

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON - UNIVERSITÉ DE LYON

N° attribué par la bibliothèque
2012ENSL0783

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON - UNIVERSITÉ DE LYON

Discipline : **Physique**

préparée au laboratoire **de Physique**

dans le cadre de l'École Doctorale **PHAST**

présentée et soutenue publiquement
par

Aude CAUSSARIEU

le 12 décembre 2012

Titre:

Propriétés dynamiques de la transition de Fréedericksz et vieillissement au point critique

Directeur de thèse: **Sergio CILIBERTO**

Jury

M. Élie RAPHAEL,	Président du jury
M. Paul MANNEVILLE,	Rapporteur
M. Maurizio NOBILI,	Rapporteur
M. Jacques PROST,	Examinateur
M. Sergio CILIBERTO,	Directeur de thèse

Introduction

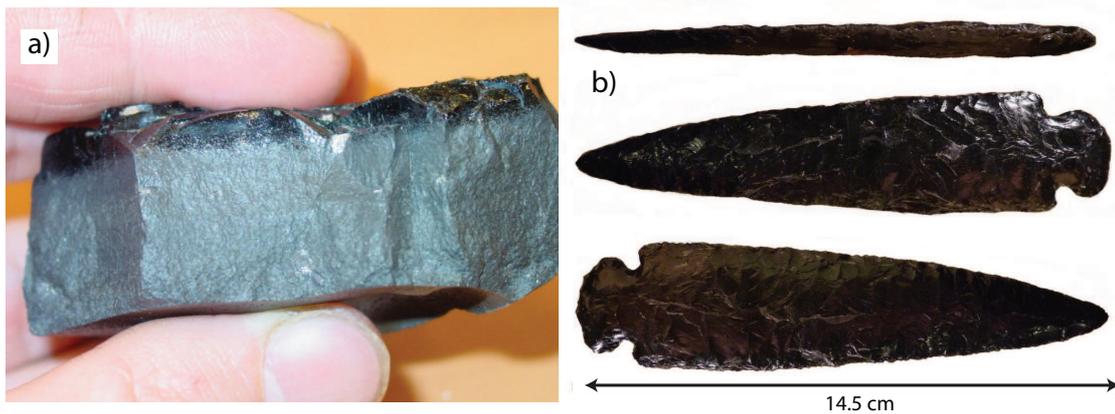


FIGURE 1 – a) Basalte tholéiitique (MORB de la ride Est-Pacifique) c) Flèches en obsidienne datant du néolithique b) Inclusion vitreuse dans un cristal d'olivine observé au microscope entre polariseurs et analyseurs croisés, en présence d'une lame de gypse

Lors des éruptions volcaniques, certains magmas sont refroidis trop vite et n'ont pas le temps de cristalliser comme par exemple certains basaltes dans les océans comme on peut le voir sur la figure 1-a, ils deviennent alors solides sous forme vitreuse en surface alors qu'ils ont le temps de cristalliser en volume. À l'inverse, certains autres magmas ne parviennent en général pas à cristalliser quel que soit le taux de refroidissement, c'est le cas par exemple des obsidiennes qui servirent d'outils et de flèches à nos lointains ancêtres du néolithique comme on peut le voir sur la figure 1-b. Ces obsidiennes n'évoluent pas à notre échelle de temps, cependant, on peut distinguer deux obsidiennes créées à des périodes différentes car elles évoluent en fait très lentement vers un état cristallisé ; elles sont totalement cristallisées après environ trente millions d'années !

Dans le cas de la figure 1-a, on a à une même température, une même espèce chimique sous forme vitreuse et sous forme cristallisée, l'une au contact de l'autre. Alors que la phase cristalline est à l'équilibre thermodynamique, la phase vitreuse avec laquelle elle est en contact continue toujours d'évoluer.

Cette évolution lente sur des temps très longs devant les temps du laboratoire n'est pas spécifique aux roches magmatiques refroidies trop rapidement, on la retrouve dans les verres classiques comme le verre de silice, les polymères [1]... Ces systèmes évoluant lentement hors de l'équilibre, c'est à dire dans lesquels les flux d'énergie sont très petits, sont de bons candidats pour une étude de la physique statistique des systèmes évoluant

hors de l'équilibre¹. Néanmoins ces systèmes présentent un très grand nombre de degrés de liberté et ne sont pas simples à mettre en équation. Depuis une trentaine d'années, les recherches ont donc porté sur des systèmes plus simples à décrire, mais vieillissant avec les mêmes caractéristiques que les verres classiques. Les premiers systèmes de ce type étaient les verres de spin, systèmes frustrés pour lesquels ils n'existe pas de configuration d'énergie minimale simple. Plus tard, dans les années 2000, il a été proposé de s'intéresser aux transitions de phases du second ordre présentant un point critique ; en effet la relaxation du système amené à son point critique présente une divergence des temps de relaxation, un vieillissement physique, avec très peu d'ingrédients [2].

Cette thèse est alors la suite des travaux de Sylvain Joubaud [3, 4] dont une partie portait sur l'étude préliminaire du vieillissement au seuil d'une transition de phase du second ordre dans les cristaux liquides : la transition de Fréedericksz.

Dans ce manuscrit, après avoir détaillé le contexte dans le domaine de la physique statistique de l'étude que nous allons mener (chap1), nous détaillerons l'étude la transition de Fréedericksz qui est en fait une bifurcation d'un système dynamique plus qu'une véritable transition de phase au sens de la thermodynamique, de ses propriétés statiques et dynamiques (partie I) afin de l'utiliser comme système modèle pour étudier le vieillissement au point critique (partie II).

1. D'autres systèmes comme les systèmes maintenus faiblement hors de l'équilibre par un forçage extérieur faible représentent l'autre angle d'approche de la physique statistique faiblement hors équilibre

Table des matières

Introduction	iii
Table des matières	v
1 De la vitrification à la transition de Fréedericksz	1
1.1 Contexte en physique statistique	1
1.1.1 Transition vitreuse et vieillissement	1
1.1.2 Vieillissement dans les verres de spin	7
1.1.3 Vieillissement au seuil d'une transition de phase du second ordre dans le cadre du modèle d'Ising	8
1.2 La transition de Fréedericksz - un système modèle pour le vieillissement ?	9
1.2.1 Les cristaux liquides	10
1.2.2 La transition de Fréedericksz	10
1.2.3 Dynamique de la transition de phase de Fréedericksz	12
I Cristaux liquides : de la réponse linéaire au non linéaire	17
2 La transition de Fréedericksz électrique	19
2.1 Cristaux liquides et transition de Fréedericksz	21
2.1.1 État cristal liquide	21
2.1.2 Transition de Fréedericksz, paramètre de contrôle, paramètre d'ordre	23
2.1.3 Énergie libre	26
2.2 Équation d'amplitude	29
2.2.1 Intégration numérique	29
2.2.2 Équation d'amplitude approchée	34
3 Système expérimental et mesures statiques	37
3.1 Une cellule de cristal liquide	38
3.1.1 Épaisseur de la cellule : entre 8 et 16 microns	38
3.1.2 Ancrage planaire fort, angle de pré-tilt antiparallèle	38
3.1.3 Tension aux bornes de la cellule, modulation	40
3.2 Mesure du déphasage	40
3.2.1 Relation entre le déphasage et le paramètre d'ordre	40
3.2.2 Interféromètre différentiel à quadrature de phase	43
3.3 Diagramme de transition de phase	46
4 Étude dynamique - temps de réponse	51
4.1 Dynamique du système	52
4.1.1 Couples volumiques élastique et électrique	52
4.1.2 Couple visqueux	53

4.1.3	Équilibre des couples et équation d'évolution	53
4.1.4	Réponse à une marche de potentiel	53
4.2	Réponse à un échelon de tension	54
4.2.1	Trempe à $\varepsilon_f = -1$,	54
4.2.2	Taux de croissance	55
4.2.3	Comparaison aux résultats de Pieranski et al.	58
4.2.4	Conclusion, τ_0	60
4.3	Réponse linéaire au dessus du seuil	60
4.3.1	Fluctuations - spectres et fonction d'autocorrélation	60
4.3.2	Réponses linéaires - Dirac et peigne de sinusoides	63
4.3.3	Régime final lors d'une marche de potentiel	66
4.4	Simulations numériques et équation d'amplitude approchée	69
4.4.1	Simulation numérique	69
4.4.2	Temps de réponse	75
5	Dynamique moyenne hors équilibre	79
5.1	Trempe à droite	81
5.1.1	Ajustement complet de la trempe	81
5.1.2	Trempe au point critique	82
5.2	Vers les trempe à gauche du point critique	84
5.2.1	Réalisation expérimentale	85
5.2.2	Temps de réponse	85
5.3	Simulations numériques des marches à gauche du point critique	87
	Conclusions sur la première partie	91
II	Physique statistique	93
6	Physique statistique dans la transition de Fréedericksz	95
6.1	Description statistique de la transition de Fréedericksz	95
6.1.1	Équation de Langevin linéarisée	96
6.1.2	Expression de la variance $\sigma_{\theta_m}^2$ en fonction de ε et de \mathcal{A}	96
6.2	Mesure statique de la variance	97
6.2.1	Mesure de la variance, erreur relative	97
6.2.2	Fluctuations de θ_m , variance et point critique	98
6.2.3	Fluctuations de ϕ versus fluctuations de θ_m	99
6.2.4	Évolution de la variance en fonction de $1/\varepsilon$; mesure de \mathcal{A}	101
6.3	Enjeux expérimentaux dans la mesure hors équilibre	101
6.3.1	Résumé des difficultés	102
6.3.2	Mesure des fluctuations	103
6.4	Évolution de la variance lors des trempe	107
6.4.1	Marches décroissantes	108
6.4.2	Marches croissantes	108
7	Théorème de fluctuation dissipation	111
7.1	Le théorème de fluctuation dissipation à l'équilibre	113
7.1.1	Le théorème de fluctuation-dissipation	113
7.1.2	Mesure de la fonction de réponse	114
7.1.3	Mesure de la fonction de corrélation	116

7.1.4	Tracé du rapport de fluctuation dissipation	117
7.2	Vers la mesure hors de l'équilibre	119
7.2.1	Généralisation du théorème de fluctuation dissipation hors de l'équilibre	119
7.2.2	Mesure de la fonction de réponse à partir de Diracs	120
7.2.3	Mesure de la fonction d'auto-corrélation par moyenne d'ensemble	124
7.3	Rapport de Fluctuation Dissipation hors de l'équilibre	126
7.3.1	Évolution de la fonction de réponse lors des trempes	127
7.3.2	Évolution de la fonction de corrélation lors des trempes	128
7.3.3	Tracé du rapport de fluctuation dissipation	130
Conclusions sur la deuxième partie		133
Conclusion		135
Annexes		137
A	Notations	137
B	Construction d'une cellule de cristal liquide	139
Visualiser la transition de Fréderickz		141
C	Dispositif expérimental à polariseurs	143
C.1	Intensité moyenne	143
C.2	Fluctuations spatiales	144
D	Dispositif expérimental sans polariseurs	147
D.1	Ombroscopie	148
D.2	Microscopie différentielle dynamique	150
D.3	Conclusion et perspectives	151
E	Spectre des fluctuations $S_{\delta\theta}$, fonction d'auto-corrélation $C_{\delta\theta}$ et normalisation du bruit	153
Bibliographie		155

Chapitre 1

De la vitrification à la transition de Fréedericksz

Le vieillissement physique est un sujet actif en physique statistique depuis la fin des années soixante et sa mise en évidence dans les verres de polymères par Struik [1,5]. Les différentes caractéristiques du vieillissement et en particulier l'étrangeté de la transition vitreuse que nous allons détailler dans ce chapitre, en font un phénomène complexe dont la compréhension est un enjeu fondamental.

Afin de comprendre les ingrédients nécessaires à sa modélisation (et donc à sa compréhension), on a recherché d'autres systèmes physiques plus simples que les polymères présentant la même phénoménologie. Les premiers systèmes candidats dans les années 1980 sont les verres de spins dont la physique repose sur du désordre gelé et des interactions magnétiques.

Un modèle plus simple encore a été proposé dans les années 2000 ; il s'agit du ralentissement critique que l'on observe lors de la trempe au point critique d'une transition de phase du second ordre. Cette transition possède l'élément permettant à lui seul l'observation du phénomène de vieillissement physique : l'absence de longueur et de temps caractéristiques qui amène de fait un certain désordre.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le cheminement ayant amené la communauté de physique statistique à s'intéresser aux trempes au point critique d'une transition de phase du second ordre, puis nous détaillerons le choix de la transition de Fréedericksz.

1.1 Contexte en physique statistique

1.1.1 Transition vitreuse et vieillissement

On classe habituellement la matière en trois états : gazeux, liquide ou solide qui sont des états stables de la matière en ce sens qu'ils correspondent à un minimum de leur énergie libre. Les solides répondant à cette classification sont des solides cristallisés, tels les solides ioniques (le sel de table par exemple), la plupart des métaux, le diamant...

Lorsqu'on refroidit un liquide, au passage de T_m (T_m signifie Melting Temperature), le système cristallise selon une transition de phase du premier ordre, on observe alors une discontinuité de ses propriétés extensives : volume, enthalpie... On a représenté sur la figure 1.1 la courbe caractéristique d'une telle transition, il s'agit de la courbe bleue où le système passe de l'état liquide à l'état cristal à T_m .

Dans certains cas – refroidissement suffisamment rapide ou composition particulière

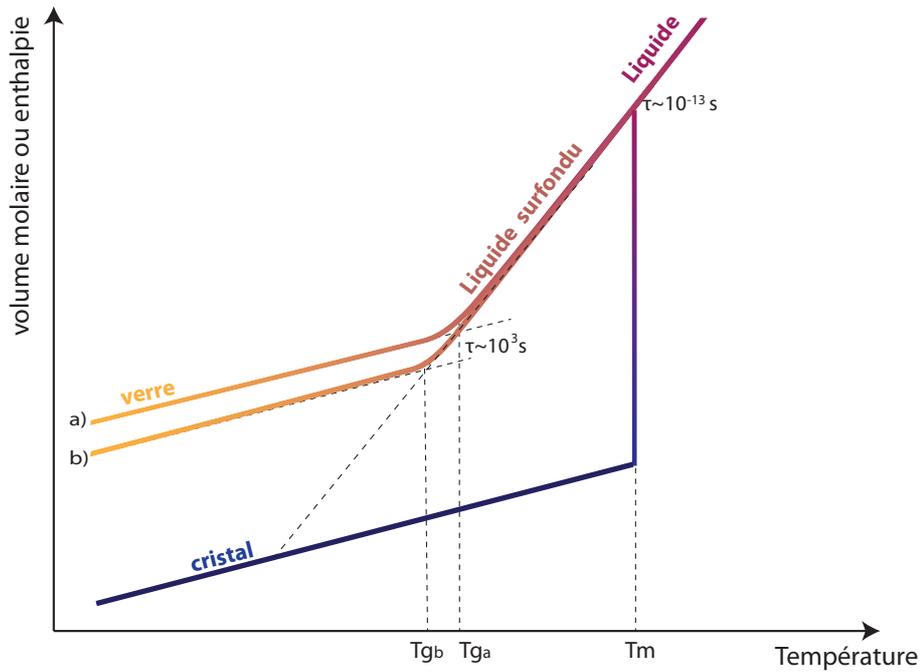


FIGURE 1.1 – Illustration du diagramme (V,T) dans le cadre d'un matériau subissant une transition vitreuse. Le matériau est à l'état liquide pour $T > T_m$, si l'on suivait une procédure de refroidissement infiniment lente, le matériau cristalliserait à $T = T_m$. Lors d'une procédure de refroidissement plus rapide, le liquide passe à l'état surfondu pour une température $T = T_{g,a} < T_m$, pour un taux de refroidissement encore plus rapide, la transition vitreuse se fait à une température encore plus basse $T_{g,b} < T_{g,a}$. Le temps τ indiqué sur la figure correspond au temps de relaxation typique du système à la température de transition vers l'état cristal ou à la transition vitreuse. Il faut noter l'écart abyssal (16 ordres de grandeurs) entre les deux valeurs indiquées.

de certains liquides (polymères...) (on retrouve les 2 cas évoqués en introduction) – le système liquide ne parvient pas à cristalliser. Lorsque l'on diminue la température, la viscosité du liquide métastable ainsi obtenu, appelé liquide surfondu, augmente drastiquement jusqu'à ce que ce liquide devienne solide, on parle alors de verre. On a représenté cette transition sur la figure 1.1 pour deux cas de taux de refroidissement. On observe qu'entre T_m et T_g , le volume molaire (ou l'enthalpie molaire) diminue de manière continue avec la même pente $\frac{\partial v}{\partial T}$ que le liquide. Par contre, les temps caractéristiques de relaxation augmentent eux de façon assez violente (16 ordres de grandeur alors que la température n'évolue au mieux que sur un ou deux ordres de grandeur). À $T = T_g$, la pente $\frac{\partial v}{\partial T}$ change, on a fini la transition vitreuse, le système est alors dans un état vitrifié.

La transition entre liquide surfondu et verre est appelée transition vitreuse. La température de transition vitreuse est définie de manière assez empirique comme la température pour laquelle le temps de relaxation vaut 100s. La question se pose alors de savoir si l'on est là face à un effet dû à la dynamique du système ou devant une véritable transition de phase, impliquant alors une discontinuité d'au moins l'une des observables du système.

Tant que le solide n'a pas cristallisé en dessous de sa température de transition solide-liquide T_m , le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique (l'état stable étant l'état cristallin) et il possède une organisation microscopique semblable à celle du liquide (absence d'ordre au delà de quelques voisins) alors que sa viscosité a elle augmenté de plusieurs ordres de grandeur comparé à celle de l'état liquide. On n'observe donc pas de variation du paramètre d'ordre habituellement utilisé pour caractériser les transitions du premier ordre, on n'observe d'ailleurs pas de discontinuité d'aucune grandeur thermodynamique mesurable, ce qui pose la question fondamentale de la nature de cette transition et qui motive les recherches jusqu'à ce jour.

Liquide surfondu

Dans l'état liquide surfondu, les valeurs mesurées des observables dépendent de la température et de la fréquence sondée. L'enjeu théorique consiste à décrire l'augmentation brutale sur plus de 10 ordres de grandeur des temps de réponse lors de la transition vitreuse alors que la température ne varie tout au plus que sur un ordre de grandeur. La théorie des modes couplés qui sépare les degrés de liberté du système entre des degrés rapides qui sont thermalisés avec le bain thermique extérieur et des degrés de liberté plus lents qui évoluent hors de l'équilibre donne un certain nombre de prédictions dans ce cadre.

Verre

Dans l'état vitreux, toutes les mesures (réponse diélectrique, module d'Young, densité...) dépendent de la température et de la fréquence sondée comme dans le cas du liquide surfondu, mais aussi de l'âge du système, c'est à dire le temps depuis lequel le système a passé le seuil de transition vitreuse. La relaxation du système après une perturbation ou une fluctuation spontanée est plus lente au fur et à mesure que le système vieillit.

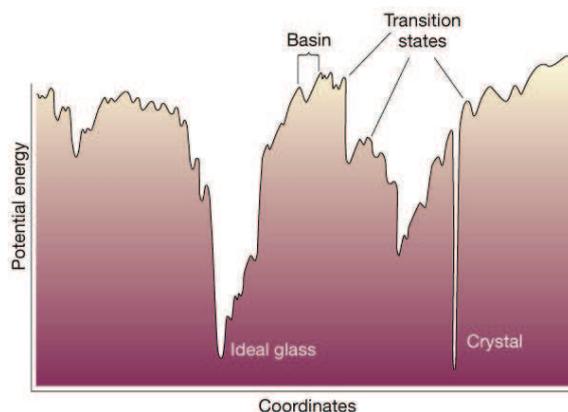


FIGURE 1.2 – Illustration du paysage énergétique d'un liquide surfondu. L'illustration provient de l'article de Debenedetti et Stillinger [6]

Description en terme de paysage énergétique

Un modèle développé dans les années 90 (Monthus et Bouchaud [7]) permettant de comprendre qualitativement les phénomènes autour de la transition vitreuse consiste à considérer l'espace des phases dans lequel vit le système et de ramener toutes les coordonnées à une coordonnée effective décrivant le système par un point dans un portrait de phase arbitraire. Le paysage énergétique sera alors un ensemble de vallées de profondeurs diverses mais du même ordre de grandeur, et parmi ces vallées il y aura un puits infiniment étroit correspondant à l'état cristallisé, ainsi que un ou plusieurs puits moins étroits (et moins profonds que le puits correspondant à l'état cristallisé) qui correspondent à un état vitreux. Quand le système est à une température supérieure à la température de transition, il évolue au dessus de ce paysage énergétique et ne le voit pas. Lorsque l'on descend la température en dessous du seuil de la transition vitreuse, la probabilité que le système tombe directement dans le puits de potentiel correspondant à l'état cristallisé est nulle. Il va donc tomber dans l'une des vallées, fluctuer dans la vallée, et avoir une probabilité non nulle de sortir de cette vallée pour explorer une autre vallée du paysage énergétique. Nous sommes alors en présence d'une dynamique activée, et il y a donc deux temps caractéristiques dans le système : le premier, très court, correspond aux fluctuations dans une vallée, le second, beaucoup plus lent, correspond lui à l'exploration par le système des différentes vallées. Plus la température est basse, plus le système met de temps à explorer son paysage énergétique, et donc plus il est lent. Le système évolue ainsi jusqu'à être piégé dans une vallée plus profonde qui n'est pas le puits du minimum d'énergie. On trouve une explication plus détaillée de ce phénomène dans l'article de revue publié dans l'article de Debenedetti et Stillinger dans Nature [6] dont est tirée la figure 1.2.

