant les profils des vitesses, deux remarques s'imposent. Premièrement, la vitesse maximale diminue pour les motifs d'ordre supérieur, une observation que nous avons également faite dans nos expériences (voir Figure 3.32). Ensuite, des inversions du champ de vitesse au bord du film sont effectivement présentes. Nous observons en effet une inversion pour la solution d'ordre 0 et deux inversions pour la solution d'ordre 1, en accord avec l'expérience.

3. Il est tout à fait possible de changer cette condition de bord en introduisant une énergie d'ancrage sur le cœur, mais cela ne change quasiment rien aux solutions observées.

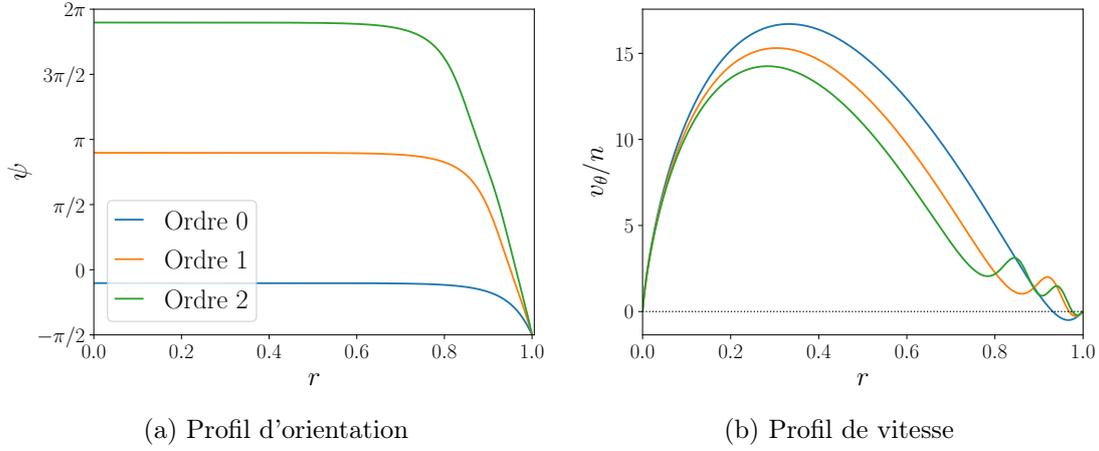


FIGURE 4.20 – Différentes solutions trouvées avec le modèle P pour $n = 10$, $X = -2.5$, $\epsilon = 0$ et $a_4 = 1$.

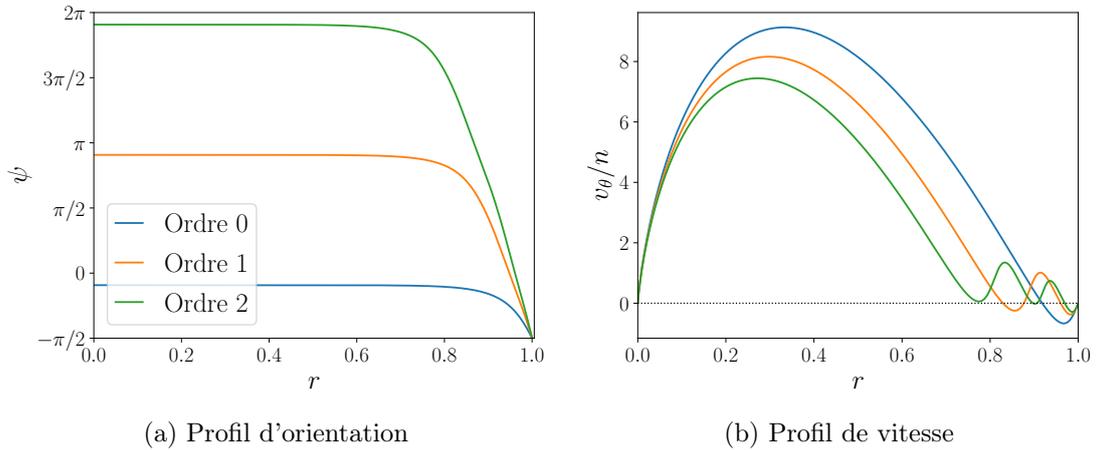


FIGURE 4.21 – Différentes solutions trouvées avec le modèle S pour $n = 10$, $X = -2.5$, $\epsilon = 0$ et $a_4 = 1$.

Ces inversions sont moins marquées dans le modèle P. La vitesse ne change d'ailleurs de signe que légèrement et seulement pour l'ordre 0. Pour cette raison et pour celles données en conclusion de la section précédente, nous abandonnerons désormais le modèle P et nous concentrerons sur le modèle S, plus réaliste, dans la suite de cette partie.

4.3.4.2 Rôle de ϵ

Comme expliqué précédemment, le terme d'anisotropie élastique agit principalement au niveau du cœur du défaut et est pratiquement négligeable en dehors. La Figure 4.22 présente la solution d'ordre 1 obtenue pour différentes valeurs de ϵ .

Comme attendu, l'anisotropie change le profil uniquement au niveau du défaut, et ce,

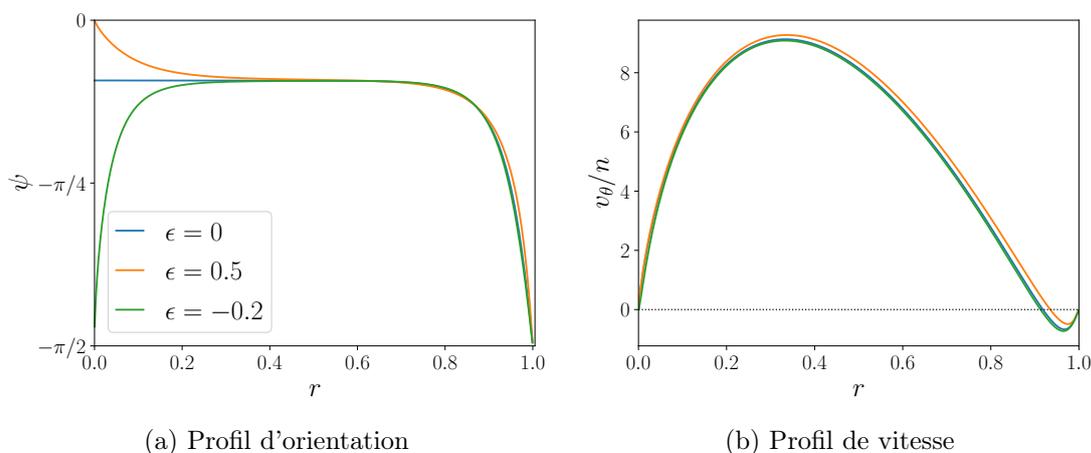


FIGURE 4.22 – Solutions d'ordre 0 pour différentes valeurs de ϵ avec le modèle S pour $n = 10$, $X = -2.5$ et $a_4 = 1$.

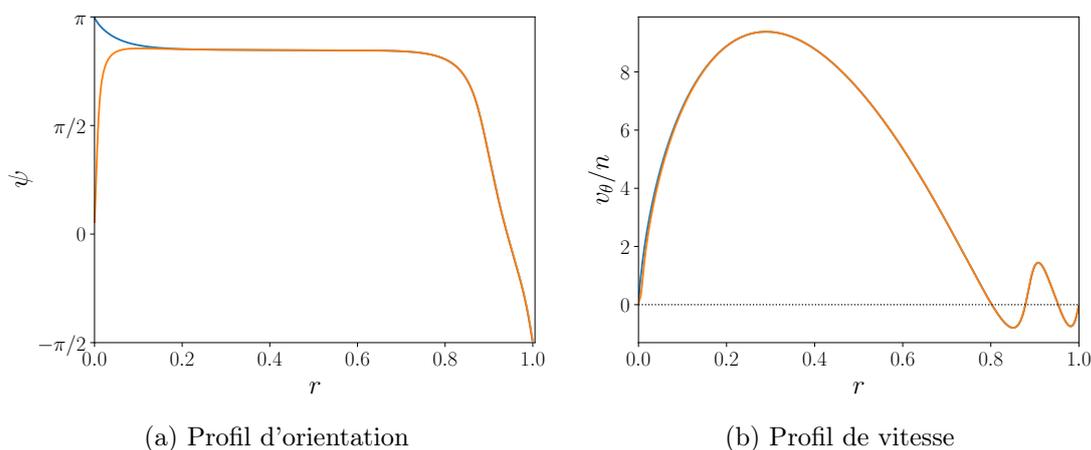


FIGURE 4.23 – Deux solutions d'ordre 1 différentes, mais calculées avec les mêmes paramètres (modèle S, $n = 10$, $X = -4$, $\epsilon = 0.4$, $a_4 = 1$)

même pour des fortes valeurs de ϵ . Plus précisément, elle impose comme attendu une configuration radiale ($\psi = 0$) pour $\epsilon > 0$ (soit $K_B > K_S$) et une configuration circulaire ($\psi = \pi/2$) pour $\epsilon < 0$ (soit $K_B < K_S$).

Notons maintenant que si l'anisotropie fixe la configuration au cœur du défaut, elle ne fixe pas la valeur de ψ sur le cœur de manière absolue. Ainsi, pour $\epsilon > 0$, la configuration radiale peut être atteinte pour $\psi = 0$ ou pour $\psi = p\pi$. Il en résulte que pour un ordre donné, nous pouvons observer des solutions différentes suivant le sens du \vec{c} -directeur au niveau du cœur.

La Figure 4.23 présente justement deux solutions d'ordre 0 calculées avec les mêmes paramètres. Les deux présentent une configuration radiale au centre, avec pour l'une

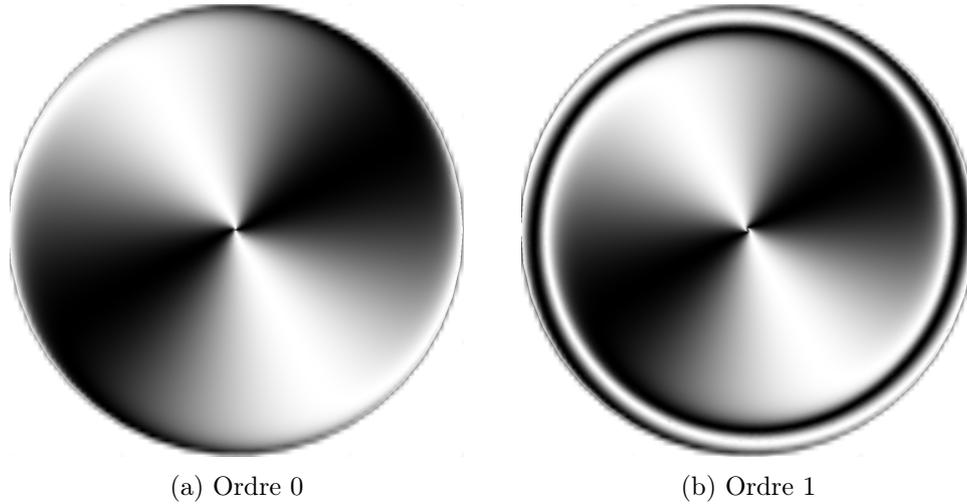


FIGURE 4.24 – Textures associées aux profils d’orientation obtenus avec le modèle S pour $n = 10$, $X = -4$, $\epsilon = 0.4$ et $a_4 = 1$. Pour les deux solutions, nous avons pris celle pour laquelle $\psi(r = 0) = 0$ de sorte que les variations de ψ au centre ressemblent à celles observées expérimentalement (voir Figure 3.28). Nous avons utilisé $I(\phi) = \sin^2(\phi)$ pour calculer les images.

$\psi(r = 0) = 0$ et pour l’autre $\psi(r = 0) = \pi$. Cette différence permet en particulier de mieux comprendre les profils expérimentaux (Figure 3.28) où nous avons observé une augmentation de ψ proche du défaut pour la solution d’ordre 1 et une diminution pour celle d’ordre 2. La Figure 4.24 présente des textures obtenues numériquement qui ressemblent fortement à celle observées expérimentalement (voir Figure 3.27).

Notons finalement qu’en dehors du cœur, les profils de ψ sont inchangés. Il en résulte que les profils de vitesse calculés sont quasiment identiques, quelle que soit la valeur de ϵ .

4.3.4.3 Rôle de n

Faisons maintenant varier les autres paramètres en commençant par n . Sur la Figure 4.25, nous voyons qu’augmenter la valeur de n rend les profils beaucoup plus abrupts. Nous avons fait la même observation expérimentalement (voir Figure 3.34). Ce phénomène se comprend assez bien en remarquant que n est en préfacteur de la fonction ψ définissant la valeur des plateaux dans l’équation 4.60. Augmenter n revient donc à donner plus d’importance au plateau dans le profil.

Les changements principaux causés par n sont cependant au niveau du profil de vitesse. Nous trouvons en effet que le maximum de vitesse est directement proportionnel à ce paramètre et c’est pourquoi nous avons jusqu’à maintenant tracé v_θ/n plutôt que simplement v_θ . Ce résultat était bien sûr attendu, à la fois à partir des résultats expérimentaux (voir Figures 3.35 et 3.36) et de l’équation (4.57).

La forme du profil de vitesse est également modifiée, principalement au bord où l’in-

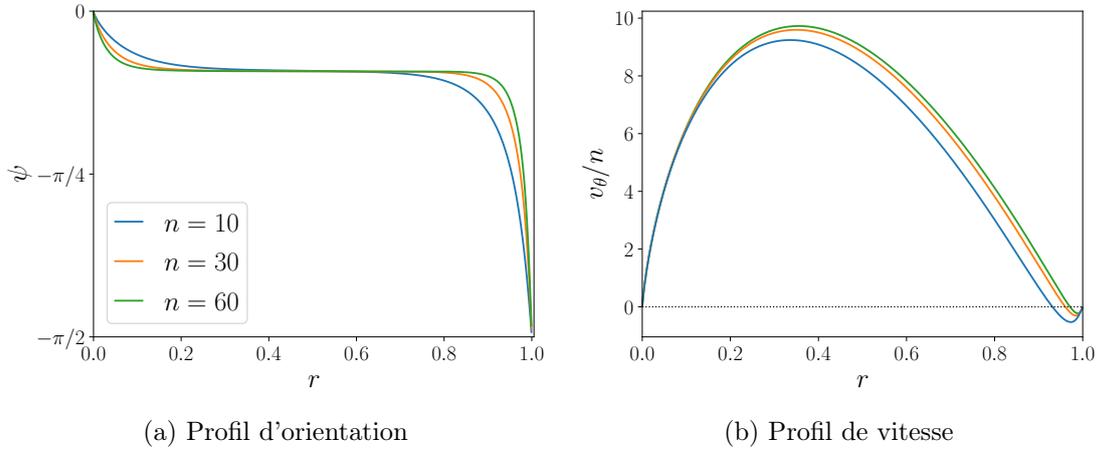


FIGURE 4.25 – Solutions d'ordre 0 calculées pour différentes valeurs de n avec le modèle S pour $X = -2.5$, $\epsilon = 0.4$ et $a_4 = 1$.

version du champ de vitesse est moins marquée. Nous allons voir juste après que l'intensité de cette inversion dépend davantage de la valeur de X .

4.3.4.4 Rôle de X

Que se passe-t-il donc maintenant lorsque X varie? Pour rappel, $X = \mu/\nu$ est la grandeur adimensionnée qui fixe l'importance du couplage chimio-hydrodynamique par rapport au couplage chimio-mécanique. Nous avons vu analytiquement que pour les faibles valeurs de X , les solutions "à plateaux" peu enroulées avec de forts écoulements n'existent pas. Dans le cas du modèle S et pour $a_4 = 1$, ces solutions n'existent que pour $X < -2$ et $X > 9.9$.

Pour les valeurs de X dans l'intervalle $[-2, 9.9]$, les équations restent les mêmes et il est toujours possible de résoudre le problème numériquement, mais nous trouvons maintenant une solution où la phase est fortement enroulée (voir Figure 4.26).

La relative stabilité des solutions "à plateaux" peu enroulées observées expérimentalement laisse supposer que nous ne sommes pas dans ce cas et donc que notre valeur de X est plutôt en dehors de l'intervalle de valeurs pour lesquelles la phase s'enroule.

Deux cas sont donc possibles :

- Soit $X > 9.9$ (voir Figure 4.27). Les solutions peu enroulées sont alors possibles (voir Figure 4.27). Nous avons cependant deux bons arguments pour écarter ce cas. Tout d'abord, les valeurs des plateaux calculées sont plus proches de $\pi/2$ que de 0 ce qui est contraire aux expériences. Enfin, nous avons déjà vu dans la section précédente que les valeurs positives de X ne permettent pas d'expliquer les trajectoires complexes des particules (allers-retours).

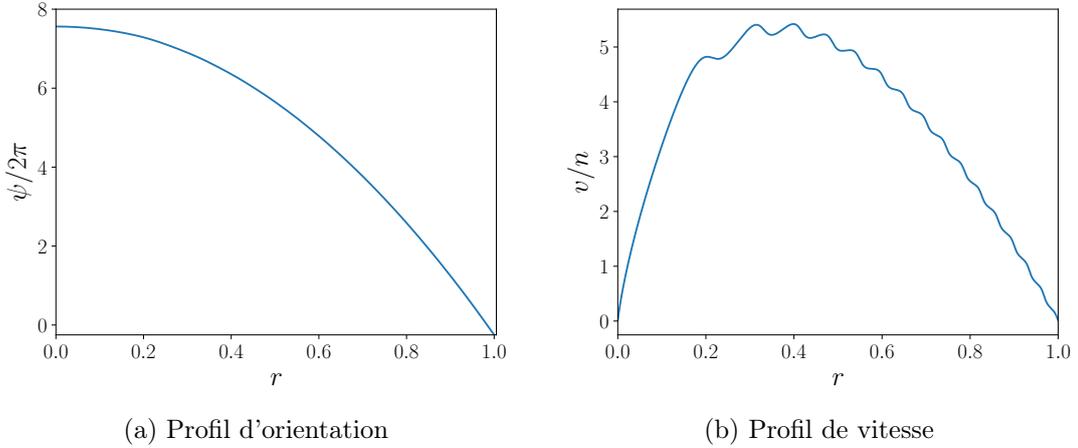


FIGURE 4.26 – Solution enroulée lorsque $X = 0$, calculée avec le modèle S pour $n = 10$, $\epsilon = 0$ et $a_4 = 1$.

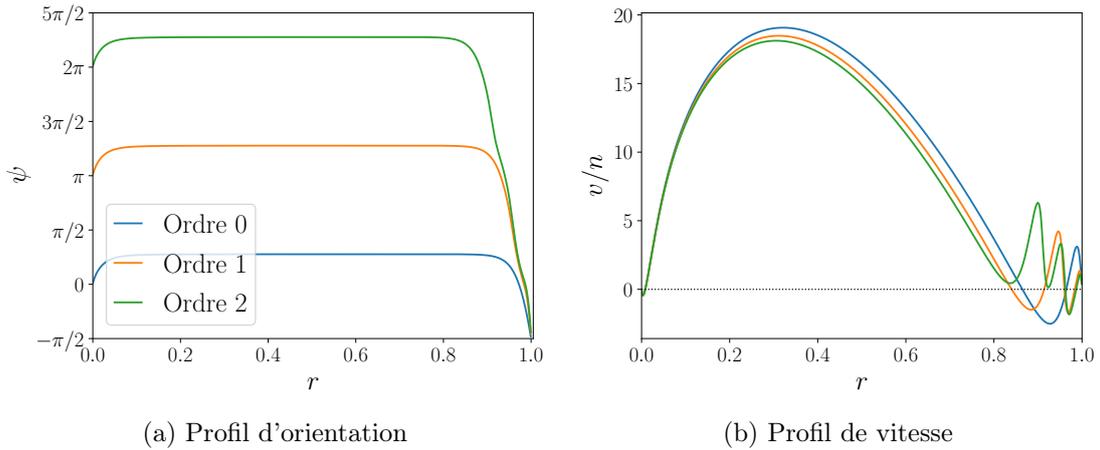


FIGURE 4.27 – Différentes solutions trouvées avec le modèle S pour $n = 10$, $X = 10$, $\epsilon = 0.4$ et $a_4 = 1$.

- Soit $X < -2$ (voir Figure 4.28). Cette possibilité semble plus cohérente avec nos observations expérimentales. D'une part, parce que nous observons bien l'inversion des vitesses dont l'intensité augmente avec la valeur absolue de X . Notons au passage qu'il en est de même pour la valeur maximale de v_θ qui varie significativement avec X . D'autre part, parce que les plateaux prennent des valeurs plus proches de 0. La valeur limite $X = -2$ donne d'ailleurs le plateau pour $\psi = 0$. Les valeurs plus petites de X donnent des plateaux plus bas.

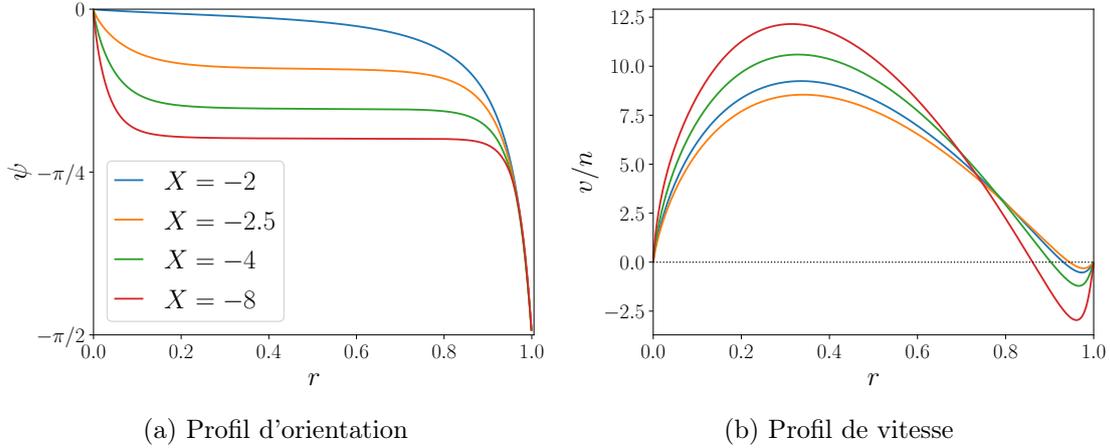


FIGURE 4.28 – Solutions d'ordre 1 pour différentes valeurs de X négatives avec le modèle S pour $n = 10$, $\epsilon = 0.4$ et $a_4 = 1$.