Température effective dans les verres et dans les liquides surfondus

Pour introduire la notion de température effective dans les verres, nous reprenons l'exemple développé par Cugliandolo et al [8] : si l'on considère un morceau de verre déposé dans une pièce de température T , alors le verre n'est pas à l'équilibre thermodynamique puisqu'il n'est pas sous forme cristallisée, et l'on ne peut donc *a priori* pas parler de la température du verre, notion qui est définie à l'équilibre thermodynamique.

Cependant, notre intuition serait mise à mal si en approchant un thermomètre nous mesurerions pour le verre une température différente de celle de la pièce, de la même manière que nous serions surpris d'observer des échanges de chaleur entre 2 parties distinctes du morceau de verre lorsqu'on les connecte par un fil métallique par exemple. En fait, nous supposons que bien que le système ne soit pas à l'équilibre thermodynamique, comme il a commencé à relaxer il y a très longtemps, on pourrait utiliser une partie de la description utilisée dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Dans d'autres système hors équilibre comme les systèmes présentant un chaos spatio-temporel [9] ou présentant une faible turbulence [10], des travaux théoriques et expérimentaux ont développé le concept d'une température effective pour des systèmes stationnaires hors de l'équilibre thermodynamique. Cette expression de la température effective fait alors intervenir la fonction de réponse, la fonction de corrélation ainsi que la température du bain thermique, au travers une généralisation d'un théorème reliant ces grandeurs à l'équilibre : le théorème de fluctuation-dissipation que nous allons préciser ci-dessous.

Si l'on mesure une observable \mathcal{O} , alors la fonction de corrélation sera définie par l'expression suivante :

$$C(t, t_w) = \langle \mathcal{O}(t)\mathcal{O}(t_w) \rangle - \langle \mathcal{O}(t) \rangle \langle \mathcal{O}(t_w) \rangle \quad (1.1)$$

dans laquelle $\langle \cdot \rangle$ représente une moyenne d'ensemble.

La réponse à l'instant t du système à une perturbation Γ à l'instant t_w sera elle donnée par $\chi(t, t_w)$ définie selon l'équation (1.2).

$$\chi(t, t_w) = \frac{\langle \delta \mathcal{O}(t) \rangle}{\Gamma(t_w)} \quad (1.2)$$

Dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique, l'hypothèse d'ergodicité (invariance par translation dans le temps) permet d'écrire ces fonctions à 2 variables comme des fonctions d'une seule variable $\tau = t - t_w$. Lors de l'étude de système hors équilibre, nous fixerons arbitrairement t_w , puis nous regarderons l'évolution des fonctions de réponse et de corrélation en fonction du temps t comme on peut le voir sur l'encart de la figure 1.3. La notation t_w pour *t wait* traduit en fait l'âge du système depuis qu'il a été amené hors de l'équilibre.

L'étude à l'équilibre des fonctions de corrélation et de réponse permet la construction d'un thermomètre grâce au théorème de fluctuation dissipation (FDT) comme nous le détaillerons au chapitre 7. Ce théorème nous dit qu'à l'équilibre, si l'on trace la fonction de réponse en fonction de la fonction de corrélation, on observe alors une droite de pente égale à l'inverse de la température comme le représente la droite en pointillé sur la figure 1.3.

Après un détour par les verres de spin [11] que nous verrons en détail dans le paragraphe suivant, le concept de température effective a aussi été étudié dans les verres vieillissants [12] et les auteurs montrent alors que la mesure de la température dans un système vieillissant dépend de l'échelle de temps à laquelle la mesure est faite. Aux temps très courts, on mesure la température du bain thermique, aux temps plus longs, on mesure alors une température plus élevée que celle du bain thermique correspondant aux modes qui n'ont pas encore thermalisé. L'échelle de temps frontière entre ces 2 régimes est une fonction du temps écoulé depuis le début du vieillissement. Plus le système est âgé, plus ce temps est long.

Dans le cadre d'un système vieillissant thermalisé, on doit alors observer un écart à la représentation statique comme il est schématisé sur la figure 1.3 par les courbes conti-

nues. Aux temps courts (c'est à dire dans le coin en bas à droite de la figure, quand la fonction de corrélation est maximale), la pente donne la température du bain thermique, alors qu'aux temps plus longs (en haut à gauche, quand la fonction de corrélation est minimale) on observe une température différente, supérieure à celle du bain thermique (pente plus faible).

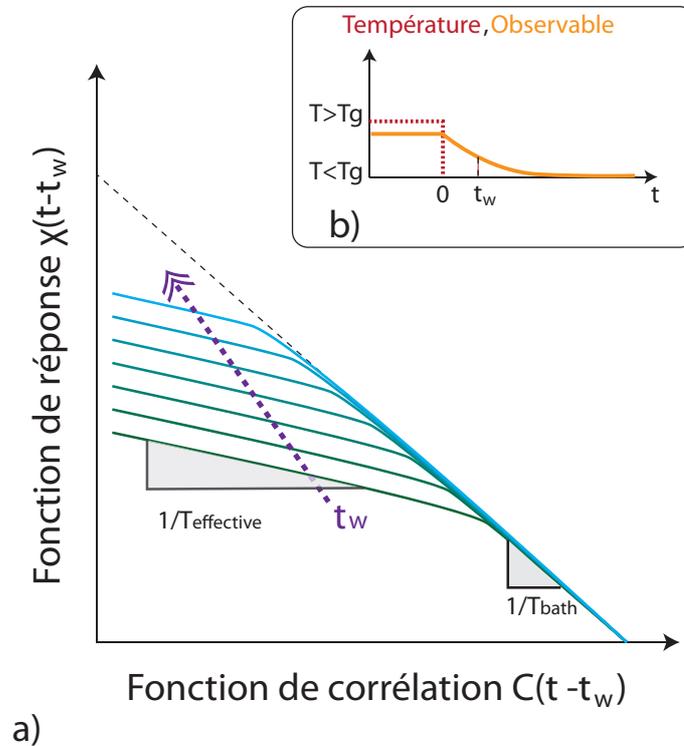


FIGURE 1.3 – a) Illustration de l'évolution de $\chi(t-t_w)$ en fonction de $C(t-t_w)$ dans le cas d'un verre qui violerait le théorème de fluctuation dissipation en équilibrant ses modes rapides avec le bain thermique, ses modes lents restant hors équilibre à une température plus élevée. b) Notations utilisées pour dessiner la figure a)

L'étude expérimentale des fonctions de corrélation et de réponse dans les verres vieillissants est compliquée à mettre en œuvre pour plusieurs raisons :

- Certains systèmes vieillissant comme la Laponite gardent la mémoire du chemin utilisé pour les fabriquer (contraintes mécaniques, pH...). Il est alors compliqué de trouver un protocole permettant de préparer un grand nombre de fois le même échantillon afin de réaliser des moyennes d'ensemble.
- Il n'est pas toujours évident de trouver une observable permettant de réaliser et la mesure des fluctuations et la mesure de la réponse. La permittivité diélectrique est une observable qui permet de réaliser et la mesure des fluctuations et la mesure de la réponse en perturbant le système à l'aide d'un champ électrique, alors que dans le cas de la densité, la mesure des fluctuations est réalisable par diffusion de lumière, mais il est beaucoup plus délicat de la perturber de manière contrôlée, les mesures de viscosité permettent aussi d'avoir accès aux fluctuations et à la réponse du système.
- Il est donc compliqué de trouver un système expérimental permettant de mesurer

la température sur différentes observables afin de vérifier que la température hors équilibre ainsi définie a bien le sens d'une température.

On trouve cependant des exemples d'études expérimentales de la températures ainsi définie dans les travaux de Bellon et al sur la Laponite [13] (mesures rhéologiques) ainsi que dans ceux d'Oukris et Israeloff dans le polyvynile acrylate [14] (mesures diélectriques).

Questions ouvertes

Une revue de 2009 de Cavagna [15] fait le tour des avancées dans le domaine des liquides surfondus et de la transition vitreuse met en avant 2 questions qui restent ouvertes :

- Est il possible de définir un ordre dans ce qui est amorphe ?
- Peut-on alors trouver une longueur qui divergerait associée à l'augmentation drastique des temps de relaxation ? Une des réponses à cette question cherche actuellement autour de l'étude de fonctions comme la fonction de corrélation à 4 points $G_4(r, r', t, t')$ ou la fonction de réponse χ_3 (réponse de la troisième harmonique) [16, 17].

C'est dans le cadre de cette deuxième question que nous avons souhaité développer un système de mesure spatio-temporel des fluctuations dans notre système (voir annexe B et conclusions).

1.1.2 Vieillessement dans les verres de spin

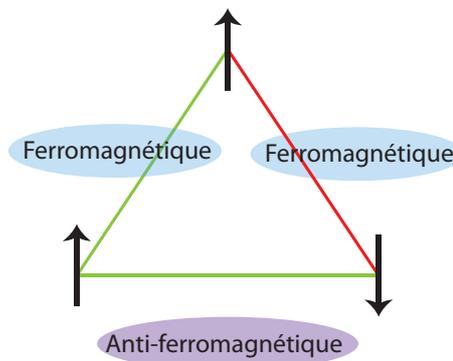


FIGURE 1.4 – *Illustration d'un verre de spin : les verres de spin sont des systèmes magnétiques dans lesquels les interactions magnétiques entre les différents moments magnétiques sont en conflit pour des raisons géométriques (réseaux, désordre...). Le système évolue lentement et n'arrive pas à atteindre un état d'équilibre qui soit d'énergie minimale.*

Les verres de spin sont des systèmes magnétiques frustrés (par exemple un alliage métallique dans lequel diffusent des impuretés porteuses de moments magnétiques) dont les différents spins ne peuvent satisfaire simultanément les interactions magnétiques avec leurs différents voisins à cause d'un désordre qui est gelé, comme on peut le voir illustré sur la figure 1.4. Lorsque l'on refroidit le système, il ne peut donc y avoir de transition vers un ordre à longue portée (de type ferromagnétique ou antiferromagnétique) et de nombreux états différents de même énergie sont séparés par des barrières de potentiel

de toutes les tailles. Le système évolue donc avec un grand nombre d'échelles de temps caractéristiques parmi ces différents états en présentant une dynamique lente similaire à celle observée dans les verres structuraux ou polymériques, avec la présence de vieillissement physique [18, 19]. L'un des effets du vieillissement se traduit par exemple lorsque, après avoir amené le système, à champ magnétique nul, en dessous de sa température de transition vitreuse à un temps $t = 0$, on impose un champ magnétique non nul à $t_w > 0$, alors la réponse du système à ce champ externe dépend de t_w , alors même que la magnétisation moyenne n'évolue plus. Le temps de réponse du système devient de plus en plus long à mesure que t_w augmente. Cela indique qu'alors même que le système paraît à l'équilibre du point de vue de sa magnétisation, il est en fait toujours en train d'évoluer lentement (par comparaison avec tous les temps caractéristiques d'évolution microscopiques) vers un état d'équilibre : *il vieillit* [20].

La description théorique d'un tel système se fait à partir de modèles décrits par un Hamiltonien dans lequel le désordre apparaît de manière explicite, le modèle d'Edwards-Anderson qui ne tient compte que des plus proches voisins, ou le modèle de Sherrington-Kirpatrick (1975) qui tient compte des interactions entre toutes les paires de spin. La difficulté à calculer les états d'énergie libre minimale est à l'origine du développement d'une méthode particulière de champ moyen basé sur le développement de la méthode dite des répliques [21, 22].

On trouve une revue assez complète sur les verres de spin dans l'article de Binder et Young (1983) [23]

Les travaux récents sur les verres de spin vont dans le sens d'une généralisation de la notion de température effective lors du vieillissement, au sens thermodynamique du terme. [2]

1.1.3 Vieillissement au seuil d'une transition de phase du second ordre dans le cadre du modèle d'Ising

Aging at critical point

L'idée originelle de Godrèche et Luck [24] a été de profiter de la divergence des temps de réponse et des longueurs de corrélations (et donc la perte d'ordre dans le système) que l'on observe au voisinage du point critique d'une transition du second ordre pour étudier le vieillissement. La relaxation au seuil d'une transition de phase du second ordre, appelée *aging at a critical point* dans la littérature a fait l'objet d'un certain nombre d'études théoriques ces 10 dernières années [17, 25–29] car la dynamique de ces systèmes partage un grand nombre de points communs avec le vieillissement des verres de spin discuté au paragraphe précédent. En particulier, l'étude de ce système permet de discuter le rôle joué par le désordre gelé dans les verres de spin pour expliquer le phénomène de vieillissement. Ces études théoriques ont été formalisées dans le cadre du modèle d'Ising 2D, et le paramètre de contrôle valait alors exactement zéro, ce qui n'est pas accessible expérimentalement.

Il faut noter que dans le modèle d'Ising, la trempe au point critique diffère notablement de la trempe en dessous du point critique (voir figure 1.5) où ce que l'on observe est alors appelé dans la littérature *domain coarsening*. En effet, lors de la croissance des domaines, la longueur de corrélation des fluctuations ζ est très inférieure à la taille moyenne des domaines l , à l'intérieur d'un domaine, une fluctuation relaxera donc selon une décroissance exponentielle. À l'inverse, lors de la trempe au point critique, ces deux longueurs sont comparables ($\zeta \approx l$), et une fluctuation relaxe alors en suivant une loi de

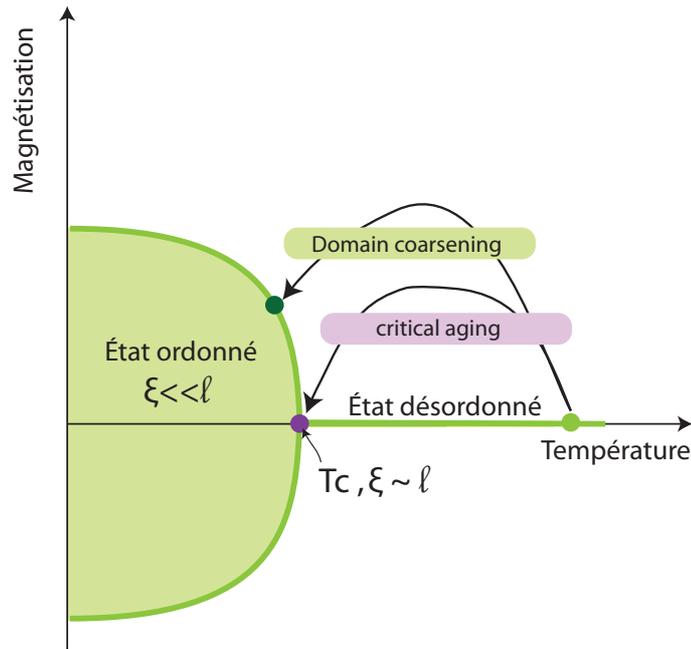


FIGURE 1.5 – Illustration du diagramme de phase du modèle d'Ising et des 2 trempes : au point critique et coarsening

puissance. Une étude numérique [27] montre même que la frontière entre les différents domaines est alors fractale.

Violation du théorème de fluctuation-dissipation et température effective

La notion de température effective qui a été particulièrement développée dans le cadre des verres de spin comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents a été étendue au vieillissement au point critique [27, 28], mais il n'y a toujours pas d'accord général sur le fait que la température effective définie comme la pente du rapport de fluctuation dissipation est une vraie température au sens thermodynamique du terme. En particulier la question de savoir si la température effective ainsi définie dépend des observables choisies ou non reste ouverte.

1.2 La transition de Fréederickzs - un système modèle pour le vieillissement ?

Les travaux théoriques sur le vieillissement au point critique ont été fait dans le cadre du modèle d'Ising. Cependant, il n'est pas évident de réaliser des mesures expérimentales sur un tel système. Les résultats théoriques sur la transition d'Ising doivent se généraliser à toute autre transition du second ordre. Des résultats préliminaires à la tenue de cette thèse (Joubaud et al [30]) ont montré que la violation du théorème de fluctuation dissipation dans un cristal liquide lors du vieillissement au voisinage du point critique présentait les mêmes caractéristiques que le vieillissement dans les verres de spin. Nous allons donc dans ce paragraphe préciser le contexte de la transition de Fréederickzs qui a alors été utilisée. L'avantage de cette transition est d'être commandée par le champ

électrique et non par la température, ce qui permet entre autre de réaliser des trempes particulièrement rapides.

1.2.1 Les cristaux liquides

La découverte de l'état cristal liquide, état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide, remonte au milieu du XIXème siècle et à l'étude de l'influence de matériaux biologique comme la myéline sur la polarisation de la lumière ; ces matériaux coulent comme des liquides alors qu'ils présentent des qualités optiques (biréfringence) propres aux cristaux. On attribue les premiers travaux de physique sur les cristaux liquides à Lehmann à la fin du XIXème siècle. Ces propriétés optiques sont dues à une certaine organisation spatiale des molécules constituant la phase de cristal liquide, ce qui est la signature de la présence d'une certaine élasticité liée aux interactions électrostatiques entre les petites molécules asymétriques. Dans les années 1970, P.G de Gennes qui a déjà travaillé sur

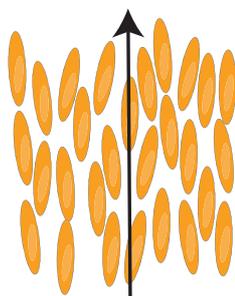


FIGURE 1.6 – Exemple d'une phase très simple de cristal liquide : la phase nématique. La flèche indique l'orientation préférentielle des molécules de cristal liquide.

les matériaux supraconducteurs et sur le magnétisme, montre l'analogie qui existe entre certains changements d'états des cristaux liquides et la transition entre un métal dans son état normal à un métal dans son état supraconducteur, et prévoit même l'existence d'autres phases qui seront découvertes par la suite. À la même époque sont réalisés les premiers écrans utilisant la technologie des cristaux liquides.

1.2.2 La transition de Fréedericksz

La technologie des écrans à cristaux liquides dont les premiers sont conçus en 1968 repose sur une variation de la transition de Fréedericksz qui a été découverte en 1927 par Fréedericksz et Repiewa [31] et que nous discuterons en détail au prochain chapitre. Le principe simplifié des afficheurs à cristaux liquides est décrit sur la figure 2.1.

Lorsqu'un cristal liquide nématique (dont l'organisation est schématisée sur la figure 1.6) est soumis à un champ électrique (ou à un champ magnétique), il subit alors un couple qui tend à faire basculer les molécules de cristal liquide. Si l'échantillon de cristal liquide est confiné entre 2 surfaces qui imposent une orientation des molécules à leur voisinage (on parle d'ancrage fort) alors il sera coûteux de basculer les molécules voisines du point de vue de l'énergie élastique. Il découle de ces deux effets une compétition entre énergie élastique et énergie électrique (ou magnétique) dont résulte une instabilité de type fourche entre deux organisations spatiales des molécules de cristal liquide ; le paramètre de contrôle est alors l'amplitude du champ externe qui est appliqué au système

comme on peut le voir sur la figure 1.7. (On trouvera une description de la transition de Fréedericksz en termes de système dynamiques dans l'article de Blake et al. [32]).

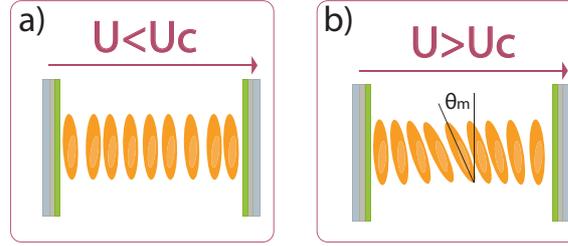


FIGURE 1.7 – Schéma d'une cellule de cristal liquide permettant l'observation de la transition de Fréedericksz électrique, U représente la différence de potentiel appliquée entre les 2 surfaces conductrices. a) Distribution spatiale en dessous du seuil de la transition de Fréedericksz (U_c); b) Distribution spatiale au dessus du seuil

Le champ critique au delà duquel les molécules basculent est exprimé en terme de la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule et est noté U_c (le champ électrique n'est pas constant dans la cellule du fait de la forte anisotropie diélectrique du milieu). Ce champ critique ne dépend pas de l'épaisseur de la cellule. En effet, plus la cellule est épaisse plus le champ électrique associé à une même différence de potentiel est faible, mais plus l'énergie élastique de courbure sera faible elle aussi, car pour un même basculement au centre de la cellule, la courbure sera plus faible.

La description de l'état cristal liquide se fait à l'aide de la théorie des milieux continus de Leslie et Ericksen [33, 34]. La mise en équation de cette instabilité se fait alors généralement en utilisant la terminologie de la thermodynamique, c'est à dire que l'on écrit une énergie libre F que l'on minimise ensuite pour trouver l'état d'équilibre du système [35–37].