4.3.4.5 Rôle de a_4

La dernière grandeur que nous pouvons faire varier est la viscosité ordinaire a_4 . Comme nous avons pu le voir analytiquement, cette dernière joue un rôle dans la valeur du plateau (voir Figure 4.29). Elle est également importante pour déterminer les valeurs limites de X permettant d'observer les solutions "à plateaux" peu enroulées.

De manière un peu surprenante, la valeur de la viscosité a_4 n'influe que très peu sur l'amplitude du profil des vitesses. Pour comprendre ce comportement, revenons sur l'équation vérifiée par les vitesses. Nous nous placerons dans les approximations du modèle P pour simplifier. Le calcul pour le modèle S permet d'arriver aux mêmes conclusions, moyennant quelques approximations. L'équation 4.57 se réécrit pour le modèle P :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) = -\frac{8\pi n (1 - X \cos(2\psi))}{1 + 2a_4} \quad (4.84)$$

Or, au niveau du plateau, nous avons dans le modèle P la relation $\cos(2\psi_p) = -2a_4/X$. L'équation ci-dessus se réécrit donc :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) = -8\pi n \quad (4.85)$$

Les changements sur la valeur du plateau au numérateur compensent donc parfaitement le terme en a_4 au dénominateur. Par conséquent, la valeur du maximum de la vitesse n'est pas changée. Au bord du film en revanche, nous avons plutôt $\psi = -\pi/2$ donc $\cos(2\psi) = -1$ et l'équation s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) = -\frac{8\pi n (1 + X)}{1 + 2a_4} \quad (4.86)$$

La valeur de a_4 joue donc un plus grand rôle au bord comme nous pouvons le voir dans la Figure 4.29. Les valeurs plus petites de a_4 conduisent à des valeurs de v_θ plus grandes en

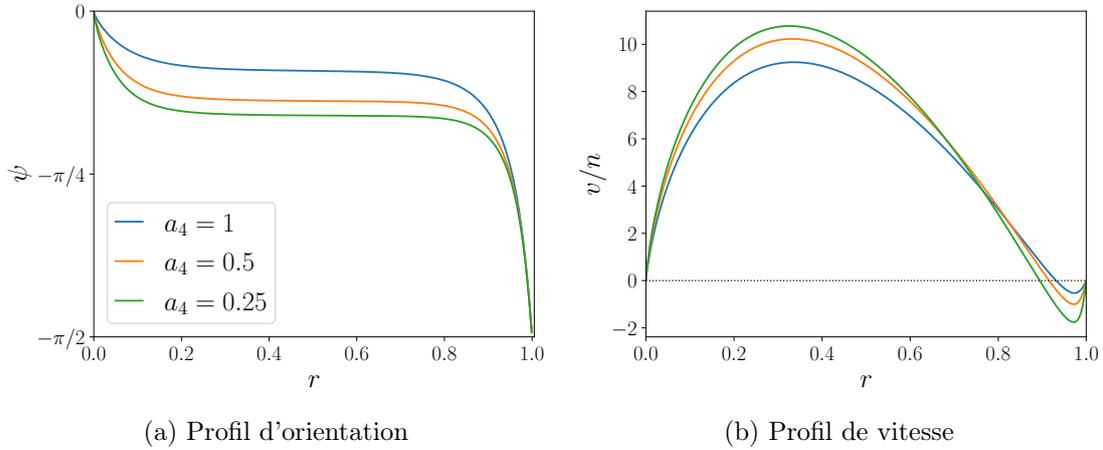


FIGURE 4.29 – Solutions d'ordre 1 pour différentes valeurs de a_4 avec le modèle S pour $n = 10$, $X = -2.5$, $\epsilon = 0.4$ et $a_4 = 1$.

valeur absolue au niveau de l'inversion des vitesses. D'autre part, l'intensité des écoulements au bord augmente avec la valeur de X comme nous avons pu le voir dans la section précédente.

4.3.5 Conclusions sur les écoulements autour du défaut

Il est maintenant temps de conclure notre étude des écoulements autour d'un défaut $+1$ placé au centre du film.

Nous avons d'abord expliqué théoriquement comment il était possible d'observer une texture peu enroulée, et ce, malgré la présence du couple de Leslie chimio-mécanique. Plus précisément, nous avons démontré que c'était la force de Leslie chimio-hydrodynamique (*via* le rapport X), et dans une certaine mesure les viscosités, qui stabilisent des valeurs spécifiques d'enroulement. En l'absence de cette force – quand $X = 0$ – ou lorsqu'elle est trop petite en valeur absolue, nous avons en effet montré que le film s'enroule jusqu'au moment où le couple élastique compense exactement le couple de Leslie, comme c'était le cas dans les cibles lorsque le défaut est bloqué au niveau du bord.

Concernant les profils d'orientation du \vec{c} -directeur, nous avons montré que conformément à l'expérience, ils deviennent plus raides lorsque l'amplitude des effets Leslie augmente (ce qui revient à augmenter n dans les simulations ou le flux d'alcool dans les expériences). En revanche, les valeurs des plateaux calculées diffèrent de celles observées expérimentalement. Nous prédisons en effet que les valeurs plateaux ψ_p des enroulement stables sont dans les intervalles $[-\pi/4 + p\pi, p\pi]$, avec la limite d'organisation radiale $\psi_p = p\pi$ atteinte pour la valeur limite $X = -1 - a_4$ dans le modèle S et $X = -a_4$ dans le modèle P. Expérimentalement, nous observons une organisation presque radiale avec des valeurs plutôt très légèrement positives qu'il est impossible de retrouver en changeant les valeurs des viscosités ou de X dans le cadre des modèles S ou P utilisés dans nos calculs. Notons que ces valeurs expérimentales pourraient correspondre à des positions d'équilibre

instables dans nos calculs, mais cette hypothèse nous paraît peu probable. Le désaccord observé pourrait provenir soit des simplifications sur le choix des viscosités dans les modèles S ou P utilisés, soit d'un problème expérimental lors de la mesure des profils comme nous l'avons expliqué dans le chapitre expérimental. Des mesures complémentaires avec une meilleure calibration de l'intensité sont donc nécessaires pour vérifier ce point.

Concernant les profils de vitesse, nous avons montré qu'ils ne dépendent pas des conditions d'ancrage au niveau du défaut. En revanche, ils varient énormément avec les paramètres n , X et a_4 . En particulier, le maximum de vitesse est directement proportionnel à n et augmente fortement avec X . Nous retrouvons également les inversions dans le champ des vitesses au bord du film, avec une intensité d'autant plus grande que $|X|$ est grand et a_4 petit.

Concernant l'ordre de grandeur des vitesses, nous avons trouvé que la vitesse maximale était de l'ordre de 0.35 mm/s dans un film de 17 couches soumis à un mélange à 50% en vapeur d'éthanol (voir la Figure 3.36). Pour comparer cette valeur à celle trouvée numériquement, il nous faut d'abord déterminer la valeur de n associée à ce pourcentage de vapeur. D'après notre étude en épaisseur lorsque le défaut est bloqué au bord, un tel film s'enroule d'environ 22 tours. Nous avons cependant vu que cette valeur est différente de n à cause des écoulements. Avec le modèle S, nous avons trouvé que $\phi_{max} \approx 0.6 \times 2\pi n$ en prenant $X = -2.5$ et $a_4 = 1$. Nous pouvons donc supposer que la valeur de n associée à ces expériences est plus grande et plutôt de l'ordre $n = 37$. Avec cette nouvelle valeur et en prenant toujours $X = -2.5$ et $a_4 = 1$, notre résolution numérique des écoulements autour du défaut donne des vitesses adimensionnées de l'ordre de 360 (voir Figure 4.25). En prenant la valeur de D moyenne calculée dans la section précédente, nous trouvons que la vitesse de référence D/R vaut typiquement 10^{-3} mm/s, ce qui conduit à une vitesse de 0.36 mm/s pour une vitesse adimensionnée de 360. Cette valeur est étonnamment proche de la valeur expérimentale : 0.35 mm/s. Ce très bon accord est certainement fortuit, mais il montre néanmoins que notre modèle prévoit le bon ordre de grandeur pour les vitesses.

Soulignons pour finir qu'avec nos notations, les vitesses obtenues sont à la fois proportionnelles à n et à D à cause de l'adimensionnement. L'intensité des vitesses prédite est donc proportionnelle au produit de ces deux grandeurs, égale au rapport ν/γ_1 à un facteur numérique près qui dépend relativement peu de X et de la viscosité a_4 . C'est la raison pour laquelle l'amplitude de la vitesse maximale au niveau des plateaux dépend peu de la valeur de X et de celle de a_4 . En d'autres termes, c'est le coefficient de couplage chimio-mécanique ν qui fixe plutôt l'échelle des vitesses sur les plateaux, alors que c'est le rapport X , et donc le coefficient chimio-hydrodynamique, et la viscosité a_4 qui fixent l'amplitude des oscillations des vitesses au bord du film dans la région où la phase varie rapidement.

4.A Détails sur la résolution avec anisotropie

Notre problème de dynamique se réécrit donc comme un problème d'optimisation. Pour le résoudre, deux principales méthodes itératives sont possibles.

La première est de calculer le gradient de notre énergie et de descendre dans sa direction. Pour une fonction $f(x)$ à minimiser en partant d'un point x_k , une bonne nouvelle approximation du minimum est $x_{k+1} = x_k - \xi f'(x_k)$, où ξ est le pas de l'algorithme qui est un paramètre à régler. En continuant ainsi, il est possible d'arriver jusqu'au minimum pour lequel $f'(x) = 0$. Cette méthode converge linéairement vers le minimum d'énergie : elle est donc très robuste mais relativement lente. Dans notre cas où il faut résoudre un problème d'optimisation pour chaque pas de temps, elle n'est pas adaptée.

La seconde est la méthode de Newton qui consiste formellement à approximer la fonction par son développement limité à l'ordre 2 \tilde{f}_k autour de l'estimation initiale x_k :

$$f(x) \simeq \tilde{f}_k(x) = f(x_k) + f'(x_k)(x - x_k) + \frac{f''(x_k)}{2}(x - x_k)^2 \quad (4.87)$$

et à résoudre le problème sous cette hypothèse pour obtenir une nouvelle estimation du minimum. Cette méthode revient à créer par récurrence la suite $x_{k+1} = x_k + \delta x_k$ avec

$$\delta x_k = -f'(x_k)/f''(x_k) \quad (4.88)$$

Nous obtenons ainsi une convergence quadratique mais au prix de deux inconvénients majeurs. Premièrement, le code peut converger vers n'importe quel point stationnaire de l'énergie (et donc aussi vers un maximum !). Deuxièmement, il est aussi possible que notre solution diverge lorsque le point de départ est trop loin du minimum d'énergie et que le développement limité représente mal le paysage énergétique. Notons que les propriétés de convergence de la méthode de Newton peuvent être améliorées en utilisant un algorithme de recherche de ligne (qui revient à prendre la fraction ξ de l'incrément qui minimise l'énergie : $x_{k+1} = x_k + \xi \delta x_k$), mais la convergence n'est toujours pas assurée.

À la place, nous utiliserons un algorithme à région de confiance combinant les avantages de ces deux méthodes. Notons qu'il a d'ailleurs déjà été utilisé pour résoudre des problèmes similaires sur les cristaux liquides [80]. Cet algorithme est analogue à la descente de Newton mais en s'imposant un intervalle de travail sur lequel nous pourrions avoir confiance dans l'approximation de l'énergie par son développement limité. Nous résoudrons donc toujours le même problème de minimisation de manière itérative, mais en imposant en plus que la mise à jour de la solution soit relativement proche de l'estimation initiale. Formellement, cela revient à partir d'un point x_k et à chercher une nouvelle estimation $x_{k+1} = x_k + \delta x_k$ telle que :

$$\delta x_k = \operatorname{argmin}_{\delta x_k < \Delta_k} f(x_k + \delta x_k) \quad (4.89)$$

En pratique, la solution à ce problème est calculée à partir de l'algorithme du gradient conjugué tronqué (TCG, *truncated conjugate gradient*). Cet algorithme permet d'approximer la direction de descente δx_k à partir du développement limité de la fonction \tilde{f}_k . Il

présente deux propriétés particulièrement intéressantes. Si nous sommes proches du minimum et que la région de confiance Δ_k est suffisamment grande, la direction δx_i calculée par l'algorithme TCG correspond à celle de la méthode de Newton : la convergence est donc quadratique. Si nous sommes plus loin du minimum, ou que la région de confiance Δ_k est petite, le δx_i calculé correspond à la direction de descente du gradient qui nous assure la convergence globale vers le minimum.

Tout l'art de cette méthode réside dans l'ajustement de la taille de la région de confiance. En choisissant une région de confiance trop grande, l'algorithme n'est pas certain de converger. Si elle est trop petite, l'algorithme converge doucement. Fort heureusement, il est possible de vérifier après chaque nouvelle estimation si l'algorithme est sur la bonne voie en calculant l'indice de confiance défini par :

$$\rho_k = \frac{f(x_k) - f(x_k + \delta x_k)}{\tilde{f}_k(x_k) - \tilde{f}_k(x_k + \delta x_k)} \quad (4.90)$$

Ce rapport représente la différence entre la diminution de l'énergie effectivement observée et celle prédite par le développement limité utilisé pour résoudre le problème. Il s'agit donc d'un indicateur de la qualité de l'approximation du paysage énergétique pour ce pas. En pratique nous agissons dynamiquement sur l'algorithme en fonction de cet indice en suivant les deux règles :

$$x_{k+1} = \begin{cases} x_k + \delta x_k & \text{si } \rho_i > 0 \\ x_k & \text{si } \rho_i < 0 \end{cases} \quad (4.91)$$

$$\Delta_{k+1} = \begin{cases} \Delta_k/2 & \text{si } \rho_k < 0.2 \\ \Delta_k & \text{si } \rho_k \in [0.2, 0.6] \\ \Delta_k \times 2 & \text{si } \rho_k > 0.6 \end{cases} \quad (4.92)$$

La première règle nous impose de n'accepter la mise à jour de la solution que si elle diminue l'énergie. La seconde règle permet d'ajuster dynamiquement la région de confiance. La taille de cette dernière est réduite si l'indice de confiance est trop faible ce qui signifie que le modèle quadratique n'est pas fiable sur toute la région. Nous privilégierons ainsi la descente du gradient pour améliorer les propriétés de convergence de l'algorithme. La région de confiance est élargie si la diminution d'énergie est bien celle attendue, et ce, dans l'espoir que les prochains pas correspondent à une descente de Newton de convergence optimale.

Dans toute cette partie, nous avons présenté ces méthodes d'optimisation sur une fonction d'une unique variable vivant sur un espace à une dimension. En réalité, nous travaillons numériquement sur une grille à deux dimensions sur laquelle est décomposée notre variable ϕ grâce à un espace d'éléments finis. En notant ψ^i les fonctions tests, la mise à jour de la solution s'écrit :

$$\delta_k = \sum_i \delta_k^i \psi^i \quad (4.93)$$

Le vecteur $\vec{\delta}_k$ constitué des composantes δ_k^i est l'inconnue à trouver pour améliorer l'estimation du minimum.

Les résultats présentés ci-dessus se généralisent alors simplement : à la place de $f'(x_k)$ nous aurons affaire à un vecteur gradient \vec{G}_k et $f''(x_k)$ sera remplacé par la matrice hessienne \underline{H}_k . Le développement limité de l'énergie $e[\phi]$ en δ_k proche de ϕ_k s'écrira donc :

$$e[\phi] = e[\phi_k + \delta_k] \simeq e[\phi_k] + G_k^i \cdot \delta_k^i + \frac{1}{2} H_k^{ij} \delta_k^i \delta_k^j \quad (4.94)$$

Cette formule est donc l'analogie de l'équation (4.88). Obtenir $\vec{\delta}_k$ ne revient maintenant plus à calculer un simple rapport mais à résoudre un système matriciel de la forme

$$\underline{H}_k \vec{\delta}_k = -\vec{G}_k \quad (4.95)$$

ce qui est faisable numériquement.

4.B Détails sur la résolution avec écoulements

4.B.1 Tenseurs adimensionnés de l'équation des contraintes

L'équation des contraintes s'écrit sous forme adimensionnée :

$$\tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^V + \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^E + \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\underline{\sigma}}^{\text{ch}} - \tilde{\nabla} \tilde{P} = \vec{0} \quad (4.96)$$

dans laquelle nous avons posé le tenseur d'Ericksen :

$$\tilde{\underline{\sigma}}^E = \begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}}\right)^2 & -\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}} \\ -\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}} & -\left(\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{y}}\right)^2 \end{pmatrix} \quad (4.97)$$

et le tenseur lié à l'effet Leslie chimio-hydrodynamique :

$$\tilde{\underline{\sigma}}^{\text{ch}} = 4\pi n X \begin{pmatrix} \sin(2\phi) & -\cos(2\phi) \\ -\cos(2\phi) & -\sin(2\phi) \end{pmatrix} \quad (4.98)$$

avec X , le rapport entre les deux coefficients de Leslie :

$$X = \frac{\mu}{\nu} \quad (4.99)$$

Les composantes adimensionnées du tenseur visqueux s'écrivent sous forme développée :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^V &= (a_4 + (a_5 + a_6 + a_1 \cos^2 \phi) \cos^2 \phi) u_{,x} + \frac{a_1}{4} \sin^2(2\phi) v_{,y} \\ &+ \left(\frac{a_1}{2} \cos^2 \phi + \frac{a_5 + a_6}{4} \right) \sin(2\phi) (v_{,x} + u_{,y}) \\ &+ \frac{a_2 + a_3}{2} \sin(2\phi) \left(-\frac{D\phi}{Dt} + \frac{1}{2} (v_{,x} - u_{,y}) \right) \end{aligned} \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{yy}^V &= (a_4 + (a_5 + a_6 + a_1 \sin^2 \phi) \sin^2 \phi) v_{,y} + \frac{a_1}{4} \sin^2 (2\phi) u_{,x} \\
 &\quad + \left(\frac{a_1}{2} \sin^2 \phi + \frac{a_5 + a_6}{4} \right) \sin (2\phi) (v_{,x} + u_{,y}) \\
 &\quad + \frac{a_2 + a_3}{2} \sin (2\phi) \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} (v_{,x} - u_{,y}) \right)
 \end{aligned} \tag{4.101}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xy}^V &= \left(\frac{a_4}{2} + \frac{a_5}{2} \sin^2 \phi + \frac{a_6}{2} \cos^2 \phi + \frac{a_1}{4} \sin^2 (2\phi) \right) (v_{,x} + u_{,y}) \\
 &\quad + \left(\frac{a_5}{2} \sin (2\phi) + \frac{a_1}{2} \sin (2\phi) \cos^2 \phi \right) u_{,x} \\
 &\quad + \left(\frac{a_6}{2} \sin (2\phi) + \frac{a_1}{2} \sin (2\phi) \sin^2 \phi \right) v_{,y} \\
 &\quad + (a_3 \cos^2 \phi - a_2 \sin^2 \phi) \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} (v_{,x} - u_{,y}) \right)
 \end{aligned} \tag{4.102}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{yx}^V &= \left(\frac{a_4}{2} + \frac{a_5}{2} \cos^2 \phi + \frac{a_6}{2} \sin^2 \phi + \frac{a_1}{4} \sin^2 (2\phi) \right) (v_{,x} + u_{,y}) \\
 &\quad + \left(\frac{a_5}{2} \sin (2\phi) + \frac{a_1}{2} \sin (2\phi) \sin^2 \phi \right) v_{,y} \\
 &\quad + \left(\frac{a_6}{2} \sin (2\phi) + \frac{a_1}{2} \sin (2\phi) \cos^2 \phi \right) u_{,x} \\
 &\quad + (a_2 \cos^2 \phi - a_3 \sin^2 \phi) \left(\frac{D\phi}{Dt} - \frac{1}{2} (v_{,x} - u_{,y}) \right)
 \end{aligned} \tag{4.103}$$

avec les coefficients $a_i = \alpha_i / \gamma_1$

4.B.2 Méthode de Newton pour l'équation des couples

La méthode de Newton consiste donc à améliorer itérativement l'estimation de la solution ϕ_k . Résolvons pour cela notre équation linéaire au premier ordre par rapport à la mise à jour δ de notre solution. Nous partirons donc de l'équation d'équilibre des couples :

$$\begin{aligned}
 \frac{D\phi}{Dt} &= \Delta\phi + 8\pi n - \frac{1}{2} (u_{,y} - v_{,x}) \\
 &\quad - \frac{\gamma}{2} (\cos (2\phi) (u_{,y} + v_{,x}) + \sin (2\phi) (v_{,y} - u_{,x}))
 \end{aligned} \tag{4.104}$$

et nous commencerons par remplacer la dérivée temporelle par un schéma implicite dans lequel nous notons $\phi(t) = \phi_t$ et $\phi(t + \delta t) = \phi$:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} \simeq \frac{\phi - \phi_t}{\delta t} \tag{4.105}$$

En posant maintenant $\phi_{k+1} = \phi_k + \delta$, nous développons notre équation à l'ordre 1 en δ :

$$\begin{aligned}
 & -\Delta\delta + \frac{\delta}{\delta t} + \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \delta - \gamma \left(\sin(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) - \cos(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right) \delta \\
 & = \Delta\phi_k + 8\pi n - \frac{\phi_k - \phi_t}{\delta t} - \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \phi_k - \frac{1}{2}(u_{,y} - v_{,x}) \\
 & \quad - \frac{\gamma}{2} \left(\cos(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right)
 \end{aligned} \tag{4.106}$$

Pour résoudre ce problème par élément fini, nous avons besoin de la formulation faible du problème. Pour cela, il suffit de multiplier l'équation par une fonction test par la gauche et d'intégrer sur le domaine d'étude. En notant ξ notre fonction test et après intégration par parties des termes d'ordre supérieur, nous obtenons notre formulation faible :

$$\begin{aligned}
 & \int \nabla\xi\nabla\delta + \xi \left(\frac{\delta}{\delta t} + \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \delta - \gamma \left(\sin(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) - \cos(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right) \delta\right) \\
 & = \int -\nabla\xi\nabla\phi_k + \xi \left(8\pi n - \frac{\phi_k - \phi_t}{\delta t} - \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \phi_k - \frac{1}{2}(u_{,y} - v_{,x})\right. \\
 & \quad \left. - \frac{\gamma}{2} \left(\cos(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right)\right)
 \end{aligned} \tag{4.107}$$