Pour pouvoir comparer cette instabilité aux autres transitions de phase de la physique statistique on définit le paramètre d'ordre de cette transition comme étant l'angle fait par les molécules de cristal liquide et l'axe de l'ancrage au centre de la cellule, angle que l'on notera θ_m . Le paramètre de contrôle de cette transition est lui défini par rapport à la tension appliquée aux bornes de la cellule U et la tension critique U_c , ce paramètre intervient au carré dans l'expression de l'énergie libre, il apparaît alors naturellement lors du développement de l'énergie libre au voisinage du seuil que nous verrons en détail dans le chapitre 2. On pose alors ε défini de la façon suivante :

$$\varepsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2} \quad (1.3)$$

Le paramètre de contrôle ainsi défini vaut 0 au seuil de la transition et -1 quand le champ électrique est coupé.

Dans le cas de la transition de Fréedericksz en champ électrique, les calculs complets de l'énergie libre et de sa minimisation ont été effectués dans les années 1970 par Deuling [38] et par Gruler et Meier [39]. Les auteurs tiennent alors compte des effets élastiques et de l'inhomogénéité du champ électrique dans le cristal liquide, ils négligent les effets de bords en supposant que l'énergie d'ancrage est infinie, ils négligent aussi la conductivité du cristal liquide en la posant égale à 0. Cette dérivation mathématique a pour but de décrire la condition d'équilibre du système et ne tient alors pas compte des

effets de re-circulation hydrodynamique (backflow et kickback effect) ni des effets flexo-électriques [40]. On représente sur la figure 1.8 l'allure du diagramme de transition de phase de l'instabilité de Fréedericksz obtenu en intégrant numériquement les équations ainsi écrites.

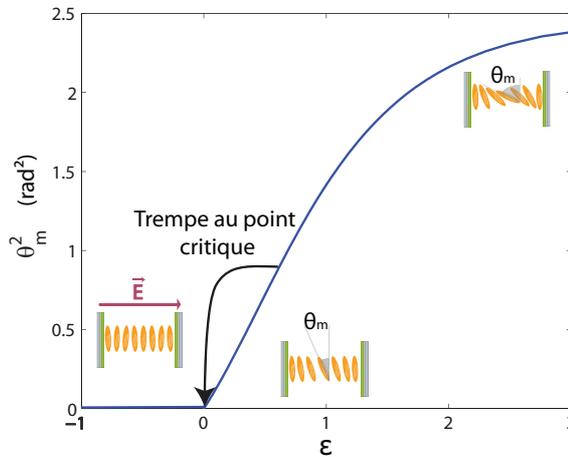


FIGURE 1.8 – Schéma de principe de la transition de Fréedericksz

Lorsque l'on développe l'expression de l'énergie libre au voisinage du seuil de la transition, et que l'on ne garde que les termes $\mathcal{O}(\theta_m^4)$, on écrit l'énergie libre typique d'une transition de phase du second ordre décrite à la Landau, comme le montre l'équation (1.4) où A , B et C représentent des constantes dont nous détaillerons l'expression dans le prochain chapitre.

$$F = A \left(B - \frac{\varepsilon}{2} \theta_m^2 + \frac{C}{8} \theta_m^4 \right) \quad (1.4)$$

On note que le diagramme de transition de phase de la transition de Fréedericksz est en quelque sorte inversé par rapport à celui du modèle d'Ising 2D dans le sens où la phase ordonnée (ce qui n'a pas réellement de sens ici car on a deux états nématiques, donc de même ordre du point de vue de la théorie des transitions de phase, mais la valeur du paramètre d'ordre est strictement supérieure à 0 au dessus du point critique) se situe au dessus du point critique et non en dessous comme dans le modèle d'Ising. Lorsque l'on effectuera des trempes au point critique, nous partirons de la phase ordonnée ($\theta_m \neq 0$) pour aller à $\varepsilon = 0$.

1.2.3 Dynamique de la transition de phase de Fréedericksz

Alors qu'elle a été découverte dans les années 1930, il faut attendre les années 1970 pour trouver les premières études dynamiques autour de la transition de Fréedericksz avec les articles de Pieranski, Brochard et Guyon [41, 42]. Dans ces études, les auteurs considèrent des petites déformations et travaillent dans le cadre des développements de l'énergie libre à la Landau tels qu'ils ont été écrits à l'équation (1.4). Ils discutent alors des configurations expérimentales dans lesquelles on doit tenir compte des re-circulations hydrodynamiques afin de décrire correctement la dynamique du système.¹

1. Dans la configuration qui nous intéresse (splay), les effets de recirculations hydrodynamique sont théoriquement non négligeables. Cependant, les auteurs montrent que dans une cellule plane, à champ

Dans les configurations pour lesquelles on peut négliger cet effet, ils obtiennent des résultats montrant un certain accord avec la théorie, que nous discuterons en détail dans les chapitres 4 et 5.

On trouve ensuite une étude [43] dans le cas des cellules particulières que sont les 'twisted nematics', très utilisées dans l'industrie des afficheurs, mais qui ne nous intéresse pas dans le cadre de cette thèse. En 1978, Clark et Leslie étudient le régime transitoire de relaxation de la transition de Fréedericksz lorsque l'on part d'un état très distordu, et en particulier l'effet des couplages avec les équations hydrodynamiques [44]. En 1985, Saguès et San Miguel publient une étude théorique sur la dynamique des fluctuations en champ magnétique, en dessous du seuil de la transition de Fréedericksz, en considérant encore une fois un développement de l'énergie libre au voisinage du seuil de l'instabilité de Fréedericksz [45].

Dans les années 1980-1990 on trouve un très grand nombre d'études sur une autre transition dynamique qui a lieu pour des valeurs élevées de la tension aux bornes de la cellule : il s'agit de l'électro-convection qui est une instabilité qui apparaît dans la configuration de la transition de Fréedericksz pour des champs électriques très élevés et des anisotropies diélectriques très fortes (formation de rouleaux de convection). L'étude de ce phénomène est complexe car le champ électrique est très élevé et on ne peut plus du tout négliger tous les couplages hydrodynamiques [46]. Ces études se poursuivent par l'étude de la transition vers la turbulence dans les cristaux liquides et sa comparaison avec la convection de Rayleigh-Bénard [47].

Actuellement, l'étude de la dynamique autour de la transition de Fréedericksz est encore un domaine bien vivant, en particulier :

- On trouve encore un certain nombre d'études de la transition de Fréedericksz, en particulier dans le domaine des mathématiques appliquées. Les auteurs s'intéressent alors par exemple à l'influence de l'ancrage [32, 48–50] ou aux effets de la conductivité sur le profil stationnaire de la distribution spatiale du directeur \vec{n} . Les auteurs cherchent alors à donner une description analytique (en utilisant un ou plusieurs modes pour résoudre les équations) et comparent leurs solutions à celles obtenues par intégration numérique. Le traitement des non-linéarités dans les équations développées est au cœur de la difficulté.
- Des études s'intéressent à la description des effets hydrodynamiques et en particulier aux effets hydrodynamiques (backflow et kickback) [51, 52]. L'étude de Grinfeld et al [51] de 2011 s'intéresse par exemple à la dynamique de décroissance de l'instabilité de Fréedericksz en partant d'un champ très élevé et en coupant instantanément le champ. Les auteurs comparent leur solution analytique à une simulation numérique. [52]
- Un grand nombre d'études expérimentales portent toujours sur le phénomène d'électro-convection : mesure des taux de relaxation en 2004 [53], mesure de l'amplitude des fluctuations en fonction de l'écart au seuil en 1991 [54]...

On remarque que l'activité récente autour de la transition de Fréedericksz est liée à la recherche d'une solution analytique décrivant la dynamique de la transition de Fréedericksz. La comparaison des résultats se fait par rapport à la simulation numérique des équations dont les auteurs cherchent des solutions analytiques, cependant on ne trouve pas ou peu de comparaison à une étude expérimentale.

faible, cet effet est en réalité totalement négligeable car il fait intervenir le paramètre α_3 qui est quasiment nul.

Choix du cristal liquide et de la technique de mesure

Nous avons choisi un liquide cristal classique sous phase nématique à la température ambiante (sa température de clarification, c'est à dire de transition entre la phase nématique et la phase isotrope est à 35°) dont les différentes constantes sont bien tabulées dans la littérature [55–57]. Le seuil de la transition de Fréedericksz dans ce cristal liquide est pour une valeur de la tension appliquée aux bornes de la cellule de l'ordre du Volt, et dans toute cette thèse nous travaillerons avec des tensions appliquées aux bornes de la cellule inférieures à 3V. Le seuil de l'électro-convection est lui autour de 30V, nous ne nous rapprocherons donc jamais de ce seuil dans cette étude.

Nous avons choisi cette transition qui peut s'étudier optiquement car nous disposons déjà d'un appareil de mesure optique très précis : un interféromètre à quadrature de phase dont nous détaillerons le fonctionnement dans le chapitre 3. Cet interféromètre nous permet de mesurer le déphasage ϕ entre les deux polarisations d'un faisceau laser dû à la traversée de la cellule de cristal liquide. Ce déphasage est directement relié à la valeur de l'angle au centre de la cellule comme nous le remontrons dans le chapitre 6. Ce déphasage est mesuré directement et non au travers de son sinus ou de son cosinus comme c'est le cas lors des mesures classiques entre polariseurs et analyseurs croisés. Cette mesure se fait alors avec une sensibilité constante comme c'est le cas lors des mesures de capacité, cependant elle est supérieure aux mesures habituellement réalisées :

- Mesure de la capacité : il s'agit d'une mesure moyennée sur la surface totale de la cellule de cristal liquide. Cette mesure, si elle est aussi précise quelle que soit la valeur moyenne du paramètre d'ordre comme dans notre cas, elle ne possède pas la sensibilité nécessaire pour mesurer les fluctuations car elle est forcément moyennée sur une grande surface. Au contraire, dans notre cas, nous pouvons focaliser le faisceau laser de manière à sonder plus localement les propriétés de la transition de Fréedericksz et avoir des fluctuations d'amplitude suffisamment importante pour avoir un bon rapport signal sur bruit dans leur étude.
- Mesures optiques entre polariseurs et analyseurs croisés : ces mesures, si elles peuvent être locales, présentent cependant un grand problème de sensibilité dans le sens où l'on mesure le cosinus du déphasage ϕ . Ainsi, la sensibilité du dispositif de mesure dépend alors du point de travail (c'est à dire de la valeur moyenne de ϕ).

Plan du manuscrit

Après un chapitre d'introduction sur la mise en équation de la transition de Fréedericksz (chapitre 2) et un chapitre détaillant le système expérimental (chapitre 3), une première partie de cette thèse est consacrée à l'étude rigoureuse de la dynamique autour de la transition de Fréedericksz électrique. En particulier, le chapitre 4 traite de l'évolution des temps de réponse du système en fonction du paramètre de contrôle, ce qui nous permettra de discuter de la pertinence de la description à la Landau de cette transition. Cette discussion se poursuit au chapitre suivant (chapitre 5) avec l'étude complète de la réponse du système à une marche de potentiel, en regardant l'évolution totalement non linéaire du système.

La deuxième partie de cette thèse concerne l'étude des propriétés statistiques de la transition de Fréedericksz. En particulier le chapitre 6 présente une méthode originale basée sur l'amplitude des fluctuations pour mesurer la valeur du seuil de la transition de Fréedericksz. Le chapitre 7 rappelle le théorème de fluctuation dissipation à l'équilibre, explique les enjeux et la méthodologie de la mesure des fonctions de réponse et de corrélation dans un régime hors équilibre et présente la mesure du rapport de fluctuation dissipation lors des trempes au voisinage du point critique. Nous mesurons bien une température effective similaire à celle prédite dans les verres de spin et observée dans les travaux de Joubaud [58].

Par ailleurs, nous avons aussi souhaité présenter en annexe B les montages expérimentaux que nous avons mis en œuvre afin de mesurer la longueur de corrélation de notre système. Nous analysons dans chacun des deux montages leurs limites et proposons un nouveau montage qui devrait permettre de les dépasser. Montage que nous n'avons pas eu le temps de monter durant cette thèse.

Première partie

**Cristaux liquides : de la réponse
linéaire au non linéaire**

Chapitre 2

La transition de Fréedericksz électrique

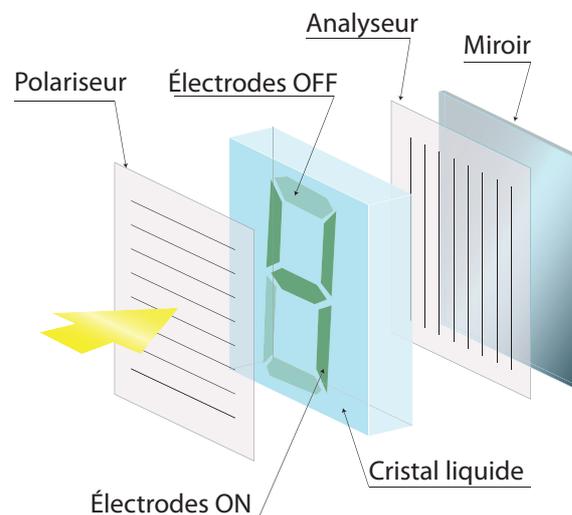


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement d'une cellule simple d'afficheur à cristaux liquides. Les afficheurs actuels sont souvent conçus à partir d'une configuration un peu plus compliquée et plus rapide mais obéissant néanmoins au même principe

L'état cristal liquide est un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide qui a été découvert à la fin du XIX^{ème} siècle dans les matériaux biologiques. Les molécules constituant ces phases sont des molécules anisotropes souvent en forme de bâtonnets ou de disques. Les cristaux liquides présentent une très grande diversité de comportements qui se reflète dans la complexité des équations qui les gouvernent, impliquant un grand nombre de constantes diélectriques, élastiques et hydrodynamiques, toutes anisotropes. Les molécules qui les constituent peuvent ainsi s'orienter sous l'effet d'un écoulement hydrodynamique (contrainte de cisaillement), sous un champ électrique ou magnétique basse fréquence, et sous un champ électrique haute fréquence comme celui produit par un faisceau laser.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la transition de Fréederickz électrique, résultant de la compétition entre énergie élastique et énergie électrique dans un échantillon

de cristal liquide soumis à un champ électrique¹. Cette instabilité qui a été découverte par Fréedericksz et Zolina dans les années 1930 [31] est très utilisée dans l'industrie depuis le début des années 1970 pour réaliser les afficheurs à cristaux liquides (comme illustré à la figure 2.1). Nous avons choisi d'utiliser cette transition comme système modèle d'une transition de phase du deuxième ordre.

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner une description de l'état cristal liquide et des différents éléments nécessaires à sa mise en équation afin de dégager la description stationnaire de l'état cristal liquide dans le cadre de la transition de Fréedericksz. Dans ce cadre, il est naturel de négliger les effets de recirculation hydrodynamique. Dans ce chapitre, nous négligerons aussi les effets de bord en considérant une énergie d'ancrage infinie. Nous procéderons ainsi à la mise en équation de la transition de Fréedericksz en écrivant une énergie libre que l'on minimisera. Nous suivrons alors deux approches, l'une exacte reposant sur l'approche originale de Deuling (1972 [38]) dans laquelle on trouve des relations intégrales entre le paramètre d'ordre et le paramètre de contrôle. L'autre qui consistera à établir un développement polynômial de l'énergie libre à la Landau que nous confronterons à l'intégration numérique pour en établir le régime de validité. C'est ce développement de l'énergie libre qui a ensuite été largement utilisé pour décrire la dynamique de la transition de Fréedericksz au voisinage du seuil [42, 59].

1. Cette transition existe aussi en présence d'un champ magnétique

2.1 Cristaux liquides et transition de Fréedericksz

2.1.1 État cristal liquide

Les molécules de cristal liquide sont des petites molécules anisotropes, celles qui nous intéressent sont en forme de bâtonnets comme on peut le voir sur la figure 2.2 b), dont la forte anisotropie diélectrique en fait un matériau très utilisé dans l'industrie des afficheurs. Elles se caractérisent par la possibilité de former, selon la température, un état **cristal liquide**. Ce dernier est un état de la matière intermédiaire entre *l'état solide cristallisé* - dans lequel les constituants de la matière présentent un ordre positionnel² et un ordre orientationnel³ - et un *état liquide totalement désordonné*⁴. Dans le cas de la phase la plus simple de cristal liquide, la phase nématique, on retrouve uniquement un ordre orientationnel comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant. On caractérise une mésophase de cristal liquide par la distribution spatiale de son directeur \vec{n} qui correspond à la direction préférentielle prise par les molécules de cristal liquide de manière locale (voir figure 2.2).

L'orientation préférentielle des molécules selon différentes distributions spatiales bien définies est bien décrite par la théorie des milieux continus élastiques, développée par Oseen, Zöcher et Franck [60]. Une étude générale des cristaux liquides est donnée dans l'ouvrage de de Gennes et Prost [35] ou dans celui de Pieranski et Oswald [36]. Dans cette thèse nous allons nous intéresser à la plus simple des phases de cristal liquide : la phase nématique. Une étude de cette phase à l'équilibre peut être trouvée dans les articles d'Ericksen [34] et de Leslie [33]

État cristal liquide nématique

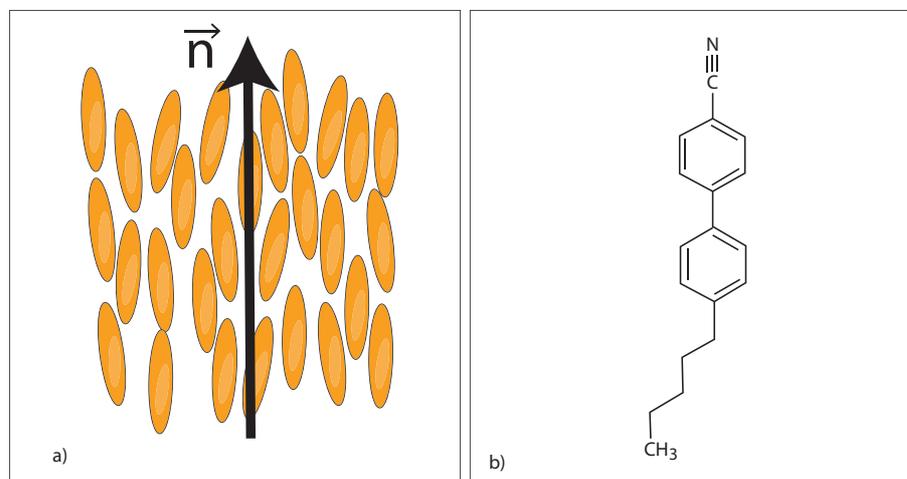


FIGURE 2.2 – a) Phase cristal liquide nématique, on observe la présence d'un ordre orientationnel et l'absence d'ordre positionnel ; b) Molécule de 5CB, cristal liquide sous phase nématique à température ambiante.

Dans l'état cristal liquide nématique les molécules possèdent uniquement un ordre

2. c'est à dire des distances bien définies
3. c'est à dire une orientation moyenne identique dans tout l'échantillon
4. du point de vue des distances entre molécules et de leurs orientations respectives

orientationnel caractérisé, en l'absence de conditions aux limites, par une direction privilégiée de \vec{n} dans tout l'échantillon comme on peut le voir sur la figure 2.2-a .

Le cristal liquide que nous utilisons est communément appelé **5CB** (chimiquement il s'agit du 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile dont la formule développée est représentée sur la figure 2.2-b) ; il présente une phase isotrope (liquide) pour $T > 35\text{ }^\circ\text{C}$ et une phase nématique en dessous de cette température. Il s'agit d'un cristal liquide à forte anisotropie diélectrique dont le seuil de la transition de Fréedericksz est autour de 0.72V à 25° et le seuil de l'électro-convection est lui autour de 30V .

Pour caractériser la transition de Fréedericksz, nous allons d'abord calculer l'énergie libre du système défini comme le cristal liquide compris entre deux surfaces séparées d'une petite distance L (de l'ordre de la dizaine de microns). Nous minimiserons ensuite cette énergie libre vis à vis de ses variables naturelles pour déterminer l'état d'équilibre ainsi que l'équation d'évolution du système.

Conditions aux limites [36, 61, 62]

Pour comprendre la transition de Fréedericksz, on doit d'abord expliciter les interactions possibles entre les molécules de cristal liquide et les parois. En effet, il a été observé dès les premières études sur les cristaux liquides que la présence d'une surface cristalline oriente localement les molécules de nématique, c'est à dire impose une orientation au directeur \vec{n} du cristal liquide au voisinage des parois, c'est ce que l'on appelle le phénomène d'**ancrage**. Il a ensuite été montré par Chatelain [63] que lorsque l'on brosse (*rubbing*) avec une feuille de papier une surface vitreuse dans une seule direction, les molécules nématiques s'alignent le long de cette direction, en ancrage planaire, comme décrit dans la figure 2.3 b). Il a été ensuite montré que l'ancrage est de bien meilleure qualité lorsque l'on dépose une fine couche de polymère que l'on brosse ensuite avec du tissu (comme de la fine moquette) monté sur un cylindre tournant. En brossant une fine couche de PVA déposée sur une lame de verre, on obtient un ancrage avec un angle de pretilt d'environ 1° [64] et une énergie d'ancrage de $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2$ [65].