En décomposant maintenant notre inconnue δ sur ces fonctions de forme ψ_j :

$$\delta = \sum_j \delta^j \psi^j \tag{4.108}$$

et en remarquant que l'équation ci-dessus est vraie pour toute fonction test ξ , et donc en particulier pour toutes les fonctions de forme ψ_i , nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 & \sum_j \delta^j \int \nabla\psi^i\nabla\psi^j + \psi^i \left(\frac{\psi^j}{\delta t} + \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \psi^j - \gamma \left(\sin(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) - \cos(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right) \psi^j\right) \\
 & = \int -\nabla\psi^i\nabla\phi_k + \psi^i \left(8\pi n - \frac{\phi_k - \phi_t}{\delta t} - \left(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right) \phi_k - \frac{1}{2}(u_{,y} - v_{,x})\right. \\
 & \quad \left. - \frac{\gamma}{2} \left(\cos(2\phi_k)(u_{,y} + v_{,x}) + \sin(2\phi_k)(v_{,y} - u_{,x})\right)\right)
 \end{aligned} \tag{4.109}$$

qui se réécrit finalement comme un système linéaire à inverser :

$$A^{ij} \delta^j = F^i \tag{4.110}$$

4.B.3 Formulation faible de l'équation des contraintes

Nous souhaitons ici écrire la formulation faible du système de Stokes qui s'écrit sous forme développée :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{xx}^V}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}^V}{\partial y} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = -\frac{\partial \sigma_{xx}^{\text{ch}}}{\partial x} - \frac{\partial \sigma_{xy}^{\text{ch}}}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_{yy}^V}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yx}^V}{\partial x} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial y} = -\frac{\partial \sigma_{yy}^{\text{ch}}}{\partial y} - \frac{\partial \sigma_{yx}^{\text{ch}}}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \end{array} \right. \quad (4.111)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{xx}^V}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}^V}{\partial y} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = -\frac{\partial \sigma_{xx}^{\text{ch}}}{\partial x} - \frac{\partial \sigma_{xy}^{\text{ch}}}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_{yy}^V}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yx}^V}{\partial x} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial y} = -\frac{\partial \sigma_{yy}^{\text{ch}}}{\partial y} - \frac{\partial \sigma_{yx}^{\text{ch}}}{\partial x} \end{array} \right. \quad (4.112)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{xx}^V}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}^V}{\partial y} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = -\frac{\partial \sigma_{xx}^{\text{ch}}}{\partial x} - \frac{\partial \sigma_{xy}^{\text{ch}}}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_{yy}^V}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yx}^V}{\partial x} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial y} = -\frac{\partial \sigma_{yy}^{\text{ch}}}{\partial y} - \frac{\partial \sigma_{yx}^{\text{ch}}}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \end{array} \right. \quad (4.113)$$

Comme précédemment, la formulation faible est obtenue en multipliant le système par une fonction test et en intégrant sur le domaine d'étude. Ici, nous avons un système de trois équations à trois inconnues et notre fonction test s'écrira :

$$\xi = \begin{pmatrix} \xi_u \\ \xi_v \\ \xi_p \end{pmatrix} \quad (4.114)$$

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} & \int \xi_u \left(\frac{\partial \sigma_{xx}^V}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}^V}{\partial y} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} \right) \\ & + \int \xi_v \left(\frac{\partial \sigma_{yy}^V}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yx}^V}{\partial x} - \frac{\partial \phi}{\partial y} \Delta \phi(u, v) - \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial y} \right) \\ & + \int \xi_p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \\ & = \int \xi_u \left(-\frac{\partial \sigma_{xx}^{\text{ch}}}{\partial x} - \frac{\partial \sigma_{xy}^{\text{ch}}}{\partial y} \right) + \int \xi_v \left(-\frac{\partial \sigma_{yy}^{\text{ch}}}{\partial y} - \frac{\partial \sigma_{yx}^{\text{ch}}}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (4.115)$$

Nous intégrons ensuite ces intégrales par partie pour nous éviter la longue dérivation des tenseurs ainsi que l'apparition de termes d'ordre 2 plus compliqués à calculer numériquement. Fort heureusement, nos conditions aux limites $\phi = 0$ et $u = v = 0$ font qu'aucun terme de surface n'apparaît durant cette opération. En réorganisant les termes, nous obtenons la formulation faible du problème qui sera utilisée dans la suite :

$$\begin{aligned} & \int -\frac{\partial \xi_u}{\partial x} \sigma_{xx}^V - \frac{\partial \xi_v}{\partial y} \sigma_{yy}^V - \frac{\partial \xi_u}{\partial y} \sigma_{xy}^V - \frac{\partial \xi_v}{\partial x} \sigma_{yx}^V \\ & + \int -\left(\xi_u \frac{\partial \phi}{\partial x} + \xi_v \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \Delta \phi(u, v) \\ & + \int \xi_p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial \xi_u}{\partial x} + \frac{\partial \xi_v}{\partial y} \right) \mathcal{P} \\ & = \int \frac{\partial \xi_u}{\partial x} \sigma_{xx}^{\text{ch}} + \frac{\partial \xi_v}{\partial y} \sigma_{yy}^{\text{ch}} + \frac{\partial \xi_u}{\partial y} \sigma_{xy}^{\text{ch}} + \frac{\partial \xi_v}{\partial x} \sigma_{yx}^{\text{ch}} \end{aligned} \quad (4.116)$$

Reste maintenant à décomposer nos inconnues sur les fonctions de forme :

$$\psi_j = \begin{pmatrix} \psi_u^j \\ \psi_v^j \\ \psi_p^j \end{pmatrix} \quad (4.117)$$

et à appliquer notre formulation faible pour $\xi = \psi_i$. D'un point de vue calculatoire, cela revient simplement à remplacer u , v et p par ψ_u^j , ψ_v^j et ψ_p^j , et ξ_u , ξ_v et ξ_p par ψ_u^i , ψ_v^i et ψ_p^i . Les termes qui sont indépendants des ψ^j sont des termes de forçage qui iront dans le terme de droite du système linéaire. C'est par exemple le cas pour les termes de Leslie mais aussi pour certains termes qui ne dépendent que de ϕ dans $\Delta\phi^{(u,v)}$ et $\underline{\sigma}^V$. Les autres termes en $\psi^i\psi^j$ sont des termes à résoudre dont les intégrales constitueront les éléments de la matrice à inverser.

Notre problème se réécrit donc comme un système linéaire à inverser :

$$M^{ij} X^j = F^i \quad (4.118)$$

où X est le vecteur solution (U, P) . Une analyse plus poussée de notre formulation faible permet de préciser la forme du système. Remarquons en particulier que l'absence de terme en $\xi_P \mathcal{P}$ implique que toute une partie de la matrice est nulle. De même, l'absence de forçage dans l'équation d'incompressibilité implique que la partie associée aux pressions du terme de droite est également nulle :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.119)$$

Enfin, remarquons que la troisième ligne de la formulation faible (donnée en équation (4.116)) s'écrit après décomposition sur les fonctions de forme :

$$\int \psi_p^j \left(\frac{\partial \psi_u^i}{\partial x} + \frac{\partial \psi_v^i}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial \psi_u^j}{\partial x} + \frac{\partial \psi_v^j}{\partial y} \right) \psi_p^i \quad (4.120)$$

Il s'agit d'une expression symétrique qui ajoute la relation $C = B^T$ qui nous permet d'arriver à la forme finale du système linéaire donnée dans le corps du manuscrit :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^T & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.121)$$

Maintenant que le système linéaire est assemblé, nous avons pour tâche de le résoudre. Malheureusement, il présente trois propriétés indésirables :

- la matrice globale n'est pas symétrique à cause de A . En dehors d'approximations très fortes sur les viscosités a_i , le tenseur visqueux, et donc la matrice A , ne sont en effet pas symétriques. Il s'agit d'une des différences principales entre notre système et celui de Boussinesq pour lequel la matrice est symétrique.

- comme toutes les matrices de cette forme, il s’agit d’une matrice indéfinie : elle possède à la fois des valeurs propres positives et négatives.
- la matrice présente un bloc nul en bas à droite puisqu’il n’y a pas de terme en pression dans l’équation d’incompressibilité.

Les deux premières propriétés impliquent que nous ne pouvons pas utiliser la méthode du gradient conjugué, populaire pour résoudre rapidement les systèmes linéaires, mais nécessitant une matrice symétrique définie positive. À la place, nous pourrions avoir recours à des méthodes itératives, mais le troisième problème apparaît alors : ces méthodes nécessitent souvent des divisions par rapport aux éléments diagonaux de la matrice qui ne sont pas possibles dans notre cas à cause du bloc nul.

Pour résoudre notre système, nous utiliserons donc une résolution par complément de Schur qui nous permettra de calculer les pressions simplement. Pour comprendre cette méthode, commençons par multiplier la première ligne du système par $B^T A^{-1}$. Nous obtenons alors :

$$B^T U + B^T A^{-1} B P = B^T A^{-1} F \quad (4.122)$$

En utilisant la seconde ligne du système par blocs qui s’écrit $B^T U = 0$, nous pouvons simplifier en :

$$B^T A^{-1} B P = B^T A^{-1} F \quad (4.123)$$

Ici, nous pouvons noter S le complément de Schur : $S = B^T A^{-1} B$. Par construction, S est une matrice définie positive, mais non symétrique à cause des termes spécifiques aux cristaux liquides. L’assemblage de S nécessite *a priori* la matrice A^{-1} , mais il est en réalité possible de s’en passer. Grâce aux méthodes itératives, la seule chose nécessaire est de savoir faire des produits matrices-vecteurs avec S . Pour obtenir le produit $SX = B^T A^{-1} B X$, il suffit de poser $W = B X$ et de résoudre $A Y = W$ afin d’obtenir $Y = A^{-1} W = A^{-1} B X$. Finissons par former finalement SX avec B^T : $SX = B^T Y = B^T A^{-1} B X$. Inverser ce système de la forme $S P = F'$ nous permet donc d’obtenir le vecteur solution pour les pressions. Dans notre cas, nous utiliserons pour cela une méthode du gradient conjugué (stabilisé puisque S n’est pas symétrique). Une fois le vecteur solution des pressions P obtenu, nous pouvons calculer les vitesses en résolvant simplement la première ligne du système complet :

$$A U = F - B P \quad (4.124)$$

Conclusion

Pour conclure, nous allons résumer nos principaux résultats et ouvrir quelques pistes de réflexion qui pourraient se révéler utiles à de futures recherches sur l'effet Leslie chimique.

Tout d'abord, nous avons clarifié l'étude théorique de l'effet Leslie chimique appliqué aux couches de Langmuir et aux films de smectique C*. En considérant les symétries de ces systèmes, nous avons rigoureusement développé les deux termes de Leslie. Le premier, l'effet chimio-mécanique, génère un couple faisant tourner les molécules sur place. Le second, l'effet chimio-hydrodynamique, génère quant à lui des contraintes supplémentaires responsables de l'apparition d'écoulement dans les films qui se rajoutent aux écoulements de type *backflow* engendrés par la rotation des molécules. Nous avons développé avec la même rigueur les équations complètes gouvernant la dynamique de ces systèmes soumis aux effets Leslie.

Nous avons ensuite étudié l'effet chimio-mécanique dans les couches de Langmuir. Nous avons proposé trois expériences contrôlées permettant de mesurer le rapport du coefficient de Leslie avec les différents paramètres de la monocouche (sa viscosité rotationnelle, son module élastique et sa polarisation spontanée). Des expériences complémentaires nous ont alors permis de vérifier la cohérence de ces trois mesures et d'obtenir une valeur indépendante du coefficient de Leslie chimio-mécanique. À notre connaissance, il s'agit de la première mesure précise de ce coefficient.

Nous avons également étudié l'effet Leslie dans les films libres de smectique C*. Pour cela, nous avons dû développer un système expérimental permettant de réguler la température du film, de mesurer son épaisseur et surtout de lui imposer un flux transverse de vapeur d'éthanol dans des conditions parfaitement contrôlées. Ce système nous a permis de mettre en évidence un enroulement de la texture causé par l'effet Leslie chimio-mécanique, comme dans les couches de Langmuir.

Nous avons alors réalisé deux mesures du couple de Leslie sur l'enroulement, en le mettant en compétition avec les couples visqueux et élastique. Une troisième mesure sur la relaxation d'une texture enroulée, en l'absence d'effet Leslie, nous a permis de comparer les deux rapports obtenus précédemment. Dans toutes ces expériences, nous avons montré que d'importants écoulements sont présents et peuvent biaiser nos mesures. Ces derniers ne peuvent s'expliquer seulement par les phénomènes de *backflow* et sont donc une manifestation de la force de Leslie chimio-hydrodynamique, dont les effets étaient peu compris jusqu'à maintenant.

Pour cette raison et à cause de la grande complexité des équations, nous avons développé des simulations numériques avancées afin de mieux comprendre le rôle des écoulements et de l'anisotropie élastique dans nos mesures. Il apparaît numériquement que ce sont principalement les écoulements créés par la force de Leslie chimio-hydrodynamique qui modifient la réponse du film au couple de Leslie. Les négliger dans l'interprétation des mesures expérimentales est donc une erreur si l'on veut obtenir mieux qu'un ordre de grandeur des différentes constantes. Pour cette raison, nous nous sommes donné deux modèles simplifiés pour les viscosités, afin de calculer les corrections à appliquer à notre analyse des données expérimentales. Ces corrections nous ont permis d'obtenir un meilleur accord entre nos différentes mesures.

Plus qualitativement, ces simulations nous ont aussi permis d'expliquer les trajectoires complexes des traceurs dans le centre d'un motif en cible durant l'enroulement. Soulignons ici que ces dernières ne s'expliquent pas par les phénomènes de *backflow* et ne sont possibles que si les deux coefficients de Leslie sont de signes opposés (avec nos notations), un résultat particulièrement important pour la suite.

En parallèle de ces mesures sur l'enroulement des cibles, nous avons réalisé de nouvelles expériences où le film ne s'enroule pas (ou peu), malgré l'effet Leslie. Nous avons en particulier trouvé que cela se produit lorsque le film contient une disinclinaison $+1$ au centre. Dans ce cas, la phase ne s'enroule qu'au bord du film puis se stabilise sur une valeur plateau en se dirigeant vers le centre du film. Un point remarquable est que ces plateaux prennent des valeurs discrètes séparées par des multiples de π . Simultanément apparaissent des écoulements orthoradiaux de forte intensité au niveau du plateau, et qui oscillent en changeant de signe au bord du film. Pour étudier ces écoulements, nous avons développé de nouvelles techniques d'analyse, basées sur l'advection des fluctuations thermiques d'orientation, nous permettant de mesurer les profils de vitesse sans polluer le film avec des traceurs. Ces mesures ont ensuite été interprétées quantitativement dans le cadre de la théorie de Leslie. Nous avons, entre autres, montré que ces solutions n'existent que si le coefficient de Leslie chimio-hydrodynamique est au minimum deux fois plus grand que le coefficient de Leslie chimio-mécanique, ceci dans un modèle particulier de viscosités, dit modèle S, en référence à Stannarius qui l'a utilisé en premier. Ce faisant, nous avons prouvé que les deux coefficients de Leslie sont du même ordre de grandeur, ce qui n'était pas évident avant cette thèse. Notons que l'amplitude relative de ces deux coefficients est une question encore non résolue dans le cas thermique, certaines mesures suggérant que le coefficient thermo-hydrodynamique est cent, voire mille fois plus grand que le coefficient thermo-mécanique, tandis que d'autres suggèrent qu'ils sont du même ordre de grandeur.

La Figure 4.30 résume les différentes expériences réalisées dans les films libres de smectique C^* . Contrairement à l'étude des couches de Langmuir où les écoulements étaient absents, l'étude des films est nettement plus complexe, car chaque expérience n'est pas reliée à un seul paramètre, mais à plusieurs simultanément. En particulier, les viscosités α_i jouent un rôle important dans toutes nos mesures. Elles nous sont malheureusement inconnues. Pour cette raison, nous avons essayé de déterminer la valeur de la viscosité isotrope α_4 du cristal liquide en nous basant sur les mesures des écoulements de *backflow*

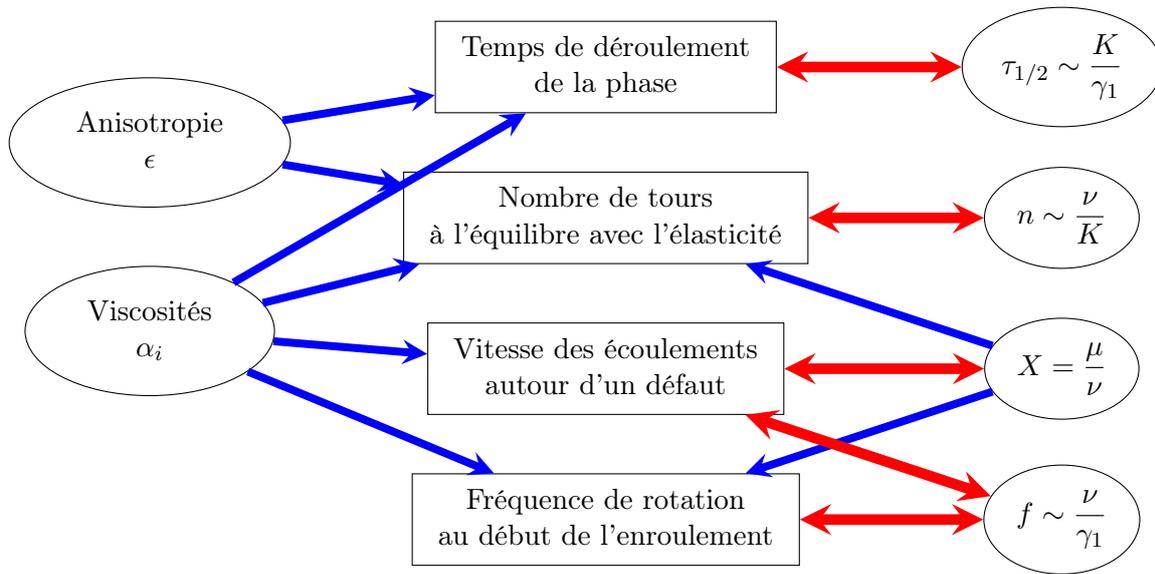


FIGURE 4.30 – Schéma permettant de relier les expériences réalisées aux différents paramètres gouvernant la dynamique du film. Des flèches rouges sont utilisées lorsque l'expérience donne une mesure directe du coefficient indiqué. Les flèches bleues signifient que ce paramètre joue aussi un rôle dans cette expérience et doit être pris en compte pour analyser quantitativement les résultats expérimentaux.

dans l'expérience de déroulement d'une cible. Nous avons constaté, comme d'autres auteurs avant nous avec un produit similaire [78, 79], que les écoulements mesurés dans cette expérience étaient incroyablement forts comparés à la vitesse de déroulement de la texture. Avec nos modèles, de telles vitesses ne peuvent s'expliquer que pour des valeurs de α_4 ridiculement petites, et des valeurs des autres viscosités α_i à la limite de celles autorisées par le second principe, ce qui ne nous paraît pas réaliste. Ce point fut certainement le plus intrigant parmi ceux que nous n'avons pas réussi à résoudre de façon convaincante. Notons maintenant que nous avons négligé l'anisotropie élastique dans nos simulations avec les écoulements. Une piste de développement pour résoudre ce problème serait donc de généraliser nos calculs et de prendre en compte cette anisotropie dans l'expression des couples élastiques et de la contrainte d'Eriksen.

Nous souhaitons maintenant proposer plusieurs pistes qu'il serait intéressant d'explorer pour aller plus loin dans la compréhension de ce problème complexe.

Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier plus en détail les effets de l'épaisseur du film sur les résultats observés. Dans nos expériences, l'épaisseur n'était pas une variable que nous contrôlions, cette dernière étant essentiellement le fruit du hasard avec notre système expérimental. Une première amélioration de notre système serait donc de mettre en place un contrôle de l'épaisseur du film. Pour cela, plusieurs pistes sont envisageables. Nous savons, par exemple, que la vitesse à laquelle le film est étiré joue un rôle sur l'épaisseur finale obtenue. Un système motorisé pour tirer le film à une vitesse donnée devrait

permettre une maîtrise au moins partielle de l'épaisseur du film. Une autre possibilité serait de peler le film de ses couches après étirage. Un tel exploit a déjà été accompli avec des films de smectique A en plaçant une pointe chauffante sous le film pour nucléer des boucles de dislocation venant ensuite amincir le film [81]. Une autre solution serait de chauffer localement le film en focalisant sur lui un faisceau laser suffisamment puissant.

Avec un contrôle de l'épaisseur, l'étude expérimentale des films libres serait beaucoup plus simple puisque toutes les expériences deviendraient directement comparables. Rappelons que nous avons mis en évidence dans nos mesures de l'enroulement à l'équilibre que les variations obtenues en fonction de l'épaisseur ne sont pas celles attendues en supposant la proportionnalité des constantes avec l'épaisseur. La comparaison des résultats obtenus sur deux films d'épaisseurs différentes doit donc être réalisée prudemment. D'autre part, il serait particulièrement intéressant de réaliser des mesures de vitesse autour des défauts en fonction de l'épaisseur. Mais ces expériences sont longues et délicates, en particulier avec les films très fins qui cassent facilement.

Il serait aussi important de réaliser des mesures en faisant varier la chiralité du cristal liquide, dans les expériences sur les couches de Langmuir comme dans celles sur les films libres. Comme observé pour l'effet Leslie thermo-mécanique dans les cholestériques, les effets chimio-mécaniques devraient augmenter en intensité avec la chiralité des molécules. De même, il serait intéressant d'utiliser les deux énantiomères d'un même composé pour voir le sens de rotation s'inverser, même s'il n'y a aucun doute que cette expérience marchera.

Le rôle de l'espèce diffusante pourrait également être précisé. Dans notre étude des films libres, nous n'avons étudié que l'effet Leslie causé par des vapeurs d'éthanol. Nous avons cependant observé la rotation des molécules pour d'autres composés, en particulier l'eau, l'acétone, l'oxygène et l'azote. Il serait intéressant de mesurer les coefficients de Leslie obtenus pour ces espèces pour voir à quel point ils dépendent de leur solubilité relative dans le cristal liquide.

Enfin, il serait intéressant d'inclure les termes chimio-mécaniques et chimio-hydrodynamiques d'Akopyan et Zel'dovich dans notre analyse du problème. Ces termes, qui font intervenir les gradients du \vec{c} -directeur, pourraient jouer un rôle non négligeable dans les expériences avec le défaut $+1$ au centre, en particulier près du cœur du défaut où les gradients sont très importants. Mais il s'agit d'un problème difficile que nous n'avons pas eu le temps d'aborder sérieusement. Notons juste pour conclure sur ce point, que ces termes autorisent des écoulements autour du défaut $+1$ même en Smectique C non chiral, avec deux sens de rotation possibles suivant que le \vec{c} -directeur tourne dans le sens horaire ou anti-horaire. Pour l'instant, ces écoulements n'ont jamais été observés dans les smectiques C.