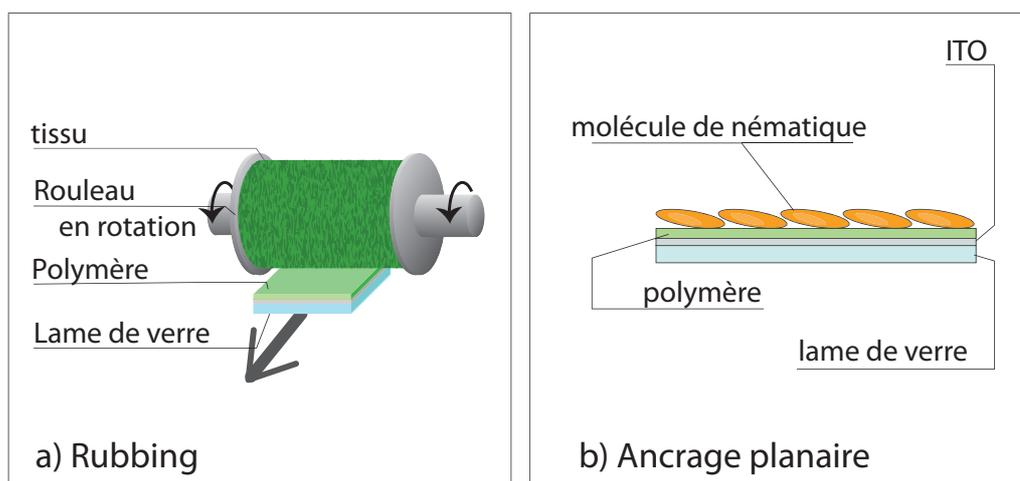


FIGURE 2.3 – a) Schéma de principe de l'opération de frottage (*rubbing*) lors de laquelle on brosse une fine couche de polymère pour réaliser un ancrage planaire fort ; b) Illustration de l'ancrage planaire, les molécules de nématiques sont allongées selon la direction du *rubbing*, il reste néanmoins un petit angle qui est appelé angle de pré-tilt.

La description microscopique du phénomène d’ancrage est compliquée et on lui préfère une description phénoménologique (*à la Landau*). Dans l’expression de l’énergie libre du cristal liquide, on fait apparaître le terme correspondant au volume (bulk) ainsi que le terme correspondant à l’énergie de surface. Dans la plupart des cas rencontrés en pratique, les forces surfaciques (interaction entre le cristal liquide et les surfaces de contact) sont suffisamment fortes pour imposer une direction bien définie au directeur \vec{n} au voisinage de ces dernières. Lors de la minimisation de l’énergie libre que l’on réalisera par la suite pour trouver l’état d’équilibre du système, on pourra alors considérer l’angle à la surface comme constant, seules les contributions volumiques à l’énergie libre seront non nulles, ce que l’on appelle être dans les conditions d’ancrage fort. On peut alors négliger l’énergie surfacique lors de l’écriture de l’énergie libre et n’écrire que les termes volumiques.

2.1.2 Transition de Fréedericksz, paramètre de contrôle, paramètre d’ordre

La transition de Fréedericksz apparaît lorsque l’on confine un cristal liquide nématique entre deux parois conductrices parallèles, traitées pour que les molécules soient orientées parallèlement à la surface (ancrage planaire) dans la même direction sur chacune des parois, et que l’on applique une différence de potentiel entre ses deux parois conductrices. Comme le cristal liquide possède une certaine élasticité, si la distance entre les deux parois n’est pas trop grande [36, 61], l’ordre orientationnel au niveau des parois va se propager en volume.

La différence de potentiel⁵ U entre les 2 parois de la cellule distantes de L crée alors un champ électrique $\vec{E} = (U/L)\vec{u}_z$ inhomogène dans la cellule (\vec{u}_z est un vecteur unitaire normal aux parois tel qu’on peut le voir sur la figure 2.4).

Du fait de l’élasticité du cristal liquide, les molécules vont avoir tendance à s’aligner parallèlement à l’ancrage ; en raison de leur anisotropie diélectrique, les molécules vont chercher à s’aligner parallèlement au champ électrique \vec{E} . Il apparaît donc un phénomène de compétition entre énergie électrique et énergie élastique, le basculement des molécules s’effectuant pour une valeur seuil du potentiel appliqué : $U = U_c$.

Le paramètre de contrôle de la transition ε est alors défini pour valoir 0 au seuil de la transition selon l’expression (2.1). On verra que la tension électrique intervient naturellement au carré dans l’expression de l’énergie libre à travers le terme d’énergie électrostatique $\vec{D} \cdot \vec{E}$. Cette définition apparaîtra ainsi naturelle lors des calculs dans les paragraphes suivants.

$$\varepsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2} \quad (2.1)$$

Comme nous le voyons sur la figure 2.4 a), la transition de Fréedericksz est caractérisée par une variation de l’angle $\theta(z)$ pour tout z dans la cellule. La distribution de l’angle θ est une fonction de la différence de tension U appliquée aux bornes de la cellule.

On voit aussi sur la figure 2.4 a) que la deflexion est maximale au centre de la cellule, en $z = L/2$. On choisit donc de relier **le paramètre d’ordre de la transition de Fréedericksz à l’angle au centre de la cellule, que l’on appelle θ_m** . Nous justifierons cette définition dans le paragraphe (2.2) où nous verrons apparaître naturellement une relation entre θ_m et le champ électrique U , que ce soit par intégration exacte de l’énergie libre ou dans les calculs approchés pour lesquels nous supposerons une distribution sinusoïdale

5. On applique en fait une tension modulée à haute fréquence (1 kHz) pour s’affranchir d’une instabilité de type hydrodynamique des ions encore présents en solution

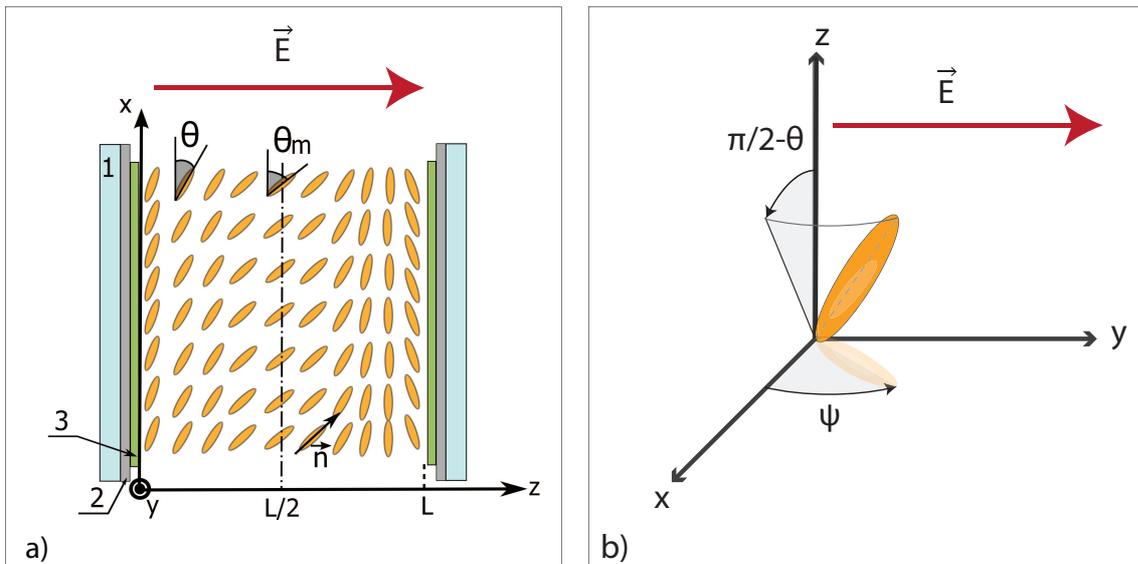


FIGURE 2.4 – a) Schéma de principe du montage permettant de réaliser la transition de Fréedericksz électrique. 1 : lame de verre ; 2. électrode transparente d’ITO pour pouvoir appliquer une différence de potentiel ; 3. dépôt de polymère (PVA) brossé pour réaliser l’ancrage. À deux dimensions, on définit θ comme l’angle fait par le directeur \vec{n} et l’axe \vec{u}_x . La valeur prise par θ au centre de la cellule est notée θ_m . b) Définition des angles θ et ψ caractérisant entièrement le directeur de la molécule de cristal liquide en phase nématique : θ est l’angle fait entre \vec{n} et le plan (x,y) ; ψ est l’angle fait entre la projection de \vec{n} dans ce plan et l’axe x . Le problème est invariant selon ψ , on considèrera donc par la suite que $\langle \psi \rangle = 0$.

de l'angle θ ($\theta(z) = \theta_m \sin(\pi z/L)$, ce qui équivaudra à regarder l'évolution du premier mode instable de la bifurcation).

Pour que le paramètre d'ordre mesure bien une variable globale, on le moyenne sur une certaine aire \mathcal{A} . Dans la suite de ce chapitre, on ne fera pas apparaître explicitement la moyenne spatiale sur l'aire. En pratique nous verrons que notre système de mesure nous donne directement accès à une valeur moyennée sur une surface \mathcal{A} de l'ordre de 0.35 mm^2 (soit $(600 \times 600) \mu\text{m}$).

Les molécules de cristal liquide ne sont pas orientées et les directions $+\vec{n}$ et $-\vec{n}$ sont équivalentes, le paramètre d'ordre est donc défini modulo π , ce dont on peut s'affranchir en regardant le carré du paramètre d'ordre θ_m^2 , cependant il faut faire attention au fait que la dynamique de θ^2 et celle de θ_m^2 sont par essence différentes.

On trace alors sur la figure 2.5 le diagramme de transition de phase en représentant θ_m^2 en fonction de ε .

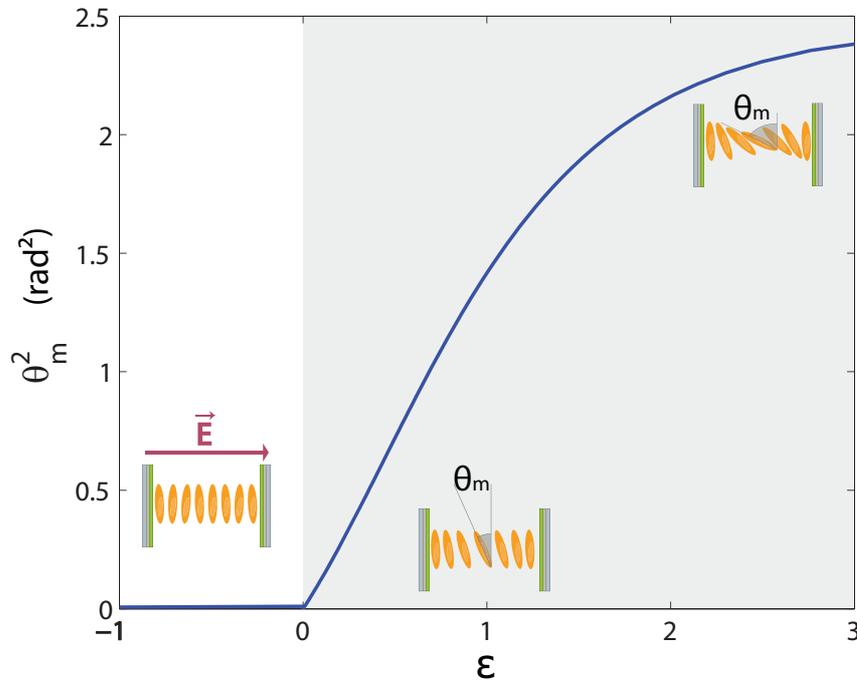


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la transition de Fréederickz ; Au delà d'une certaine valeur du paramètre de contrôle $\varepsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2}$ on observe que les molécules de cristal liquide basculent pour s'aligner le long du champ électrique. On quantifie ce basculement par le carré de la valeur de l'angle au centre de la cellule fait par le directeur du nématique et l'axe z : θ_m^2

On note qu'il s'agit d'une transition liée au champ électrique (et non à la température comme c'est le cas classiquement en transition de phase) entre deux états ordonnés, car il s'agit toujours de l'état nématique. Le paramètre d'ordre qui caractérise la distribution spatiale du directeur dans la cellule est, tel que nous l'avons défini, non nul au dessus du seuil de la transition (et non en dessous comme dans le modèle d'Ising).

2.1.3 Énergie libre

Hypothèse d'ancrage fort

Pour construire l'énergie libre, nous nous plaçons dans les conditions d'ancrage fort, c'est à dire que nous supposons que les interactions entre la parois et les molécules sont suffisamment fortes pour que l'angle θ soit gelé aux parois, et que donc sa dérivée soit libre lors de la minimisation de l'énergie. Cela signifie aussi que les conditions aux limites sont fixées à la valeur de l'angle de pré-tilt que nous poserons égal à zéro dans cette partie. Les deux énergies mises en jeu dans l'équilibre des couples lors de la minimisation sont donc l'énergie de distorsion élastique et l'énergie électrique.

Énergie libre de distorsion élastique

On construit l'énergie libre de distorsion élastique en considérant que $\nabla \vec{n} \ll 1/L$ et en utilisant des arguments de symétrie :

$$f = \frac{1}{2}k_1(\text{div}(\vec{n}))^2 + \frac{1}{2}k_2(\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2}k_3(\vec{n} \times \text{rot} \vec{n})^2 \quad (2.2)$$

Les 3 termes présents dans cette énergie libre correspondent respectivement à des déformations de type éventail, torsion et flexion qui sont associées respectivement aux coefficients élastiques : k_1, k_2, k_3 . Dans notre géométrie, seules les déformations de type éventail et de flexion sont impliquées.

Fluctuations gelées

Dans l'espace, on repère (voir figure 2.4 b) le directeur du cristal liquide \vec{n} par deux angles θ et ψ tels que : $n_x = \cos(\psi) \cos(\theta)$, $n_y = \sin(\psi) \cos(\theta)$ et $n_z = \sin(\theta)$. La symétrie entre ψ et $-\psi$ permet de poser $\langle \psi \rangle = 0$, (la valeur moyenne de ψ n'est pas affectée par la présence ou non du champ électrique parallèle à \vec{u}_z).

On obtient en explicitant les opérateurs vectoriels l'expression de l'énergie élastique par unité de volume suivante :

$$f_{\text{élastique}} = (k_1 + (k_3 - k_1) \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \quad (2.3)$$

que l'on peut réécrire

$$f_{\text{élastique}} = k_1(1 + \kappa \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \quad (2.4)$$

en ayant posé

$$\kappa = \frac{k_3 - k_1}{k_1} \quad (2.5)$$

qui caractérise l'anisotropie élastique du milieu.

Énergie libre électrique

Usuellement on trouve dans les manuels la mise en équation en champ magnétique⁶ qui est plus simple car le champ \vec{B} est constant dans le milieu, ce qui n'est pas le cas pour

6. Voir par exemple le livre de Pieranski et Oswald [36] ou l'article de Pieranski et al [41]

\vec{E} . En effet, dans le cas du champ électrique, on doit donc tenir compte de l'influence de ce dernier sur le milieu diélectrique et écrire la contribution électrique à l'énergie libre comme suit :

$$f_{elec} = -\vec{D} \cdot \vec{E} \quad (2.6)$$

où \vec{D} est le vecteur déplacement électrique.

Énergie libre totale [38]

L'énergie libre totale par unité de surface F_s (il faut intégrer sur une surface pour trouver l'énergie libre totale, ce qui introduit un facteur \mathcal{A} , ou alors au contraire diviser par l'épaisseur de la cellule L pour retrouver l'énergie libre par unité de volume) du cristal liquide s'écrit donc :

$$F_s = \frac{1}{2} \int_0^L \left\{ (k_1(1 + \kappa) \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \vec{D} \cdot \vec{E} \right\} dz \quad (2.7)$$

Le problème est invariant par translation dans le plan (x, y) , donc toutes les quantités ne dépendront que de z , c'est à dire que $\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)$ et $\vec{D}(x, y, z) = \vec{D}(z)$.

Comme le milieu ne contient pas de charges et n'est pas traversé par un champ magnétique, d'après les équations de Maxwell, on a les relations suivantes pour les champs D et E :

$$\text{div} \vec{D} = 0 \quad (2.8)$$

$$\text{rot} \vec{E} = \vec{0} \quad (2.9)$$

- L'équation (2.8) impose que la composante selon z de \vec{D} , D_z soit une constante qui ne dépend pas de z et pourra donc sortir de l'intégrale.
- L'équation (2.9) indique que \vec{E} peut être exprimée comme le gradient d'un certain potentiel. Pour les mêmes raisons de symétrie que précédemment, ce gradient ne peut dépendre que de z . Comme le seul champ électrique appliqué est selon \vec{u}_z , seule la composante selon z de \vec{E} , E_z , est non nulle.
- \vec{E} et \vec{D} sont donc colinéaires.

Or D_z dépend de la distribution spatiale de θ mais ne dépend pas explicitement de z . On peut donc sortir D_z de l'intégrale et intégrer \vec{E} sur l'épaisseur de la cellule L pour obtenir la différence de potentiel appliquée à la cellule U .

on peut donc réécrire l'équation (2.7) de la façon suivante

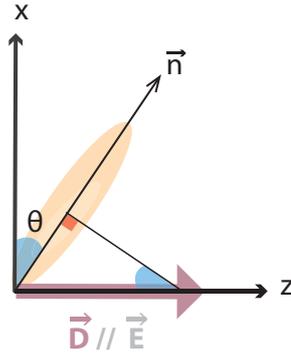
$$F_s = \frac{1}{2} \int_0^L \left\{ k_1(1 + \kappa \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right\} dz - \frac{1}{2} U \cdot D_z \quad (2.10)$$

Calcul de D_z

Il nous faut maintenant obtenir une expression explicite de D_z pour pouvoir poursuivre les calculs (c'est à dire pour pouvoir minimiser F_s)

Pour ce faire, on décompose $D_z \vec{u}_z$ sur la base de l'axe des molécules $\{\parallel, \perp\}$ dans laquelle sont définis ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} , les permittivités diélectriques relatives (c'est à dire sans unité) des molécules de cristal liquide.

$$D_z = D_{z,\parallel} \cos \theta + D_{z,\perp} \sin \theta \quad (2.11)$$


 FIGURE 2.6 – Projection de \vec{D} sur la base de l'axe des molécules

On exprime ensuite chacune des composantes de D_z en fonction de E_z ($\vec{D} = \epsilon_0 \bar{\epsilon} \vec{E}$), que l'on projette aussi dans la base $\{\parallel, \perp\}$; on a alors fait deux projections successives, ce qui explique le fait que les fonctions trigonométriques apparaissent alors au carré.

On obtient alors l'équation (2.12) :

$$D_z = \epsilon_0 E_z (\epsilon_{\parallel} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta) \quad (2.12)$$

Cette équation fait apparaître E_z , et l'astuce consiste donc à intégrer E_z pour obtenir U :

$$D_z \cdot \int_0^L \frac{1}{\epsilon_{\parallel} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta} dz = \int_0^L \epsilon_0 E_z = \epsilon_0 U \quad (2.13)$$

Ce que l'on peut réécrire

$$D_z = \frac{\epsilon_0 U}{\int_0^L \frac{1}{\epsilon_{\parallel} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta} dz} \quad (2.14)$$

On peut maintenant introduire une constante caractérisant l'anisotropie diélectrique, Y définie telle que :

$$Y = \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\perp}} \quad (2.15)$$

et réécrire l'équation (2.10)⁷ selon (2.16). On note que cette expression de l'énergie libre fait bien intervenir le carré de la tension appliquée aux bornes de la cellule.

$$F_s = \frac{k_1}{2} \int_0^L \left\{ (1 + \kappa \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right\} dz - \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} U^2}{\int_0^L \frac{1}{1 + Y \sin^2(\theta)} dz} \quad (2.16)$$

Cette expression de l'énergie libre fait intervenir deux intégrales sur z de fonctions de $\theta(z)$. Pour les calculer directement, il faut connaître la distribution spatiale de θ . Dans le paragraphe suivant, nous développerons deux approches permettant de contourner cette difficulté afin d'établir l'équation d'amplitude reliant le paramètre d'ordre θ_m au paramètre de contrôle ϵ .

7. dans notre cas, $\kappa = 0.36$ et $Y = 1.98$

2.2 Équation d'amplitude

Le but de ce paragraphe est d'obtenir une équation d'amplitude qui relie le carré du paramètre d'ordre θ_m^2 au paramètre de contrôle ε et de pouvoir ainsi tracer la figure 2.5. Pour cela, il faut minimiser F par rapport à ses variables naturelles : θ et $\theta' = \frac{d\theta}{dz}$.