Pour finir, rappelons qu'aux deux effets Leslie présentés sont également associés deux effets inverses, qui transforment les films en véritables pompes à particules. Nous avons en effet montré dans le premier chapitre qu'une rotation forcée des molécules à une fréquence ω entraîne un flux de particules d'intensité $J^{\text{cm}} = \nu\omega$ où ν est toujours le coefficient de Leslie chimio-mécanique mesuré sur l'effet direct à cause des relations d'Onsager. Avec

notre valeur de ν mesurée dans les monocouches de Langmuir, il nous est donc possible d'estimer le flux créé par l'effet Leslie inverse. En faisant tourner les molécules d'une dizaine de tours par seconde, le flux engendré par l'effet Leslie inverse est de l'ordre de 10^{-14} mol/m²/s ce qui correspond à un flux d'évaporation d'environ 10^{-13} mL/m²/s. À titre de comparaison, l'évaporation naturelle de l'eau est plus grande de dix ordres de grandeur, de l'ordre de 10^{-2} mL/m²/s. L'efficacité d'une telle pompe est donc très limitée et le transport de matière causé par l'effet Leslie inverse est certainement impossible à mesurer expérimentalement. La même conclusion peut être tirée pour les films libres de smectiques C*.

CONCLUSION

Bibliographie

- [1] G. FRIEDEL, « États mésomorphes de la matière », *Annales de Physique* **18**, 273 (1922) (cf. p. 1, 11).
- [2] O. LEHMANN, « Structur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen », *Annalen der Physik* **307**, 649-705 (1900) (cf. p. 1).
- [3] O. LEHMANN, *Flüssige Krystalle und ihr scheinbares Leben* (Verlag von Leopod Voss, 1921) (cf. p. 1).
- [4] F. M. LESLIE, « Some Thermal Effects in Cholesteric Liquid Crystals », *Proceedings of the Royal Society A* **307**, 359-372 (1968) (cf. p. 2, 26).
- [5] 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. 2).
- [6] 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. 2).
- [7] 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. 2).
- [8] T. YAMAMOTO, M. KURODA et M. SANO, « Three-dimensional analysis of thermomechanically rotating cholesteric liquid crystal droplets under a temperature gradient », *EPL (Europhysics Letters)* **109**, 46001 (2015) (cf. p. 2).
- [9] P. OSWALD, « About the Leslie explanation of the Lehmann effect in cholesteric liquid crystals », *EPL (Europhysics Letters)* **97**, 36006 (2012) (cf. p. 2).
- [10] P. OSWALD, « Microscopic vs. macroscopic origin of the Lehmann effect in cholesteric liquid crystals », *The European Physical Journal E* **35**, 1-17 (2012) (cf. p. 2).
- [11] P. OSWALD, « Leslie thermomechanical power in diluted cholesteric liquid crystals », *Europhysics Letters* **108**, 36001 (2014) (cf. p. 2).
- [12] J. IGNÉS-MULLOL, G. POY et P. OSWALD, « Continuous rotation of achiral nematic liquid crystal droplets driven by heat flux », *Physical Review Letters* **117**, 057801 (2016) (cf. p. 2).

- [13] N. ÉBER et I. JÁNOSSY, « An experiment on the thermomechanical coupling in cholesterics », *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **72**, 233-238 (1982) (cf. p. 2).
- [14] N. ÉBER et I. JÁNOSSY, « Thermomechanical Coupling in Compensated Cholesterics », *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **102**, 311-316 (1984) (cf. p. 2).
- [15] 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. 2).
- [16] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Lehmann effect in compensated cholesteric liquid crystals », *Europhysics Letters* **80**, 26001 (2007) (cf. p. 2).
- [17] A. DEQUIDT, A. ŻYWOCIŃSKI et P. OSWALD, « Lehmann effect in a compensated cholesteric liquid crystal : experimental evidence with fixed and gliding boundary conditions », *The European Physical Journal E* **25**, 277-289 (2008) (cf. p. 2).
- [18] Y. SAKAI, W. Y. SOHN et K. KATAYAMA, « Photo-controllable rotational motion of cholesteric liquid crystalline droplets in a dispersion system », *RSC Advances* **10**, 21191-21197 (2020) (cf. p. 2).
- [19] P. OSWALD, A. DEQUIDT et G. POY, « Lehmann effect in nematic and cholesteric liquid crystals : a review », *Liquid Crystals Reviews* **7**, 142-166 (2019) (cf. p. 3).
- [20] P. OSWALD, A. DEQUIDT et G. POY, « Thermomechanical effects in liquid crystals », in *Liquid Crystals New Perspectives* (P. Pieranski et M. Godhino, 2021) (cf. p. 3).
- [21] P. G. de GENNES et J. PROST, *The physics of liquid crystals*, International Series of Monographs on Physics (Clarendon Press, 1995) (cf. p. 3, 26).
- [22] H. P. PADMINI et N. V. MADHUSUDANA, « Electromechanical effect in cholesteric mixtures with a compensation temperature », *Liquid Crystals* **14**, 497-511 (1993) (cf. p. 3).
- [23] A. DEQUIDT et P. OSWALD, « Does the electric Lehmann effect exist in cholesteric liquid crystals? », *The European Physical Journal E* **24**, 157-166 (2007) (cf. p. 4).
- [24] Y. TABE et H. YOKOYAMA, « Coherent collective precession of molecular rotors with chiral propellers », *Nature Materials* **2**, 806-809 (2003) (cf. p. 4, 44, 47, 53, 56, 57).
- [25] J. ADAMS, W. RETTIG, R. S. DURAN, J. NACIRI et R. SHASHIDHAR, « Langmuir films of liquid crystalline materials : the influence of molecular architecture on morphology and properties », *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 2021-2026 (1993) (cf. p. 4).
- [26] G. WATANABE, S. ISHIZAKI et Y. TABE, « Collective Precession of Chiral Liquid Crystals under Transmembrane Mass Flow », in *Physics of Self-Organization Systems* (2008), p. 138-146 (cf. p. 5).
- [27] M. YONEYA, Y. TABE et H. YOKOYAMA, « Molecular Dynamics Simulation of Condensed-Phase Chiral Molecular Propellers », en, *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 8320-8326 (2010) (cf. p. 5).
- [28] Y. TSORI et P.-G. d. GENNES, « Frustrated rotations in nematic monolayers », *The European Physical Journal E* **14**, 91-96 (2004) (cf. p. 5, 55).

-
- [29] D. SVEN ŠEK, H. PLEINER et H. R. BRAND, « Phase winding in chiral liquid crystalline monolayers due to Lehmann effects », *Phys. Rev. Lett.* **96**, 140601 (2006) (cf. p. 5, 60).
- [30] R. K. GUPTA, K. A. SURESH, S. KUMAR, L. M. LOPATINA, R. L. B. SELINGER et J. V. SELINGER, « Spatiotemporal patterns in a Langmuir monolayer due to driven molecular precession », *Phys. Rev. E* **78**, 041703 (2008) (cf. p. 5, 44).
- [31] P. MILCZARCZYK-PIWOWARCZYK, A. ŻYWOCIŃSKI, K. NOWORYTA et R. HOLYST, « Collective rotations of ferroelectric liquid crystals at the air/water interface », *Langmuir* **24**, PMID: 18826262, 12354-12363 (2008) (cf. p. 5, 44, 45, 53, 56, 57).
- [32] P. NITOŃ, A. ŻYWOCIŃSKI, M. FIAŁKOWSKI et R. HOLYST, « A "nano-windmill" driven by a flux of water vapour : a comparison to the rotating atpase », *Nanoscale* **5**, 9732-9738 (2013) (cf. p. 5, 44).
- [33] K. SEKI, K. UEDA, K. UDA, K. TSUNEKAWA et Y. TABE, « Lehmann force acting on a micro-particle in smectic C* free-standing films subjected to methanol vapor transport », *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 125804 (2011) (cf. p. 5, 6, 75).
- [34] K. SEKI, K. UEDA, Y.-i. OKUMURA et Y. TABE, « Non-equilibrium dynamics of 2D liquid crystals driven by transmembrane gas flow », *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 284114 (2011) (cf. p. 5, 75).
- [35] S. KUNDU, P. NAYEK, T. RAY, T. P. MAJUMDER, S. K. ROY et S. KOBAYASHI, « Influence of network stabilization on the dielectric and electrooptical properties of ferroelectric liquid crystal felix-m4851/100 », *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 061501 (2009) (cf. p. 12).
- [36] P. OSWALD et P. PIERANSKI, *Smectic and columnar liquid crystals : concepts and physical properties illustrated by experiments*, Liquid Crystals Book Series (Taylor & Francis, 2005) (cf. p. 14, 98, 129, 130).
- [37] S. LAGERWALL, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals* (Wiley, 1999) (cf. p. 15).
- [38] S. A. LANGER et J. P. SETHNA, « Textures in a chiral smectic liquid-crystal film », *Physical Review A* **34**, 5035 (1986) (cf. p. 16).
- [39] I. STEWART, *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals : a mathematical introduction*, Liquid Crystals Book Series (CRC Press, 2004) (cf. p. 22).
- [40] O. PARODI, « Stress tensor for a nematic liquid crystal », *Journal de Physique* **31**, 581-584 (1970) (cf. p. 22).
- [41] P. OSWALD et G. POY, « Role of impurities in the Lehmann effect of cholesteric liquid crystals : towards an alternative model », *Physical Review E* **98**, 032704 (2018) (cf. p. 25).
- [42] G. POY et P. OSWALD, « On the existence of the thermomechanical terms of Akopyan and Zel'dovich in cholesteric liquid crystals », *Liquid Crystals* (2018) (cf. p. 28, 30).
- [43] R. AKOPYAN et B. Y. ZEL'DOVICH, « Thermomechanical effects in deformed nematics », *JETP* **60**, 953 (1984) (cf. p. 30).