Pour ce faire, on peut envisager 2 approches différentes :

1. **Approche numérique exacte** : Par quelques manipulations des équations, on fait porter l'intégration sur θ et non plus sur z , puis on fait apparaître explicitement θ_m . Cette approche astucieuse est celle menée par Deuling dans son article [38] (et que l'on retrouve par exemple dans le livre de Stewart [37]) et est la suite du calcul présenté ci-dessus. Cette méthode permet de calculer numériquement la dépendance spatiale de θ , l'équation d'amplitude entre θ_m et ε , ainsi que la relation entre le déphasage lié à la traversée de la cellule et l'angle au centre θ_m . Une généralisation de l'étude présentée ici dans le cas de notre cristal liquide aux différents cas limites de cristaux liquides, champ fort, champ faible, anisotropie diélectrique forte, anisotropie diélectrique faible peut être trouvée dans l'article de Self et al [66]
2. **Développement au seuil** : On peut aussi pré-supposer une dépendance spatiale de θ et dériver les calculs depuis l'équation (2.16). L'approximation que l'on va faire consiste à supposer que l'instabilité ne se développe que selon le premier mode de la cellule de cristal liquide, c'est à dire prendre $\theta = \theta_m \sin(\pi z/L)$, ce que nous nommons *l'approximation sinusoïdale*. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle permet de mener un développement de Taylor de l'expression (2.16) et d'obtenir une expression à la Landau de l'énergie libre qui nous conduira à établir une équation d'amplitude ainsi qu'une équation d'évolution. Ce développement n'aura de sens qu'au voisinage du seuil de l'instabilité ($\varepsilon \approx 0$)

2.2.1 Intégration numérique

Pour obtenir l'équation d'amplitude, il faut minimiser F_s avec les conditions aux limites $\theta(z=0) = \theta(z=L) = 0$ et $\theta(z=L/2) = \theta_m$. F_s est une fonctionnelle de $\{\theta, \frac{d\theta}{dz}\}$. Dans ce paragraphe, on notera $\theta' = \frac{d\theta}{dz}$.

On rappelle que le but des manipulations que nous allons faire est de transformer les intégrales sur z en des intégrales portant sur θ .

Nous allons commencer par dériver les 2 termes de l'équation (2.16) par rapport à θ et par rapport à θ' .

$$dF_s = \int_0^L \left\{ k_1 (\kappa \theta'^2 \cos \theta \sin \theta \delta\theta + (1 + \kappa \sin^2 \theta) \theta' \delta\theta') - \frac{\epsilon_0 U^2 \epsilon_{\perp}}{\left(\int_0^L \frac{1}{1+Y \sin^2 \theta} dz \right)^2} \frac{Y \sin \theta \cos \theta \delta\theta}{(1 + Y \sin^2 \theta)^2} \right\} dz \quad (2.17)$$

À partir de là, on travaille sur le deuxième terme de l'équation (2.17) en effectuant une intégration par parties (le terme de bord s'annule grâce aux conditions aux limites) pour faire apparaître $\delta\theta$ à la place de $\delta\theta'$. On exprime ensuite le fait que l'intégrale est nulle pour tout $\delta\theta$ si :

$$k_1 \left(\kappa \theta'^2 \cos \theta \sin \theta - \frac{d}{dz} [(1 + \kappa \sin^2 \theta) \theta'] \right) = \frac{\epsilon_0 U^2 / \epsilon_{\perp}}{\left(\int_0^L \frac{1}{1 + Y \sin^2 \theta} dz \right)^2} \frac{Y \sin \theta \cos \theta}{(1 + Y \sin^2 \theta)^2} \quad (2.18)$$

En développant la dérivée par rapport à z et en faisant revenir D_z pour simplifier la notation, on écrit :

$$k_1 \left(\kappa \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \cos \theta \sin \theta + (1 + \kappa \sin^2 \theta) \frac{d^2 \theta}{dz^2} \right) = - \frac{D_z^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\perp}} \frac{Y \sin \theta \cos \theta}{(1 + Y \sin^2 \theta)^2} \quad (2.19)$$

En multipliant l'équation (2.19) par $d\theta/dz$, puis en intégrant entre z et $L/2$ en tenant compte des conditions à $z = L/2$:

$$\frac{d\theta}{dz} = 0 \quad (2.20)$$

$$\theta(L/2) = \theta_m \quad (2.21)$$

on obtient :

$$\boxed{\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{Y D_z^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} k_1} \frac{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta}{(1 + \kappa \sin^2 \theta)(1 + Y \sin^2 \theta)(1 + Y \sin^2 \theta_m)}} \quad (2.22)$$

C'est de cette expression que l'on va partir dans les sous paragraphes suivants pour calculer U en fonction de θ_m , puis θ en fonction de z .

Relation entre U et θ_m^2 : diagramme d'amplitude

Pour obtenir la relation entre U et θ_m (dans les faits, on va obtenir $U(\theta_m)$ que l'on inversera pour obtenir $\theta_m(U)$ et tracer le diagramme de la transition de phase) on va exprimer D_z dans l'équation (2.22) dont on prend la racine à partir de l'équation (2.14) que l'on rappelle ci dessous :

$$U = \frac{D_z}{\epsilon_0 \epsilon_{\perp}} \int_0^L \frac{1}{1 + Y \sin^2 \theta} dz \quad (2.23)$$

L'idée est alors d'utiliser l'équation (2.22) pour effectuer un changement de variable dans l'intégrale de l'équation (2.23).

Comme $\theta(0) = \theta(L) = 0$ et que la distribution spatiale de θ est symétrique par rapport à $z = L/2$, on fait le changement de variable entre z et θ et l'on intègre de 0 à θ_m avec un facteur 2. On obtient alors l'équation (2.24) suivante en définissant U_c selon (2.25).

$$\frac{U}{U_c} = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 + Y \sin^2(\theta_m)} \int_0^{\theta_m} \sqrt{\frac{1 + \kappa \sin^2(\theta)}{(1 + Y \sin^2(\theta))(\sin^2(\theta_m) - \sin^2(\theta))}} d\theta \quad (2.24)$$

On pose le potentiel critique selon l'expression (2.25)

$$\boxed{U_c = \sqrt{\frac{\pi^2 k_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}}} \quad (2.25)$$

dans lequel on a défini :

$$\epsilon_a = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \quad (2.26)$$

On a pris par convention $+\theta_m$, mais on aurait tout aussi bien pu avoir $-\theta_m$.

On rappelle la définition du paramètre de contrôle, $\epsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2}$ et on trace sur la figure 2.7 le carré du paramètre d'ordre θ_m^2 en fonction du paramètre de contrôle ϵ .

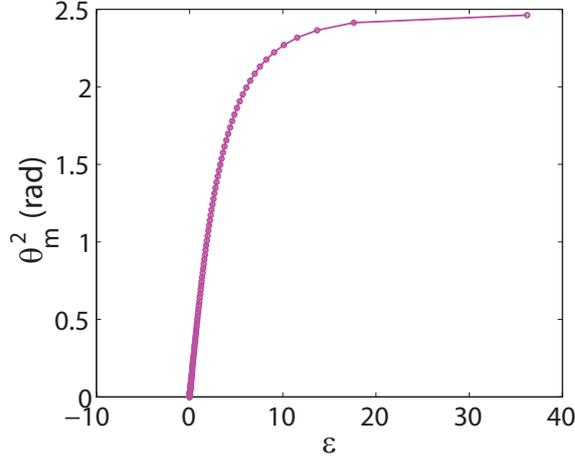


FIGURE 2.7 – Paramètre d'ordre θ_m^2 en fonction du paramètre de contrôle ϵ obtenu par intégration numérique de l'équation (2.24)

Calcul de D_z et dépendance spatiale de θ

Afin de calculer la dépendance spatiale de θ à partir de l'équation (2.22), il nous faut calculer D_z qui certes est une constante en fonction de z mais dont on ne connaît actuellement pas l'expression en fonction de U . Pour cela on va inverser l'équation (2.22), puis l'intégrer entre 0 et z d'une part, et entre $\theta = 0$ et $\theta(z)$ d'autre part, ce qui donne l'équation (2.27).

$$z = \int_0^z d\zeta = \frac{1}{D_z} \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} k_1 / Y} \sqrt{1 + Y \sin^2 \theta_m} \int_0^{\theta} \sqrt{\frac{(1 + \kappa \sin^2 \vartheta)(1 + Y \sin^2 \vartheta)}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \vartheta}} d\vartheta \quad (2.27)$$

Maintenant si on se place en $z = L/2$ on obtient l'équation (2.28) que l'on peut intégrer numériquement, pour chaque θ_m possible, entre 0 et $\pi/2$.

$$D_z = \frac{2}{L} \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} k_1 / Y} \sqrt{1 + Y \sin^2 \theta_m} \int_0^{\theta_m} \sqrt{\frac{(1 + \kappa \sin^2 \vartheta)(1 + Y \sin^2 \vartheta)}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \vartheta}} d\vartheta \quad (2.28)$$

Si maintenant on réinjecte l'équation (2.28) dans l'équation (2.27) on obtient la relation numérique entre z et θ suivante :

$$z = \frac{L}{2} \frac{\int_0^{\theta} \left\{ \frac{(1 + \kappa \sin^2(\vartheta))(1 + Y \sin^2(\vartheta))}{(\sin^2(\theta_m) - \sin^2(\vartheta))} d\vartheta \right\}^{1/2}}{\int_0^{\theta_m} \left\{ \frac{(1 + \kappa \sin^2(\vartheta))(1 + Y \sin^2(\vartheta))}{(\sin^2(\theta_m) - \sin^2(\vartheta))} d\vartheta \right\}^{1/2}} \quad (2.29)$$

Pour utiliser cette relation et obtenir $\theta(z)$ à un U fixé, il faut fixer θ_m puis calculer pour chaque valeur de θ comprise entre 0 et θ_m calculer la valeur de z correspondante.

On inverse ensuite la relation ainsi obtenue pour tracer θ en fonction de z pour différents θ_m comme on peut le voir sur la figure 2.8

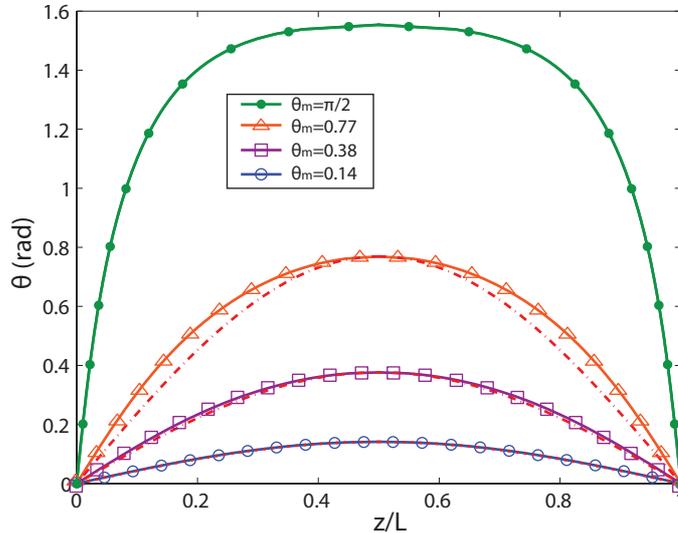


FIGURE 2.8 – Distribution spatiale de θ en fonction de z pour différents θ_m . Les lignes continues avec les symboles représentent la solution exacte d'après l'intégration numérique, et les lignes pointillées représentent le sinus de même amplitude maximale.

Approximation du premier harmonique

La solution $\theta(z)$, d'amplitude maximale θ_m , est en fait la superposition des différents modes de la cavité avec des amplitudes A_i différentes :

$$\theta(z) = A_1 \sin \pi z/L + A_3 \sin 3\pi z/L + \dots \quad (2.30)$$

et

$$\theta_m = \theta(z = 1/2L) \quad (2.31)$$

On peut quantifier la contribution des différents mode en fonction de ε en regardant l'évolution de l'amplitude du premier et du troisième mode (respectivement A_1 et A_3) rapportées à l'amplitude de la solution numérique. Aux petits angles, A_1 doit quasiment valoir θ_m et le rapport A_1/θ_m doit donc être centré autour de 1. À l'inverse, aux petites déformations, le troisième mode doit être quasi inexistant et donc A_3/θ_m doit partir de 0. On calcule l'amplitude de ces différents modes avec la formule (2.32) et on trace sur la figure 2.9 $A_1/\theta_m - 1$ et A_3/θ_m pour pouvoir comparer les 2 contributions sur une même échelle.

$$A_k = \frac{2}{L} \int_0^L \theta(z) \sin(k\pi z/L) dz \quad (2.32)$$

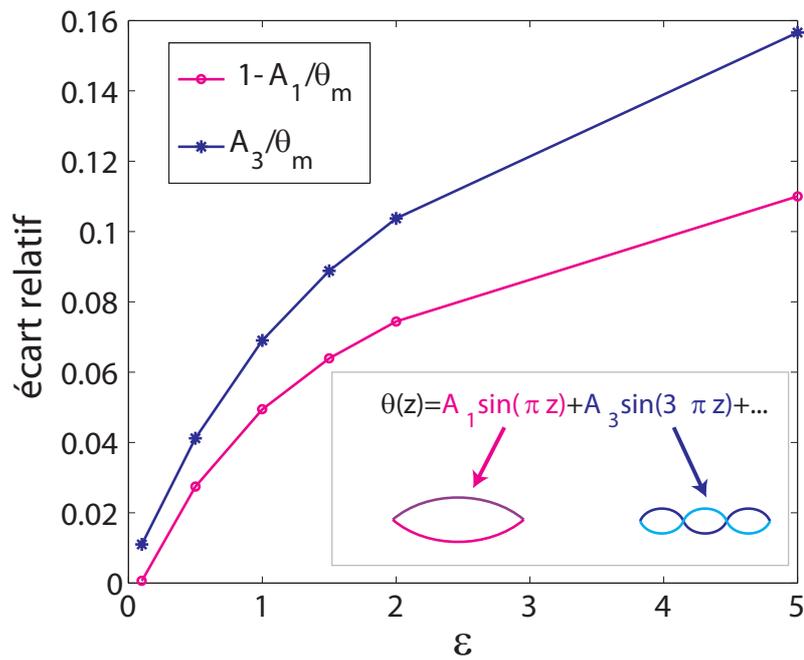


FIGURE 2.9 – Mesure de l'écart de la solution réelle $\theta(z)$ à l'approximation sinusoidale. Les ronds roses correspondent au rapport de l'amplitude du premier harmonique sur l'amplitude de la solution réelle auquel on a soustrait 1, car la déviation part de 1. Les étoiles bleues correspondent au rapport de l'amplitude du troisième harmonique sur l'amplitude de la solution réelle.

Au voisinage du seuil, on est tenté de décrire $\theta(z)$ uniquement selon le premier mode $A_1 \sin(\pi z/L)$. Pour des valeurs de ε jusque 1, la différence entre A_1 et θ_m est de moins de 5% et cela justifie l'approximation sinusoïdale qui consiste à écrire :

$$\theta = \theta_m \sin \frac{\pi z}{L} \quad (2.33)$$

2.2.2 Équation d'amplitude approchée

Pour pouvoir utiliser cette transition comme un modèle de transition de phase du second ordre, il nous faut écrire une énergie libre qui soit sans intégrales et qui, si possible, ne fasse intervenir que des puissances successives du paramètre d'ordre θ_m comme dans les modélisations à la Landau.

Pour cela, on va re-partir de l'équation (2.16) et supposer que l'on reste dans le cadre de l'approximation sinusoïdale $\theta \approx \theta_m \sin \frac{\pi z}{L}$. D'après les calculs du paragraphe précédent résumés dans la figure 2.9, l'erreur sur θ_m reste inférieure à 1% si $\varepsilon \leq 0.2$. Dans l'expérience, nous nous placerons la plupart du temps à $\varepsilon < 1$, ce qui justifie de poursuivre les développements dans ce cadre.

Développement de l'énergie libre par unité de surface (2.16) au voisinage du seuil de la transition

$$F_s = \frac{1}{2} \int_0^L k_1 \left\{ (1 + \kappa \sin^2(\theta)) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right\} dz - \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} U^2}{2 \int_0^L \frac{1}{(\gamma \sin^2(\theta) + 1)} dz} \quad (2.34)$$

Pour développer l'équation précédente, on utilise :

- l'approximation sinusoïdale : $\theta = \theta_m \sin(\frac{\pi z}{L})$
- la définition du paramètre de contrôle : $\varepsilon = (U^2 - U_c^2)/U_c^2$
- γ qui caractérise l'anisotropie diélectrique du milieu $\gamma = \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\perp}}$
- ϵ_a la différence des permittivités diélectriques $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$
- la définition du potentiel critique donnée au paragraphe précédent : $U_c^2 = (\pi^2 k_1)/(\epsilon_0 \epsilon_a)$

on développe alors l'énergie libre en série de θ_m et on obtient le développement⁸ de F_s suivant :

$$F_s = \frac{\pi^2 k_1}{2L} \left[-\frac{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} U^2}{\pi^2 k_1} - \frac{\theta_m^2}{2} \varepsilon + \frac{\theta_m^4}{8} (\kappa + 1 + \gamma) \right] \quad (2.35)$$

On retrouve bien une énergie libre de la forme de celles modélisant une transition de phase du second ordre à la Landau. Le terme en facteur de θ_m^2 s'annule bien au seuil de la transition. On voit bien que dans la limite du développement au voisinage du seuil de la transition de Fréedericksz on est bien en présence d'une transition similaire à une transition de phase du second ordre.

8. il faut faire attention à l'ordre jusqu'auquel on développe : ε est de l'ordre de θ_m^2 , dans notre cas, on développe à l'ordre 4 en θ_m , c'est à dire qu'on néglige les termes $\varepsilon \theta_m^4 = \mathcal{O}(\theta_m^6)$

Solution approchée et comparaison au modèle numérique

Pour étudier la validité de ce modèle, on commence par comparer la solution stationnaire ($\theta_m(\varepsilon)$) calculée numériquement à celle obtenue comme solution de l'énergie libre approchée (2.35), c'est à dire la solution de la dérivation de F_s par rapport à θ_m :

$$\theta_m^2 = \frac{2\varepsilon}{\kappa + 1 + \Upsilon} \quad (2.36)$$

On compare alors la solution ainsi obtenue et la solution de l'intégration numérique sur la figure 2.10.

On note que comme on a utilisé le développement sur le premier mode de l'instabilité, et que ce développement ne doit être valable que pour des valeurs de $\varepsilon < 0.2$, la solution approchée telle qu'on l'obtient ici, est valable jusqu'à $\varepsilon = 1$. Ce résultat permet sûrement de comprendre la confiance que l'on a accordé à ce développement de l'énergie libre pour rendre compte de la statique et de la dynamique au voisinage du seuil jusqu'à des valeurs de ε de l'ordre de 1.

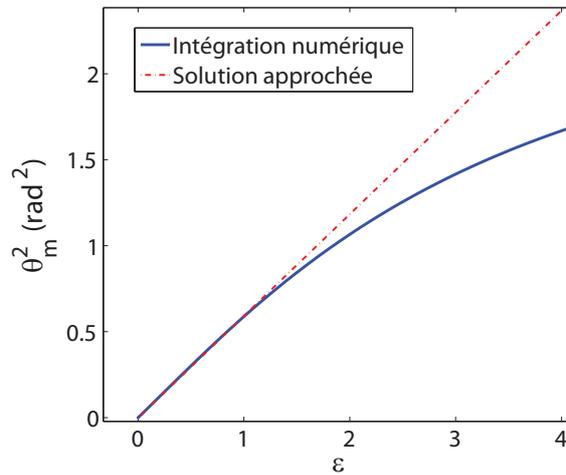


FIGURE 2.10 – Comparaison entre les résultats de l'intégration numérique et la solution analytique. En trait continu bleu : l'intégration numérique ; en rouge en pointillé : la solution analytique (2.36)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la mise en équation de la transition de Fréedericksz telle qu'elle est faite dans la littérature. Pour cela, nous avons d'abord écrit l'énergie libre exacte tenant compte de toutes les non linéarités du système mais ne tenant pas compte des effets de surface (tel qu'un ancrage faible ou un angle de pré-tilt non nul), des effets de re-circulation hydrodynamique dont la contribution est négligeable dans cette configuration (voir par exemple [42]), et nulle à l'équilibre, ni des effets flexo-électriques dont l'influence dans le 5CB est aussi négligeable.

Nous avons ensuite minimisé cette énergie sans faire d'approximations, puis nous avons effectué des changements de variable nous permettant d'intégrer numériquement la minimisation de l'énergie libre, toujours sans approximation. Cette opération nous a permis de vérifier qu'au voisinage du seuil de la transition de Fréedericksz la distribution spatiale de $\theta(z)$ était assez proche d'un sinus de même amplitude. Cependant, l'influence des non linéarités se fait très vite sentir, et dès $\varepsilon > 0.5$ on fait une erreur de l'ordre de 5% sur l'évaluation du profil.

Enfin, dans le cadre de l'approximation sinusoïdale que nous avons justifiée au voisinage du seuil, nous avons développé linéairement l'énergie libre afin d'obtenir une expression à la Landau, ne faisant intervenir qu'un polynôme de θ_m . Dans ce cadre, on montre que la solution approchée ainsi calculée colle à la solution exacte jusqu'à des valeurs de ε proche de 1, ce qui justifie la confiance accordée à cette expression de l'énergie libre dans la littérature.

Chapitre 3

Système expérimental et mesures statiques

Dans le chapitre précédent, nous avons montré les équations permettant de décrire la statique de la transition de Fréedericksz, et en particulier la relation entre le paramètre d'ordre θ_m et le paramètre de contrôle ε . Dans ce chapitre, nous allons décrire le système expérimental utilisé, de la cellule que nous avons construite à l'interféromètre à quadrature de phase que nous utilisons. Nous décrirons comment la mesure du déphasage subi par un faisceau laser traversant la cellule nous permet de remonter à la mesure du carré du paramètre d'ordre : θ_m^2 .

Nous montrerons ensuite le processus de caractérisation des cellules que nous aurons construites en comparant les résultats expérimentaux obtenus en statique aux intégrations numériques présentées dans le chapitre précédent.

3.1 Une cellule de cristal liquide

La construction d'une cellule de cristal liquide suppose quelques choix préalables comme la réalisation de l'ancrage, l'épaisseur et le montage de la cellule, choix que nous allons justifier dans cette partie. Le protocole détaillé de la réalisation d'une cellule de cristal liquide est fourni en annexe B.

3.1.1 Épaisseur de la cellule : entre 8 et 16 microns

Nous avons vu au chapitre précédent que la valeur du champ critique U_c ne dépendait pas de l'épaisseur de la cellule ce qui peut se comprendre en voyant que plus l'épaisseur est grande, plus la courbure du champ de nématique est faible et donc l'énergie de déformation élastique associée à un angle donné est faible, mais aussi plus le champ électrique dans la cellule est lui aussi faible (à une même tension U_c fixée). Le choix de l'épaisseur de la cellule n'a donc pas d'influence sur la valeur du champ critique qui est fixée par la nature du cristal liquide utilisé, autour de 700 mV_{RMS} dans notre cas.

Nous allons montrer au paragraphe (4.1.3) que le temps caractéristique du système, τ_0 , est relié à l'épaisseur L de la cellule par la relation $\tau_0 = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 k_1}$. Cela signifie que plus la cellule sera épaisse, plus les temps caractéristiques seront longs et plus on pourra voir ce qui correspond aux temps courts lors d'une relaxation au point critique. Cependant, si les temps de relaxation sont trop longs, alors le temps nécessaire pour faire des moyennes d'ensemble augmentera d'autant. Il faut donc trouver un compromis dans le temps de réponse qui déterminera l'épaisseur de la cellule à choisir.

De plus, les cellules épaisses ($L > 30 \mu\text{m}$) risquent d'être instables dans notre configuration (cellule mises à la verticale) car la gravité aura tendance à créer un gradient de pression qui peut déstabiliser les cellules.

Nous avons choisi de réaliser des cellules d'épaisseur comprise entre 8 et 16 micromètres. *A posteriori*, la construction de cellules encore plus fines, de $6 \mu\text{m}$ par exemple, seraient un meilleur compromis pour pouvoir augmenter le nombre de réalisations lorsque l'on effectue des moyennes d'ensemble car notre système d'acquisition est suffisamment rapide (on travaille sans souci à 20 kHz) pour observer la dynamique aux temps courts.

3.1.2 Ancrage planaire fort, angle de pré-tilt antiparallèle

On trouve dans les livres [61,62] une description appliquée des différentes techniques d'ancrage.

Énergie d'ancrage

Pour pouvoir négliger les termes de surface dans l'établissement de l'énergie libre, nous avons supposé avoir un ancrage fort, c'est à dire une énergie d'ancrage infinie. Si ça n'est pas le cas, on parle d'énergie d'ancrage faible ou finie, et lorsque l'on appliquera un champ électrique, les molécules aux bords de la cellule pourront légèrement basculer. L'énergie d'ancrage par unité de surface est en général décrite au travers de l'expression (3.1) introduite par Rapini et Papoular [67] dans laquelle w représente la force de l'énergie d'ancrage et \vec{n}_e est le directeur à la surface en l'absence de champ électrique.

$$f_s = -\frac{w}{2} (\vec{n} \cdot \vec{n}_e)^2 \quad (3.1)$$

On montre que la conséquence d'un ancrage faible sera de diminuer la valeur du champ critique [67–69]. Une étude théorique assez récente montre que le temps de réponse d'une cellule de cristal liquide peut être fortement influencé par une énergie d'ancrage faible [70].

En pratique, nous allons chercher à réaliser un ancrage suffisamment fort pour ne pas prendre en compte l'énergie d'ancrage finie dans les calculs, et nous reviendrons au besoin sur cette hypothèse lors de la réalisation des simulations numériques à la fin de cette partie.

Angle de pré-tilt

Lors de la réalisation d'un ancrage planaire, les molécules de cristal liquide ne sont en pratique jamais réellement parallèles à la surface d'ancrage, mais réalisent un léger angle avec cette dernière que l'on appelle angle de pré-tilt. Le montage de la cellule permet de réaliser deux types d'ancrage : un montage où les molécules des deux surfaces sont parallèles, et un montage où les molécules des 2 surfaces sont anti-parallèles comme on peut le voir illustré sur la figure 3.1.

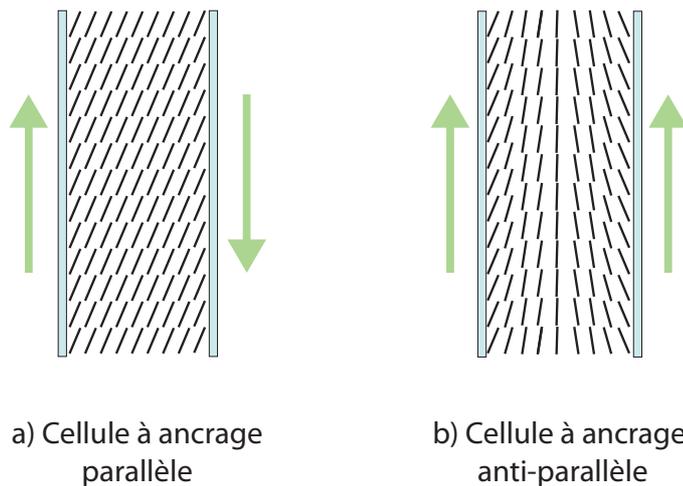


FIGURE 3.1 – Illustration des 2 montages de cellules possibles. Les flèches en vert désignent la direction du frottage.

Une étude présentant l'influence de cet angle de prétilt sur le diagramme d'équilibre de la transition de phase peut être trouvée dans le livre de Stewart [37] au chapitre 3 ainsi que dans [71].

On montre alors que dans le cas du montage à angle de pré-tilt parallèle, le tilt qui se propage en volume lève une symétrie du problème comme le ferait un petit champ h résiduel dans le modèle d'Ising. Cela a pour effet de décaler le seuil de la transition de Fréedericksz vers des plus basses valeurs de la tension ainsi que rendre la bifurcation imparfaite (arrondissement au seuil).

Le choix d'une cellule à angle de pré-tilt anti parallèle s'impose donc pour étudier le voisinage du seuil de la transition de Fréedericksz.

Notre choix expérimental

Pour réaliser l'ancrage planaire, nous avons le choix entre réaliser une couche mince de polyimide (PI) ou d'alcool polyvinylique (PVA). L'énergie d'ancrage du PI avec le 5CB est plus forte que celle du PVA, mais son angle de pré-tilt est lui aussi plus fort.

Lors de la réalisation des cellules, le mouillage du PVA était meilleur que celui du PI qui nous imposait de décaper les lames de verres au mélange sulfo-chromique ; les dépôts réalisés étant souvent de moins bonne qualité que ceux réalisés avec le PVA. Nous avons donc choisi de déposer une couche mince de PVA que nous avons ensuite broyée¹ à l'aide d'un tissu (voir annexe (B)). Cette technique permet d'obtenir :

- Une énergie d'ancrage $w = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{J/m}^2$ [65].
- Un angle de pré-tilt d'environ 1° [64].

3.1.3 Tension aux bornes de la cellule, modulation

Pour ne pas avoir de mouvements collectifs dus par exemples aux composés ioniques, on applique aux bornes de la cellule de cristal liquide une tension modulée à relativement haute fréquence (8kHz dans notre cas). En l'absence de polarisation due aux effets flexoélectriques [35], l'application d'une tension AC d'une valeur U_0 en RMS est équivalente dans les équations à écrire une seule tension DC de valeur U_0 .

3.2 Mesure du déphasage

Dans ce paragraphe, nous allons relier le déphasage théorique subi par un faisceau lumineux traversant la cellule à la valeur du carré du paramètre d'ordre, θ_m^2 .

3.2.1 Relation entre le déphasage et le paramètre d'ordre

Développement au seuil de la relation entre ϕ et θ_m^2

Lorsqu'un faisceau lumineux polarisé traverse la cellule de cristal liquide précédemment constituée, il subit un déphasage ϕ dépendant de l'anisotropie diélectrique du cristal liquide (les indices optiques ordinaires et extraordinaires, respectivement n_o et n_e , sont différents²). En effet, dans un milieu optiquement anisotrope, la polarisation incidente se décompose en deux polarisations orthogonales (appelées ordinaires et extraordinaires) qui se propagent à des vitesses différentes dans le milieu. En sortie de cellule, les deux polarisations se recombinent, mais l'une a pris un retard sur l'autre. Ce retard est le déphasage ϕ .

Lorsque l'on applique un champ électrique, les molécules de cristal liquide s'orientent le long du champ. Dans notre configuration, l'indice ordinaire reste inchangé alors que l'indice vu par la polarisation extraordinaire change d'autant plus que les molécules ont basculé. Le déphasage total lié à la traversée de la cellule sera donc une fonction liée à l'intégrale de $\theta(z)$ le long de la traversée de la cellule.

1. On parle alors de *rubbing*
 2. $n_o = 1.5309$ et $n_e = 1.7063$

Expression du déphasage relié à la traversée simple du faisceau lumineux au travers de la cellule

Tout d'abord on calcule la différence de chemin optique d entre les deux polarisations :

$$d = \int_0^L (n_o - n(z)) dz \quad (3.2)$$

où $n(z)$ est donné par la relation suivante [37] :

$$n(z) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta}} \quad (3.3)$$

Quand le champ électrique imposé est nul, $\theta \cong 0$, $n(z) \equiv n_e$ et la différence de chemin optique entre les 2 polarisations est maximale. Quand le champ électrique est maximal, $n(z) = n_o$ et l'onde voit un milieu isotrope, la différence de chemin optique entre polarisations ordinaire et extraordinaire est donc nulle. On réécrit la différence de chemin optique (3.2) en définissant l'anisotropie optique³

$$\nu = (n_e^2 - n_o^2) / n_o^2 \quad (3.4)$$

et on obtient :

$$d = Ln_o \left(1 - \frac{n_e}{n_o L} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{1 + \nu \sin^2 \theta}} dz \right) \quad (3.5)$$

Le déphasage δ entre la polarisation ordinaire et la polarisation extraordinaire en sortie de cellule est alors donné par (3.6) où λ représente la longueur d'onde du faisceau incident :

$$\delta = \frac{2\pi Ln_o}{\lambda} \left(1 - \frac{n_e}{n_o L} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{1 + \nu \sin^2 \theta}} dz \right) \quad (3.6)$$

On remarque qu'ainsi défini, $\delta(U = 0) = \frac{2\pi Ln_o}{\lambda} \left(1 - \frac{n_e}{n_o} \right) < 0$ et $\delta(U = \infty) = 0$. Dans la suite on s'intéressera donc plutôt à ϕ défini comme

$$\boxed{\phi = \delta - \delta(0) = \phi_0 \left(1 - \frac{1}{L} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{1 + \nu \sin^2 \theta}} dz \right)} \quad (3.7)$$

avec

$$\phi_0 = \frac{2\pi Ln_e}{\lambda}; \quad (3.8)$$

On voit que le déphasage ϕ ainsi défini vaut 0 quant $U = 0$ (dans ce cas, $\theta = \sin \theta = 0$), tandis que quand $U \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow \pi/2$ dans toute la cellule (à l'exception d'une petite épaisseur au bord de la cellule qui est négligeable) et alors $\phi \rightarrow \phi_0$.

Dans l'expression (3.7) intervient une intégrale sur $\theta(z)$. On peut comme au chapitre précédent utiliser 2 approches :

1. Développer l'intégrale au voisinage du seuil en supposant une distribution sinusoïdale pour θ
2. Effectuer un changement de variable dans l'intégrale pour obtenir une intégrale calculable numériquement reliant ϕ à θ_m .

3. dans notre cas $\nu = 0.246$

Expression de ϕ au voisinage du seuil

Au voisinage du seuil, dans le cadre de l'approximation sinusoïdale on suppose $\theta = \theta_m \sin(\frac{\pi z}{L})$ et on développe l'intégrand de l'équation (3.7) à l'ordre 2 en θ_m , puis on intègre entre 0 et z . Ce développement est théoriquement valable pour $\theta_m^2 < 0.1$. On obtient l'équation (3.9) dans laquelle on voit bien que le déphasage ϕ est proportionnel en première approximation à la valeur du paramètre d'ordre au carré, ν représente l'anisotropie diélectrique (définie à l'équation (3.4)).

$$\phi = \frac{\phi_0 \nu}{4} \theta_m^2 \quad (3.9)$$

Cette expression montre qu'au premier ordre, la mesure du déphasage est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre, ce qui justifie bien de procéder à une mesure optique pour étudier la transition de phase de Fréedericksz.

Le fait que θ_m intervienne au carré est très important, car cela signifie qu'expérimentalement on n'a accès qu'à une variable quadratique. Cela aura un effet non négligeable en particulier lors de l'étude des fluctuations de ϕ et leur comparaison à celle de θ comme nous le verrons dans la partie II.

Relation exacte entre ϕ et θ_m^2

Comme l'a montré Deuling [38], on peut établir une relation directement entre le déphasage subi lors de la traversée de la cellule (ϕ) et la valeur maximale du paramètre d'ordre θ dans la cellule (θ_m) par le biais d'une intégrale que l'on redonne⁴ ici :

$$\phi = \frac{\int_0^{\theta_m} \sqrt{\frac{(1+\kappa \sin^2 \theta)(1+\gamma \sin^2 \theta)}{(1+\nu \sin^2 \theta)(\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta)}} d\theta}{\int_0^{\theta_m} \sqrt{\frac{(1+\kappa \sin^2 \theta)(1+\gamma \sin^2 \theta)}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta}} d\theta} \quad (3.10)$$

Dans ces deux intégrales, tous les paramètres sont donc connus sauf θ_m . En intégrant numériquement, on obtient une relation entre ϕ et θ_m que l'on trace sur la figure 3.2 (points bleus). On retrouve bien au début de la courbe une relation de proportionnalité entre ϕ et θ_m^2 .

Comparaison entre l'intégration numérique et le développement au seuil

Pour mesurer la validité du développement écrit à l'équation (3.9) on trace la figure 3.2 sur laquelle on compare la dépendance de ϕ en fonction de θ_m^2 obtenue à partir du développement au seuil (ligne pointillée rouge) au résultat de l'intégration numérique (ligne continue avec les points)

On voit alors que l'utilisation de la formule approchée est justifiée jusqu'à $\theta_m^2 = 0.3$, ce qui est supérieur à ce que l'on aurait pu attendre du développement au seuil qui était écrit pour $\theta_m < 0.1$, mais qui est trop peu dans les expériences que nous allons réaliser (nous allons faire varier ε entre -1 et 1, ce qui correspond à des valeurs de θ_m^2 comprises entre 0 et 0.5).

Dans nos mesures, nous transformerons ϕ en θ_m^2 en utilisant un fit polynomial du résultat obtenu par intégration numérique, fit correspondant aux cercles roses sur la figure

4. κ , anisotropie élastique a été défini à l'équation (2.5) et ν , anisotropie optique a été définie à l'équation (3.4)

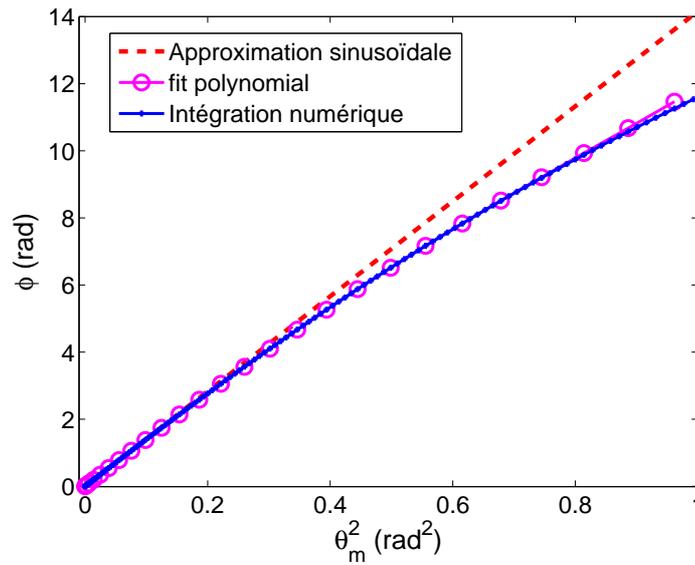


FIGURE 3.2 – Validité de l’expression (3.9) de ϕ en fonction de θ_m^2 , dans cet exemple la longueur de la cellule est $L = 13.6 \mu\text{m}$

3.2. Lorsque $\phi > 0$, nous pouvons accéder à θ_m en prenant la racine de θ_m^2 obtenu par le fit polynômial.

3.2.2 Interféromètre différentiel à quadrature de phase

Nous mesurons le déphasage à l’aide d’un interféromètre différentiel à quadrature de phase très précis réalisé lors de la thèse de L. Bellon [72, 73]. La figure 3.3 illustre le montage optique utilisé.

Principe

Un laser envoie un faisceau lumineux polarisé à 45° des lignes neutres de la lame de cristal liquide. Lors du passage dans la cellule, le faisceau se divise selon les polarisations x et y qui voyagent à des vitesses différentes dans la cellule. Lors du retour, les 2 polarisations émergent dans la même direction, mais l’une a pris du retard sur l’autre, elles sont donc déphasées de 2ϕ . Aucune interférence n’est alors observable car les polarisations x et y sont orthogonales.