- [44] C. CHEVALLARD, J.-M. GILLI, T. FRISCH, I. CHIKINA et P. PIERANSKI, « Cladis' orbiting disclinations in smectic films submitted to a torque », *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **328**, 589-594 (1999) (cf. p. 35, 129).
- [45] P. OSWALD et P. PIERANSKI, *Liquid crystals : concepts and physical properties illustrated by experiments, two volume set*, Liquid Crystals Book Series (CRC Press, 2005) (cf. p. 36).
- [46] F. BUNEL, J. IGNÉS-MULLOL, F. SAGUÉS et P. OSWALD, « Chemical Leslie effect in Langmuir monolayers : a complete experimental characterization », *Soft Matter* **14**, 4835-4845 (2018) (cf. p. 45).
- [47] Z. RASZEWSKI, J. KEDZIERSKI, P. PERKOWSKI, J. RUTKOWSKA, W. PIECEK, J. ZIELIŃSKI, J. ZMIJA et R. DAŁBROWSKI, « Influence of Quadrupolar Ordering Factor on Supermolecular Structure in Ferroelectric Sm C* », en, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **328**, 255-263 (1999) (cf. p. 46).
- [48] J. DZIADUSZEK, R. DAŁBROWSKI, K. CZUPRYŃSKI et N. BENNIS, « Ferroelectric compounds with strong polar cyano group in terminal position », *Ferroelectrics* **343**, 3-9 (2006) (cf. p. 46).
- [49] A. BUBNOV, V. HAMPLOVÁ, M. KAŠPAR, M. GLOGAROVÁ et P. VANĚK, « New series of chiral smectic chlorinated liquid crystals », en, *Ferroelectrics* **243**, 27-35 (2000) (cf. p. 46).
- [50] A. BUBNOV, M. KAŠPAR, V. NOVOTNÁ, V. HAMPLOVÁ, M. GLOGAROVÁ, N. KAPERNAUM et F. GIESSELMANN, « Effect of lateral methoxy substitution on mesomorphic and structural properties of ferroelectric liquid crystals », *Liquid Crystals* **35**, 1329-1337 (2008) (cf. p. 46).
- [51] P. NITOŃ, « Langmuir monolayers of ferroelectric and bolaamphiphilic liquid crystal at the air–water interface », thèse de doct. (IPCh PAS, Warsaw, 2012) (cf. p. 45).
- [52] J. IGNÉS-MULLOL, J. CLARET, R. ALBALAT, J. CRUSATS, R. REIGADA, M. T. M. ROMERO et F. SAGUÉS, « Texture changes inside smectic C droplets in azobenzene Langmuir monolayers », *Langmuir* **21**, 2948-2955 (2005) (cf. p. 48).
- [53] S. HÉNON et J. MEUNIER, « Microscope at the Brewster angle : direct observation of first-order phase transitions in monolayers », *Review of Scientific Instruments* **62**, 936-939 (1991) (cf. p. 51).
- [54] Y. TABE et H. YOKOYAMA, « Fresnel formula for optically anisotropic Langmuir monolayers : an application to Brewster angle microscopy », *Langmuir* **11**, 699-704 (1995) (cf. p. 53).
- [55] Y. TABE, N. SHEN, E. MAZUR et H. YOKOYAMA, « Simultaneous observation of molecular tilt and azimuthal angle distributions in spontaneously modulated liquid-crystalline Langmuir monolayers », *Physical review letters* **82**, 759 (1999) (cf. p. 53).

-
- [56] M. K. DURBIN, A. MALIK, A. G. RICHTER, C.-J. YU, R. EISENHOWER et P. DUTTA, « Ordered phases in Langmuir monolayers of an azobenzene derivative », *Langmuir* **14**, 899-903 (1998) (cf. p. 53, 72).
- [57] Y. TABE, T. YAMAMOTO, I. NISHIYAMA, M. YONEYA et H. YOKOYAMA, « Ferroelectric nematic monolayer », *Japanese journal of applied physics* **42**, L406 (2003) (cf. p. 65, 68, 71).
- [58] D. H. VAN WINKLE et N. A. CLARK, « Direct measurement of orientation correlations in a two-dimensional liquid-crystal system », *Physical Review A* **38**, 1573 (1988) (cf. p. 68).
- [59] A. FEDER, Y. TABE et E. MAZUR, « Orientational fluctuations in a two-dimensional smectic C liquid crystal with variable density », *Physical Review Letters* **79**, 1682-1685 (1997) (cf. p. 68, 71).
- [60] D. TAUPIN, *Probabilities data reduction and error analysis in the physical sciences*, Monographies de physique (Editions de physique, 1988) (cf. p. 73).
- [61] K.-K. LOH, I. KRAUS et R. B. MEYER, « Chiral hedgehog textures in two-dimensional xy-like ordered domains », *Physical Review E* **62**, 5115 (2000) (cf. p. 83, 154).
- [62] D. LINK, L. RADZIHOVSKY, G. NATALE, J. MACLENNAN, N. CLARK, M. WALSH, S. KEAST et M. NEUBERT, « Ring-pattern dynamics in smectic C and smectic C* freely suspended liquid crystal films », *Physical Review Letters* **84**, 5772 (2000) (cf. p. 98).
- [63] K. OKANO, « Electrostatic contribution to the distortion free energy density of ferroelectric liquid crystals », *Japanese journal of applied physics* **25**, L846 (1986) (cf. p. 117).
- [64] J.-B. LEE, R. A. PELCOVITS et R. B. MEYER, « Role of electrostatics in the texture of islands in free-standing ferroelectric liquid crystal films », *Physical Review E* **75**, 051701 (2007) (cf. p. 117).
- [65] P. DOLGANOV, V. DOLGANOV et P. CLUZEAU, « The effect of spontaneous polarization on two-dimensional elasticity of smectic liquid crystals », *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **116**, 1043-1049 (2013) (cf. p. 117, 124).
- [66] W. MARTIENSSEN et H. WARLIMONT, *Springer handbook of condensed matter and materials data* (Springer Science & Business Media, 2006) (cf. p. 117).
- [67] R. PINDAK, C. YOUNG, R. MEYER et N. CLARK, « Macroscopic orientation patterns in smectic C films », *Physical Review Letters* **45**, 1193 (1980) (cf. p. 117).
- [68] M.-H. LU et C. ROSENBLATT, « Director-charge coupling in a ferroelectric liquid crystal : experiment », *Physical Review E* **48**, R2370 (1993) (cf. p. 117).
- [69] D. ARNDT, W. BANGERTH, B. BLAIS, T. C. CLEVINGER, M. FEHLING, A. V. GRAYVER, T. HEISTER, L. HELTAI, M. KRONBICHLER, M. MAIER, P. MUNCH, J.-P. PELTERET, R. RASTAK, I. THOMAS, B. TURCK SIN, Z. WANG et D. WELLS, « The deal.II library, version 9.2 », *Journal of Numerical Mathematics* **28**, 131-146 (2020) (cf. p. 119).

- [70] M. KRONBICHLER, T. HEISTER et W. BANGERTH, « High accuracy mantle convection simulation through modern numerical methods », *Geophysical Journal International* **191**, 12-29 (2012) (cf. p. 125, 126).
- [71] C. ESCHER, T. GEELHAAR et E. BOHM, « Measurement of the rotational viscosity of ferroelectric liquid crystals based on a simple dynamical model », *Liquid Crystals* **3**, 469-484 (1988) (cf. p. 129).
- [72] Y. GALERNE, J. MARTINAND, G. DURAND et M. VEYSSIE, « Quasielectric Rayleigh scattering in a smectic C liquid crystal », *Physical Review Letters* **29**, 562 (1972) (cf. p. 129).
- [73] F. LESLIE et S. GILL, « Some topics from continuum theory for smectic liquid crystals », *Ferroelectrics* **148**, 11-24 (1993) (cf. p. 129).
- [74] T. CARLSSON, F. LESLIE et N. CLARK, « Macroscopic theory for the flow behavior of smectic C and smectic C* liquid crystals », *Physical Review E* **51**, 4509 (1995) (cf. p. 129, 144).
- [75] H. KNEPPE et F. SCHNEIDER, « Determination of the viscosity coefficients of the liquid crystal mbba », *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **65**, 23-37 (1981) (cf. p. 129).
- [76] H. KNEPPE, F. SCHNEIDER et N. SHARMA, « Rotational viscosity of nematic liquid crystals », *The Journal of Chemical Physics* **77**, 3203-3208 (1982) (cf. p. 129).
- [77] H. KNEPPE, F. SCHNEIDER et N. SHARMA, « A comparative study of the viscosity coefficients of some nematic liquid crystals », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **85**, 784-789 (1981) (cf. p. 129).
- [78] K. HARTH et R. STANNARIUS, « Corona patterns around inclusions in freely suspended smectic films », *The European Physical Journal E* **28**, 265-272 (2009) (cf. p. 129, 148, 175).
- [79] K. HARTH, A. EREMIN et R. STANNARIUS, « Vortex flow in free-standing smectic c films driven by elastic distortions », *Soft Matter* **7**, 2858-2868 (2011) (cf. p. 129, 148, 175).
- [80] 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. 165).
- [81] J.-C. GÉMINARD, R. HOLYST et P. OSWALD, « Meniscus and dislocations in free-standing films of smectic A liquid crystals », *Physical review letters* **78**, 1924 (1997) (cf. p. 176).

Résumé

Cette thèse porte sur l'effet Leslie chimique dans les films minces de cristaux liquides chiraux. Deux systèmes sont considérés : les monocouches de Langmuir où les molécules forment un nématique bidimensionnel et les films libres de smectique C^* . Cet effet hors équilibre se manifeste par la mise en rotation des molécules chirales et l'apparition d'écoulements dans les couches lorsqu'elles sont traversées par un flux de molécules étrangères. Il est le résultat de deux termes de couplage chimio-mécanique et chimio-hydrodynamique, définis de manière rigoureuse dans ce manuscrit.

Dans les monocouches de Langmuir, c'est le flux d'évaporation de l'eau de la sous-phase qui est le moteur de l'effet Leslie. Pour étudier ce système, nous avons développé de nouvelles techniques expérimentales permettant d'obtenir de larges domaines orientés où les molécules sont libres de tourner. À l'aide de six expériences indépendantes, nous avons ensuite réalisé la première mesure précise du coefficient de Leslie chimio-mécanique. À noter que dans les monocouches, les écoulements, et donc les effets chimio-hydrodynamiques, sont absents à cause de la viscosité de la sous-phase.

Pour notre étude des films libres de smectique C^* , l'effet Leslie est causé par un flux d'éthanol que nous contrôlons. Dans ces expériences, de forts écoulements se couplent à la rotation des molécules. Ces derniers dominent la dynamique du film lorsqu'une disclinaison de rang $+1$ est située au centre du film, conduisant à un ensemble discret de solutions. Ces résultats sont expliqués théoriquement à l'aide de simulations numériques et les ordres de grandeur des deux coefficients chimio-mécanique et chimio-hydrodynamique sont donnés.

Mots clés : cristaux liquides, chiralité, couplage chimio-mécanique, effet Leslie.

Summary

This thesis is focused on the Leslie effect in thin films of chiral liquid crystals. Two systems are considered : Langmuir monolayers where the molecules form a bidimensional nematic, and free-standing films of smectic C^* . This out-of-equilibrium effect couples a flux of foreign molecules with the rotation of the liquid crystal molecules. It also manifests itself with flows in the layers. This effect is the result of two coupling coefficients – chemo-mechanical and chemo-hydrodynamical – which are rigorously defined in this work.

In Langmuir monolayers, the Leslie effect is caused by the evaporation of the water molecules from the subphase. To study this system, we have developed new experimental techniques using an electric field and a humidifier to prepare large monodomains in which the molecules can freely rotate. We also designed six independent experiments to precisely measure the four material constants including the chemo-mechanical Leslie coefficient. Note that there are no flows – and thus no chemo-hydrodynamical effects – in monolayers because of the high viscosity of the subphase.

For our study of free standing-films of smectic C^* , we used a controlled ethanol flux as the driving force of the Leslie effect. In these experiments, strong flows are observed in addition to the rotation of the molecules. These flows dominate the dynamics of the film when a disclination of strength $+1$ is located in the center of the film, which leads to a discrete set of solutions. These results are theoretically explained in the framework of the Leslie theory with numerical simulations and the orders of magnitude of both the chemo-mechanical and chemo-hydrodynamical Leslie coefficients are given.

Keyword: liquid crystals, chirality, chemo-mechanical coupling, Leslie effect. Leslie.