Premier capteur de l’interféromètre : Le faisceau lumineux constitué des 2 polarisations orthogonales déphasées est alors envoyé sur un prisme de Wollaston qui projette les 2 polarisations initiales x et y en créant 2 faisceaux émergents, l’un polarisé suivant $x + y$, l’autre suivant $x - y$. Cette projection permet de faire interférer les 2 polarisations initiales. L’intensité de chacun des 2 faisceaux ainsi formé est mesuré à l’aide d’une photodiode (il y a donc deux photodiodes P+ et P-). Les intensités mesurées sur les deux photodiodes s’écrivent :

$$I_+ = I_0(1 + \cos 2\phi)$$

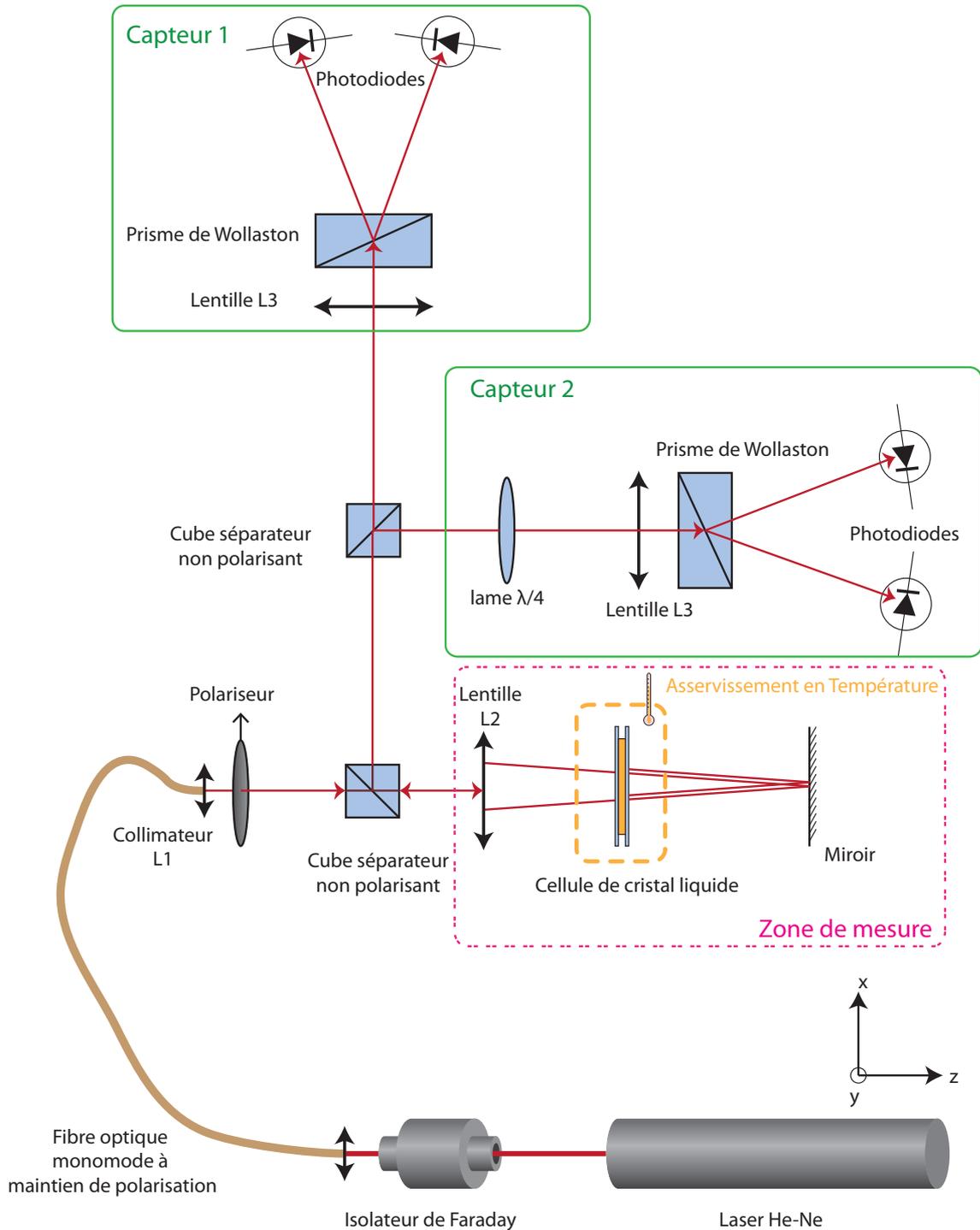


FIGURE 3.3 – Ce schéma détaille le fonctionnement de l’interféromètre différentiel que nous avons utilisé. Le faisceau laser, stabilisé en fréquence, est polarisé à 45° de l’axe de broyage du cristal liquide en sortie de la fibre optique. Lors du double passage dans la lame de cristal liquide, les deux polarisations x et y sont décomposées, elles se déphasent de 2ϕ , puis sont recombinaées. L’analyse de cette lumière est faite par un prisme de Wollaston orienté lui aussi à 45° des lignes neutres de la lame. À la surface du cristal liquide, le faisceau laser a une aire effective de l’ordre de $3.5 \cdot 10^{-7} \text{m}^2$

$$I_- = I_0(1 - \cos 2\phi)$$

Avec une électronique analogique et un système d'acquisition adaptés, on peut mesurer le contraste C_i entre les 2 signaux issus des photodiodes :

$$C_1 = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \cos 2\phi$$

Second capteur de l'interféromètre : Pour avoir la même sensibilité quel que soit le déphasage, il nous faut aussi connaître le sinus du déphasage. Pour cela, dans le second capteur de l'interféromètre on intercale une lame $\lambda/4$ qui rajoute un déphasage de $-\pi/2$. Le capteur est ensuite identique au premier. On mesure alors un contraste C_2 tel que :

$$C_2 = \cos(2\phi - \pi/2) = \sin 2\phi \quad (3.11)$$

Extraction du déphasage ϕ : On mesure ainsi le sinus et le cosinus du déphasage que l'on souhaite mesurer. Si l'on trace à l'oscilloscope le contraste C_1 en fonction du contraste C_2 et que l'on fait varier le déphasage ϕ (en faisant par exemple varier la tension aux bornes de la cellule), on voit le spot lumineux se déplacer sur un cercle quasi parfait au cours de l'évolution temporelle. On a représenté cette évolution sur la figure 3.4.

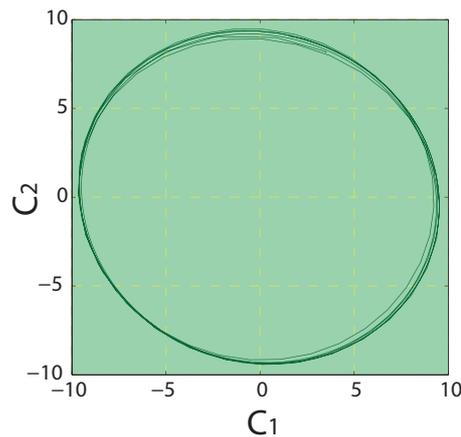


FIGURE 3.4 – Évolution du spot lumineux sur l'écran de l'oscilloscope. C_1 et C_2 sont les contrastes mesurés expérimentalement lorsque l'on a coupé le champ à partir d'une valeur assez élevée de ε

On remonte alors au déphasage dans matlab d'une façon extrêmement simple en construisant un nombre complexe : $z = C_1 + jC_2$ dont l'angle dans le plan complexe est donné par la fonction `angle` de matlab et correspond à deux fois le déphasage que l'on souhaite mesurer (2ϕ) à cause du double passage dans la cellule.

Bruit de fond de l'interféromètre

Une mesure du bruit de fond de l'interféromètre permet de voir quelles seront les mesures envisageable. En pratique, on acquiert un signal stationnaire sur une très longue durée (de l'ordre de une heure d'acquisition pour un temps caractéristique de l'ordre de la seconde) afin de pouvoir calculer le spectre en estimant correctement les bruits à basse fréquence. Nous avons effectué une première mesure dans laquelle le déphasage est

toujours nul (sans cellule de cristal liquide, les 2 faisceaux qui interfèrent ont exactement les mêmes trajets optiques comme on peut le voir sur la figure 3.5 b)). Dans les mesures suivantes, nous avons intercalé en sortie de l'interféromètre, à la place de la cellule de cristal liquide, une calcite (élément fortement biréfringent) dont le rôle est de séparer les 2 polarisations qui suivront donc un chemin différent dans l'air distant dans notre cas de 4 mm, comme on peut le voir sur la figure 3.5 c). Les 2 positions différentes de la calcite permettent de tester un décalage des 2 faisceaux selon u_x ou selon u_y . On peut voir ces mesures sur la figure 3.5 a).

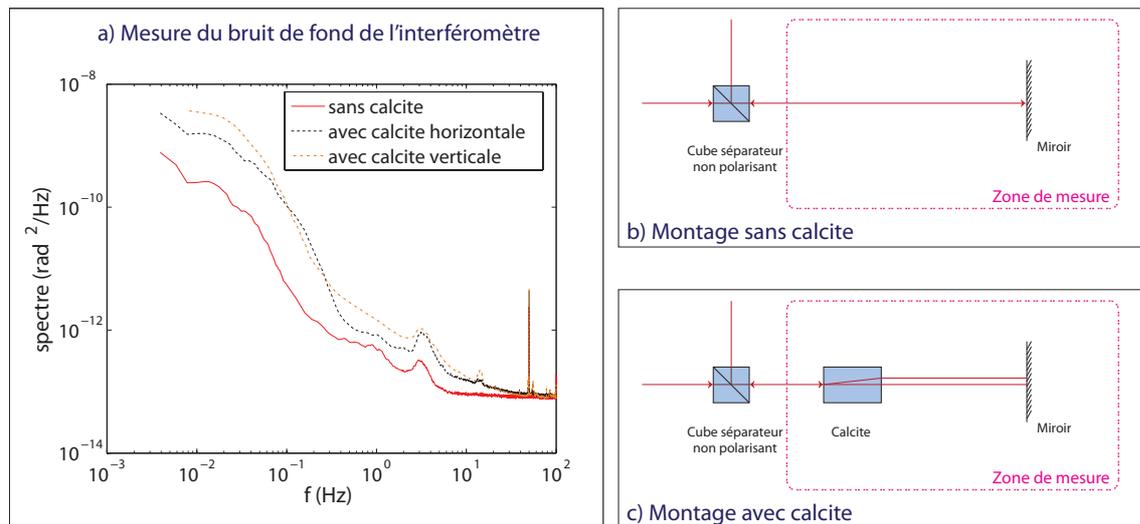


FIGURE 3.5 – a) mesure du bruit de fond de l'interféromètre mesuré avec un déphasage constant. Sans calcite (trait plein) puis avec calcite horizontale (trait pointillé) et enfin avec calcite verticale (dash-dot); b) Illustration du montage sans calcite; c) illustration du montage avec calcite. Les 2 faisceaux lumineux sont alors séparés de 4 mm sur le miroir

La densité spectrale de puissance S_ϕ est de l'ordre de $10^{-13} \text{ rad}^2/\text{Hz}$ à 100 Hz. Dans notre cas, le bruit de l'interféromètre est très nettement inférieur aux signaux que nous voulons mesurer. Par exemple, lors d'une acquisition stationnaire de cinq minutes, la variance mesurée est $\text{var}(\phi) \approx 10^{-6} \text{ rad}^2$.

3.3 Diagramme de transition de phase

Mesure expérimentales

Expérimentalement, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, nous avons directement accès à 2ϕ , où ϕ est le déphasage subi par le faisceau laser lors d'une traversée simple de la cellule.

Nous allons montrer dans les chapitres suivants que le temps de réponse du système dépend du paramètre de contrôle ε qui est relié à U^2 , le système est en fait de plus en plus lent au fur et à mesure qu'il s'approche du point critique. Afin de mesurer le diagramme ϕ en fonction de U , on fait varier U puis on lance une acquisition d'environ 5 minutes au voisinage du point critique, qui peut être moins longue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce point, et on coupe le champ électrique une dizaine de secondes avant la fin de l'acquisition afin d'avoir une référence dans la mesure du déphasage. Ensuite

on trace l'évolution de ϕ en fonction du temps, et on moyenne la valeur de ϕ sur un intervalle de temps de l'ordre de 10 secondes où le déphasage n'évolue plus en moyenne (le système a relaxé à sa valeur d'équilibre à la valeur de U fixée). On n'automatise pas cette procédure à cause de la variation des temps de réponse. Si l'on faisait une mesure par palier de 30 secondes par exemple, on observerait alors une hystérésis qui ne serait qu'un artefact lié à la mesure.

Ajustement à l'intégration numérique

Dans ce paragraphe, nous allons confronter la mesure expérimentale du diagramme de transition de phase, c'est à dire ϕ , le déphasage optique induit par la traversée de la cellule mesuré à l'interféromètre, en fonction de ε à l'intégration numérique que l'on peut faire à partir des calculs de Deuling que nous avons développés précédemment. L'intégration numérique se fait avec deux paramètres ajustables : l'épaisseur de la cellule L et le champ critique U_c . L'épaisseur de la cellule n'est pas précisément connue car même si l'on connaît l'épaisseur des espaceurs ('spacers') que l'on a utilisés pour construire la cellule, on ne sait pas quelle est l'épaisseur finale après avoir collé la cellule. Le choix des valeurs de L et de U_c se fait en deux temps :

1. Estimation de L : lorsque $\varepsilon < 0$, les molécules n'ont pas basculé, et le faisceau lumineux voit un milieu biréfringent uniaxe d'indices optiques n_o et n_e bien tabulés. Aux fortes tensions, c'est à dire pour ε très grand, toutes les molécules de cristal liquide ont basculé, l'influence de l'ancrage est négligeable, et le faisceau lumineux voit un milieu isotrope d'indice optique n_o . À partir de la valeur à saturation du diagramme mesuré expérimentalement, on détermine l'épaisseur L de la cellule. Dans le cas présenté on mesure :

$$L=13.6 \mu\text{m}$$

Cette épaisseur de cellule est cohérente avec les écarteurs (spacers) de 12 microns utilisés lors de la construction de la cellule.

2. Il reste ensuite à ajuster la valeur du champ critique U_c telle que la bifurcation se produise au même moment que dans l'expérience. Pour cela on calcule l'écart entre la courbe mesurée expérimentalement et celle obtenue par l'intégration numérique en rééchantillonnant sur une même grille ces deux courbes et en calculant le nombre s (où $\langle \cdot \rangle$ représente une moyenne d'ensemble) que l'on trace sur la figure 3.6 :

$$s = \left\langle \left((\phi_{int}^2 - \phi_{exp}^2)^2 \right) \right\rangle \quad (3.12)$$

Avec cette méthode on trouve pour le champ critique :

$$U_c = 0.7040 \pm 0.0005 V_{rms}$$

Si l'on prend les valeurs de la constante élastique k_1 ainsi que l'anisotropie diélectrique ϵ_a dans la littérature (avec le même écart à la température de transition nématique-isotrope), alors on trouve une valeur de U_c différente de celle mesurée par cette méthode ($U_c(\text{littérature}) = 0.710 \pm 0.001 V_{rms}$). Nous montrerons au chapitre 6 comment l'ancrage en arrondissant la transition nous conduit à mesurer par cette méthode une sous estimation du seuil de la transition de Fréedericksz.

On peut voir le résultat de l'intégration numérique avec $U_c = 0.704 V_{rms}$ sur la figure 3.7. Sur la figure de gauche, on a représenté les données expérimentales ainsi que l'intégration numérique.

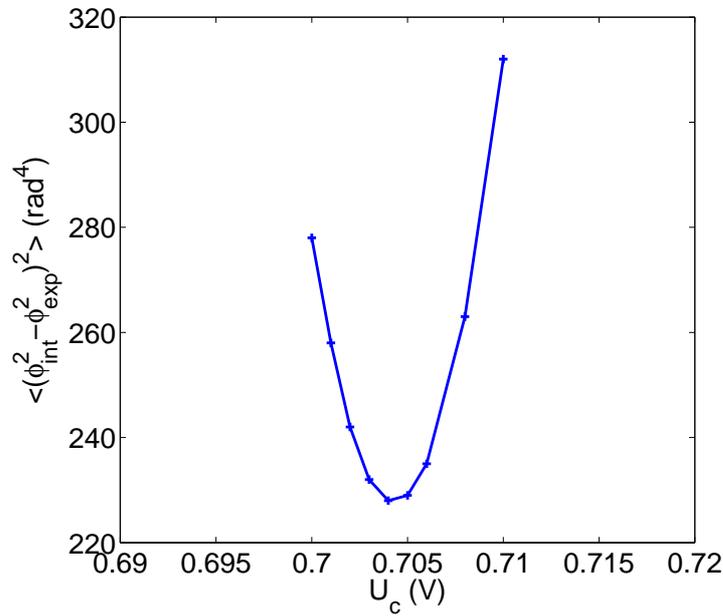


FIGURE 3.6 – s en fonction de U_c

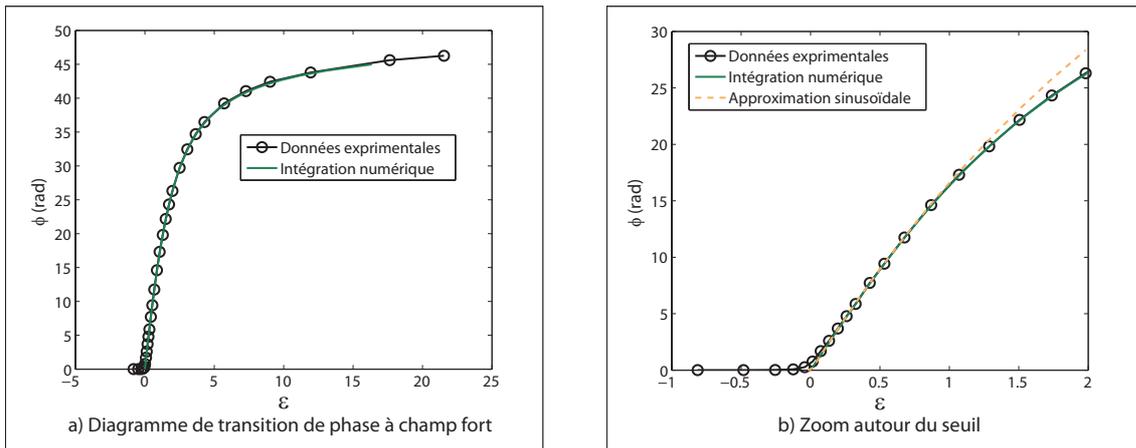


FIGURE 3.7 – *Mesure expérimentale du diagramme de transition de phase comparée à l'intégration numérique et à l'approximation sinusoïdale écrite au premier chapitre.*

Sur la figure de droite qui est un zoom au voisinage du seuil, on a aussi porté (courbe en tirets orange) la courbe obtenue par les calculs effectués au voisinage du seuil (approximation sinusoïdale cf équation (2.36)).

On note que bien que ce développement au seuil qui ne devrait être valable que pour de petites valeurs de ε est remarquablement robuste et décrit bien la réalité expérimentale jusqu'à des valeurs de ε proches de 1. Cela explique sûrement pourquoi le développement au voisinage du seuil a souvent été considéré par le passé comme un bon développement pour étudier la dynamique du système même à droite du point critique.

Au voisinage du seuil, on observe expérimentalement un arrondissement de la courbe du diagramme de transition de phase par rapport à ce que prédit la théorie. Cet arrondissement est en fait dû à l'ancrage qui n'est pas à angle de pré-tilt nul comme l'explique Stewart [37]; le choix d'une cellule à ancrage anti-parallèle limite ce phénomène mais ne permet pas de le supprimer totalement. Cependant on tire avantage expérimentalement de cet arrondissement car ainsi le déphasage ϕ n'est en moyenne jamais nul au voisinage du seuil, ce qui est donc aussi le cas de θ_m^2 et de ses fluctuations, et l'on peut alors prendre la racine carrée de la mesure de θ_m^2 afin d'obtenir une mesure de θ_m , ce qui nous sera particulièrement utile par la suite.

Conclusion

- Dans ce chapitre, nous avons présenté l'interféromètre à quadrature de phase qui nous permet de mesurer le déphasage ϕ et ses fluctuations avec un très bon rapport signal sur bruit. Il faut souligner l'apport d'une telle méthode sur les méthodes optiques utilisées par le passé entre polariseurs et analyseurs croisés. En effet l'expérimentateur n'avait auparavant accès qu'au sinus du déphasage ϕ et la sensibilité aux fluctuations de son système de mesure dépendait de la valeur moyenne de ϕ . Nous pourrions donc étudier la dynamique du système avec une même sensibilité tout au long de l'évolution.
- Nous avons alors montré que nous pouvons accéder à la mesure exacte de θ_m^2 à partir de la mesure du déphasage ϕ en utilisant un fit polynomial de la relation exacte entre θ_m^2 et ϕ obtenue numériquement.
- De plus, le fait d'avoir accès directement à ϕ , et donc à θ_m^2 nous permet de remonter à θ_m en prenant la racine de θ_m^2 . Lors de l'étude des fluctuations au chapitre 6, nous verrons l'importance cruciale de pouvoir faire cette mesure pour l'étude de la statistique du système.
- Nous avons vu que l'ancrage réel imposait un arrondi du diagramme de transition de phase au voisinage du seuil de la transition, ce qui est en fait similaire à l'effet d'un champ h résiduel dans le cas du modèle d'Ising. Dans le cadre de la théorie des transitions de phase, il sera donc normal d'observer une divergence finie de toutes les grandeurs qui devraient normalement diverger au seuil : longueur de corrélation et temps de réponse en particulier.

Chapitre 4

Étude dynamique - temps de réponse

Maintenant que nous avons décrit l'état d'équilibre de notre système en fonction du paramètre de contrôle ε , un premier pas vers une description dynamique du système consiste à regarder l'évolution du temps de réponse du système dans le cadre de la réponse linéaire, et en particulier nous nous intéresserons à l'évolution des temps de réponse en fonction du paramètre de contrôle ε à droite du point critique ($\varepsilon > 0$).

Dans une première partie, nous écrirons les équations permettant de décrire la dynamique du système à partir de l'équilibre des couples mis en jeu. Ces couples sont dérivés de l'énergie libre approchée (2.35) que nous avons écrite au chapitre 2 et que nous rappelons ci dessous :

$$F_s = \frac{\pi^2 k_1}{2L} \left[-\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} U^2}{\pi^2 k_1} - \frac{\theta_m^2}{2} \varepsilon + \frac{\theta_m^4}{8} (\kappa + 1 + Y) \right] \quad (4.1)$$

Nous écrirons alors le cas particulier dans lequel nous considèrerons uniquement les évolutions dans le cadre de la réponse linéaire de θ_m (θ_m suffisamment petit).

Dans une seconde partie de ce chapitre, nous rappellerons et reproduirons les résultats présents dans la littérature concernant l'étude de la décroissance à champ nul de l'instabilité ou la croissance à partir du champ nul de l'instabilité de Fréedericksz.

Dans une troisième partie, nous étendrons cette étude à droite du point critique ($\varepsilon_f > 0$) en étudiant les fluctuations et la réponse linéaire au dessus du seuil.

Enfin, nous comparerons nos résultats à ceux d'une simulation numérique que nous avons implémentée.

Notations : lors des différentes expériences :

- nous écrivons ε_0 si nous effectuons une mesure stationnaire ou une modulation autour d'une certaine valeur de ε
- et nous écrivons ε_i et ε_f si nous nous intéressons à une variation instantanée (marche) de ε . (ε_i correspond à la valeur initiale du paramètre de contrôle, et ε_f à la valeur finale)

4.1 Dynamique du système

Afin de poursuivre l'étude du système en dynamique, il faut établir une équation d'évolution du système, ce que l'on va faire en écrivant l'équilibre des différents couples agissant sur le directeur du cristal liquide (on parle de couples car la variable qui varie est un angle et non une position) et en négligeant les termes inertiels. Dans cette partie, on néglige totalement les effets de recirculations hydrodynamiques type backflow. Ceci se justifie dans notre configuration comme on l'a déjà discuté si l'on reste à de petites valeurs du champ électrique [42], ce qui correspond de toutes façons au cadre de validité du développement de l'énergie libre que nous allons utiliser. Dans la dynamique du système, la prise en compte des phénomènes de recirculations hydrodynamiques aura pour conséquence une diminution des temps caractéristiques [42].

Lien entre l'énergie libre et les couples agissant sur le système [36]

Pour un système thermodynamique quelconque décrit par une énergie libre F , on a par définition de l'énergie libre $F = \mathcal{U} - TS$ où \mathcal{U} représente l'énergie du système isolé, T la température et S l'entropie. Si l'on regarde une transformation infinitésimale réversible de F on a alors $\delta F = \delta \mathcal{U} - T \delta S - S \delta T = W - S \delta T$. Si en plus on travaille à température constante, alors on a

$$\delta F = W \quad (4.2)$$

où W représente le travail des forces extérieures. Dans le cas de notre système tel qu'il est décrit par l'énergie libre (2.35), la variable conjuguée des couples est l'angle θ_m , et W représente donc le travail exercé par le couple externe pour faire basculer le directeur du nématique d'un angle $\delta\theta$.

L'expression de l'énergie libre (2.35) est une expression par unité de surface, en la multipliant par une aire \mathcal{A} , on obtient l'énergie libre du volume \mathcal{V} .

L'énergie libre (2.35) est une fonction de la seule variable θ_m , et la minimisation de $F = \mathcal{A} \cdot F_s$ se fera par rapport à la seule variable θ_m comme l'illustre l'expression (4.3).

$$\delta F = \int_{\mathcal{V}} \frac{\delta f}{\delta \theta_m} \delta \theta_m \delta v = \int_{\mathcal{V}} \Gamma_{f,v} \delta \theta_m \delta v \quad (4.3)$$

4.1.1 Couples volumiques élastique et électrique

On rappelle l'expression de l'énergie libre obtenue à la fin du chapitre 2 :

$$F_s = \frac{\pi^2 k_1}{2L} \left[-\frac{\epsilon_0 \epsilon_{\perp} U^2}{\pi^2 k_1} - \frac{\theta_m^2}{2} \epsilon + \frac{\theta_m^4}{8} (\kappa + 1 + \Upsilon) \right] \quad (4.4)$$

Ici, l'énergie libre est surfacique (l'intégrale sur z a déjà été faite), pour obtenir l'énergie libre volumique il faut diviser F_s par l'épaisseur de la cellule L . L'énergie libre volumique est donc donnée par l'expression (4.5).

$$f = \frac{F_s}{L} = \frac{\pi^2 k_1}{4L^2} \left(-\epsilon \theta_m^2 + \frac{1}{4} (\kappa + \Upsilon + 1) \theta_m^4 \right) + \text{constante} \quad (4.5)$$

L'expression des couples élastiques et électriques est alors obtenue en dérivant l'énergie libre volumique suivant l'expression (4.3), ce qui donne le couple suivant qui mêle les

contributions élastique et électrique :

$$\Gamma_{f,v} = \frac{\delta f}{\delta \theta_m} = \frac{\pi^2 k_1}{2L^2} \left(-\varepsilon \theta_m + \frac{1}{2} (\kappa + \Upsilon + 1) \theta_m^3 \right) \quad (4.6)$$

4.1.2 Couple visqueux

La dissipation visqueuse volumique ($W_{\gamma,v}$) peut être obtenue de manière rigoureuse en calculant le couple subit par une molécule de cristal liquide de par ses voisines lorsqu'elle pivote de $\delta\theta$. Dans notre configuration, la viscosité qui intervient est la viscosité rotationnelle $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$. On peut trouver le calcul complet de l'équilibre des couples très bien détaillé dans l'appendice de [74].

Comme nous n'aurons besoin que de cette viscosité dans cette thèse, nous écrirons simple γ pour la viscosité rotationnelle.

$$W_{\gamma,v} = \frac{\gamma}{2L} \int_0^L \dot{\theta}^2 dz \quad (4.7)$$

Dans le cadre de l'approximation sinusoïdale on peut intégrer explicitement l'intégrale sur z et on obtient l'expression de la dissipation visqueuse $W_{\gamma,v} = \gamma \dot{\theta}_m^2 / 4$. Pour obtenir le couple visqueux correspondant, on dérive cette énergie et on obtient

$$\Gamma_{\gamma,v} = \frac{\gamma}{2} \dot{\theta}_m \quad (4.8)$$

4.1.3 Équilibre des couples et équation d'évolution

L'équilibre des couples écrits précédemment nous permet d'écrire l'équation d'évolution (4.9) en notant que nous n'avons pas encore introduit la contribution du bruit thermique.

$$0 = \frac{\gamma}{2} \dot{\theta}_m + \frac{\pi^2 k_1}{2L^2} \left(-\varepsilon \theta_m + \frac{1}{2} (\kappa + \gamma + 1) \theta_m^3 \right) \quad (4.9)$$

On voit apparaître dans cette équation une grandeur homogène à un temps, qui sera le temps caractéristique pour le système :

$$\tau_0 = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 k_1} \quad (4.10)$$

Ce qui permet de réécrire l'équation d'évolution de la façon suivante :

$$\tau_0 \dot{\theta}_m = \varepsilon \theta_m - \frac{1}{2} (\kappa + \Upsilon + 1) \theta_m^3 \quad (4.11)$$

4.1.4 Réponse à une marche de potentiel

À partir de l'équation (4.11), on peut écrire la solution générale lors de la réponse à une marche de potentiel [42] suivante :

$$\theta_m^2(t) = \frac{\theta_m^2(\infty)}{1 + \left(\frac{\langle \theta_m^2(\varepsilon_f) \rangle_t}{\langle \theta_m^2(\varepsilon_i) \rangle_t} - 1 \right) \exp\left(-\frac{2\varepsilon_f t}{\tau_0}\right)} \quad (4.12)$$

Les moyennes temporelles $\langle \cdot \rangle_t$ en régime statique sont là dans le cas où la valeur initiale ou finale θ_m^2 soit nulle, alors la contribution correspondante serait la variance de θ_m en ce point. En particulier, lors d'une marche partant de $\varepsilon = -1$, l'instabilité de Fréedericksz démarre sur une fluctuation, ce qui justifie cette écriture.

4.2 Réponse à un échelon de tension

Dans ce paragraphe, nous allons reprendre des mesures effectuées dans les années 1970 par Pieranski et al [42] concernant la réponse à un échelon de tension dans la transition de Fréedericksz. Ils ont étudié en détail la trempe lorsque l'on coupe le champ et c'est sur cette mesure que Wu et Wu [57] se basent pour mesurer la viscosité du cristal liquide que nous utilisons. Ils ont aussi donné l'allure des résultats lorsque l'on part d'une situation à champ nul et que l'on allume le champ électrique, il s'agit en fait d'une mesure du taux de croissance de l'instabilité.

Comme ils mesurent le cosinus du déphasage, ils ont donc construit une cellule épaisse et compte le passage des franges d'intensité maximale. Dans ce paragraphe, nous allons donc nous aussi travailler avec la variable ϕ afin de confronter directement notre mesure à la leur.

Dans ce cadre, on considère que l'on travaille suffisamment près du seuil de l'instabilité pour pouvoir négliger les termes non linéaires¹ Ceci est d'autant plus justifié que :

1. La déformation est faible
2. Lors de la relaxation, le champ électrique et les non linéarités qu'il introduit sont absents

Après linéarisation, on obtient l'équation linéaire (4.13).

$$\tau_0 \dot{\theta}_m(t) = \varepsilon \theta_m \quad (4.13)$$

4.2.1 Trempes à $\varepsilon_f = -1$,

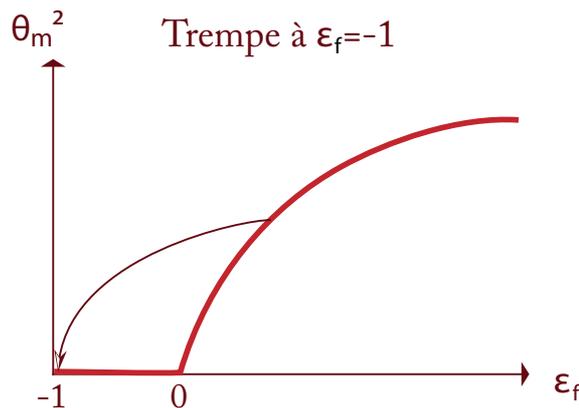


FIGURE 4.1 – Illustration schématique de la trempe à -1

Dans la littérature (voir d'abord l'article de Pieranski et al [42] ainsi que les ouvrages [35, 36]), la mesure de la viscosité rotationnelle d'un cristal liquide nématique

1. même si l'on a besoin d'eux pour expliquer que l'on part de $\theta_{m,0} \neq 0$

est classiquement faite en réalisant une trempe partant d'une tension très légèrement supérieure au seuil de l'instabilité de Fréderickzs et en coupant brutalement le champ électrique². Il s'agit alors de mesurer le temps de réponse du système et d'en déduire la valeur de la viscosité.

Une autre méthode de mesure de la viscosité consiste à travailler en champ magnétique tournant [75] et a l'avantage de mesurer directement le couple visqueux s'opposant au couple magnétique ; dans la littérature, les deux mesures de viscosité correspondent et on peut donc considérer que la méthode de la trempe à -1 est une bonne méthode de mesure de la viscosité, et donc d'estimation de τ_0 .

Lors d'une trempe à $\varepsilon_f = -1$, l'équation (4.13) devient :

$$\tau_0 \dot{\theta}_m = -\theta_m \quad (4.14)$$

Pour obtenir l'équation d'évolution de ϕ , il nous suffit de multiplier l'équation précédente par θ_m (en se souvenant qu'au voisinage du seuil ϕ et θ_m^2 sont proportionnels (voir paragraphe (3.2.1)) et on obtient l'équation (4.15) :

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{2}{\tau_0} \phi \quad (4.15)$$

Lorsque l'on trempe à $\varepsilon_f = -1$, on doit donc observer une décroissance exponentielle de temps caractéristique T_{rep} défini à l'équation (4.16) permettant d'obtenir une mesure de la viscosité rotationnelle et de τ_0 .

$$2T_{rep} = \tau_0 = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 k_1} \quad (4.16)$$

J'ai donc réalisé 5 trempes partant de différents $\varepsilon_i > 0$ pour aller à $\varepsilon_f = -1$, c'est à dire à champ nul (typiquement, on a fait varier ε_i entre 0.1 et 0.3). On peut voir deux de ces réalisations sur la figure 4.2 et on remarque que, bien que l'amplitude de départ soit différente, le système relaxe avec un temps caractéristique très proche dans les deux cas. Typiquement, sur les trempes réalisées, la variation relative du temps de relaxation est de l'ordre de 5%. Cela signifie que dans ces trempes le système ne sent pas les termes non linéaires dont l'amplitude est encore relativement faible comme nous le verrons à la fin de ce chapitre et qu'il s'agit d'une bonne mesure de τ_0 et donc de γ .

Dans une cellule d'épaisseur $L = 14.5 \mu\text{m}$ on mesure $\tau_0 = 0.27 \pm 0.01 \text{ s}$, ce qui conduit à une viscosité rotationnelle de $\gamma = 0.078 \pm 0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, ce qui est tout à fait comparable à la mesure de Wu et Wu [57] (cette mesure est encore aujourd'hui la référence pour la mesure de la viscosité rotationnelle dans le 5CB) qui donnent une viscosité de 0.081 Pas , sans préciser la barre d'erreur.

$$\tau_0 = 0.27 \pm 0.01 \text{ s} \quad (4.17)$$

$$\gamma = 0.078 \pm 0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (4.18)$$

4.2.2 Taux de croissance

Une autre mesure qui doit permettre de tester la validité du modèle en restant dans le régime linéaire est l'étude des premiers instants de la croissance de l'instabilité de Fréedericksz lors d'une marche montante (voir figure 4.3). En effet, dans ce cadre on peut

2. C'est ce que nous appelons une trempe à -1

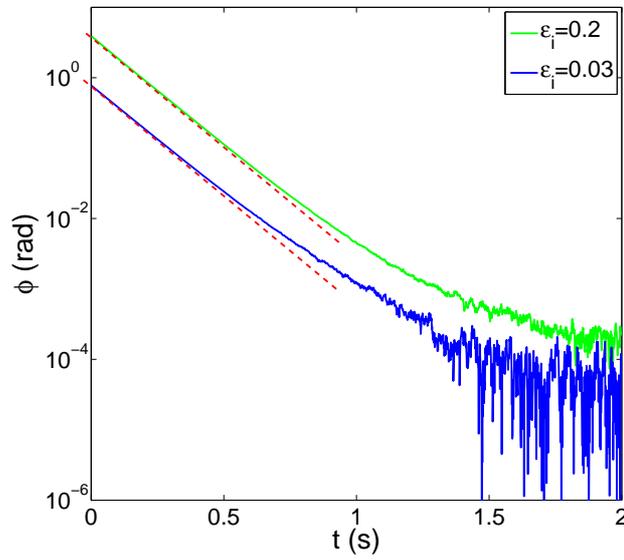


FIGURE 4.2 – Évolution du déphasage ϕ en fonction du temps lors de la réponse à une trempe de $\varepsilon_i = 0.2$ (courbe verte) et $\varepsilon_i = 0.03$ (courbe bleue) à $\varepsilon_f = -1$ dans la cellule B. Les deux droites en pointillés bordeaux sont parallèles.

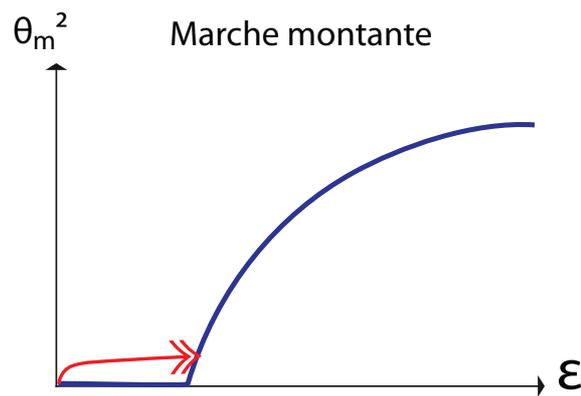


FIGURE 4.3 – Illustration schématique de la mesure du taux de croissance

imaginer que comme la solution finale est très proche de la solution initiale, on ne ressent pas l'effet des non linéarités dans l'évolution de θ_m . Dans la littérature, ces mesures sont réalisées entre polariseurs et analyseurs croisés, sur des cellules très épaisses pour pouvoir compter beaucoup de franges alors même que θ_m varie peu. L'expérience menée est en fait exactement l'expérience inverse de celle du paragraphe précédent où nous partions d'une valeur de ε_i proche du seuil et où nous coupons ensuite le champ. Là, nous allons partir d'une situation à champ nul ($\varepsilon = -1$), puis nous allons commuter le champ à une valeur ε_f supérieure à 0.

On peut trouver cette étude dans l'article de Pieranski, Brochard et Guyon (1973) [42] par exemple. Les auteurs montrent que la croissance de $\theta(t)$ est donnée par l'équation (4.19) et définissent le temps de croissance caractéristique T_{rep} tel que $\frac{1}{T_{rep}} = 2\varepsilon_f / \tau_0$.

$$\theta_m^2(t) = \frac{\theta_m^2(\infty)}{1 + \left(\frac{\theta_m^2(\infty)}{\langle \theta_m^2(\varepsilon=-1) \rangle_t} - 1 \right) \exp\left(-\frac{2\varepsilon_f t}{\tau_0}\right)} \quad (4.19)$$

L'écriture de la solution (4.19) nous incite donc à tracer $\frac{\theta_m^2(\infty)}{\theta_m^2(t)} - 1$ en fonction de t pour mesurer le temps de réponse du système.

$$\log\left(\frac{\theta_m^2(\infty)}{\theta_m^2(t)} - 1\right) = \text{constante} - \frac{t}{T_{rep}} \quad (4.20)$$

On rappelle que dans la limite des petits angles, θ_m^2 et ϕ sont proportionnels ; Pieranski et al. ayant réalisé cette expérience en mesurant ϕ , nous procédons donc de la même manière. La valeur moyenne de ϕ est nulle à champ nul, l'instabilité démarre en réalité sur une fluctuation du bruit. Dans l'équation (4.19) va donc intervenir $\langle \phi(\varepsilon = -1) \rangle_t$ qui correspond à la variance de ϕ à champ nul.

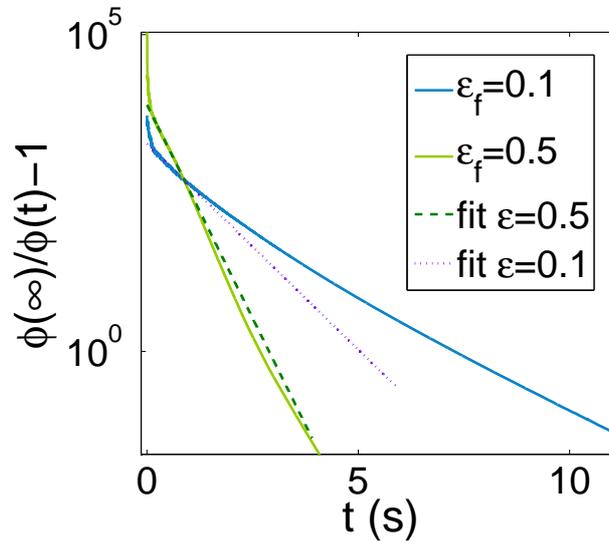


FIGURE 4.4 – Croissance de l'instabilité de Fréedericksz lors d'une marche de $\varepsilon_i = -1$ à $\varepsilon_f = 0.1$ pour la courbe bleue, et de $\varepsilon_i = -1$ à $\varepsilon_f = 0.5$ pour la courbe verte.

On trace sur la figure 4.4 les réalisations de la croissance de l'instabilité dans le cas de deux valeurs finale de ε_f différentes. On observe un premier régime très raide aux temps

très courts qui correspond aux instants sur lesquels le système sort du bruit, puis une décroissance sur laquelle on doit calculer le temps de réponse du système. Il n'y a jamais de régime réellement exponentiel sur lequel on puisse mesurer proprement un temps de réponse. On peut mesurer la pente de la tangente initiale lorsque le système est sorti du bruit.

On trace sur la figure 4.5 l'évolution de l'inverse du temps de réponse ainsi mesuré en fonction de ε . et l'on observe que les points obtenus s'alignent bien sur une droite. Nous avons répété plusieurs fois cette mesure en faisant varier l'intervalle de temps sur lequel on ajustait la tangente, et l'on observait alors que l'inverse du temps de réponse en fonction de ε se comportait à peu près comme une droite dont la pente changeait à chaque mesure.

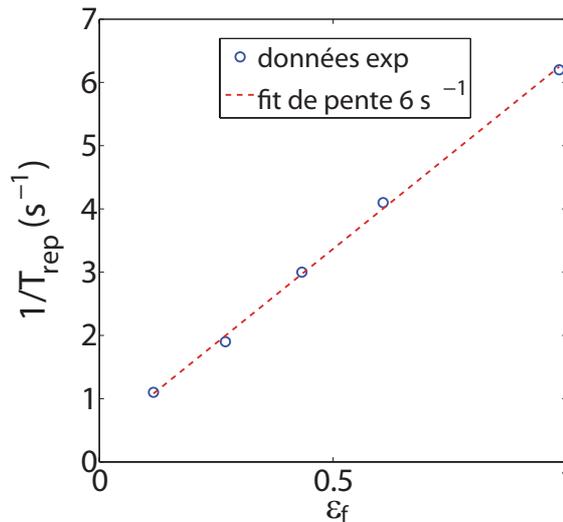


FIGURE 4.5 – Inverse du temps caractéristique de croissance de l'instabilité de Fréedericksz en fonction de la valeur finale du paramètre d'ordre, ε . La régression linéaire de ces points a une pente de 6s^{-1}

On ne peut donc pas déduire grand chose de cette mesure si ce n'est que dans ce cas la théorie marche à peu près et qu'il doit falloir tenir compte des non linéarités pour décrire ces évolutions alors même que la déformation $\theta(z)$ reste de faible amplitude.

4.2.3 Comparaison aux résultats de Pieranski et al.

Dans leur article [42], les auteurs utilisent une cellule très épaisse ($330 \mu\text{m}$) et étudient plusieurs configurations. Celle qui est l'analogue de la notre consiste en un ancrage homéotrope sous champ magnétique. Dans l'article on trouve un enregistrement du défilement des franges lors de la croissance et de la décroissance de l'instabilité quand on allume et que l'on coupe le champ. Les temps sur lesquels sont faits les enregistrements sont très longs du fait de l'épaisseur de la cellule comme on peut le voir sur la figure 4.6. Nous avons donc choisi de relever le temps de défilement de chacune des franges de manière à pouvoir comparer leurs résultats aux nôtres. On commence par mesurer le temps de réponse caractéristique de leur système en analysant leur trempe à -1 tel que nous l'avons fait au paragraphe précédent, nous mesurons alors $\tau_0 = 80\text{s}$.

On trace alors sur la figure 4.7 le défilement de ces franges dans la même représen-

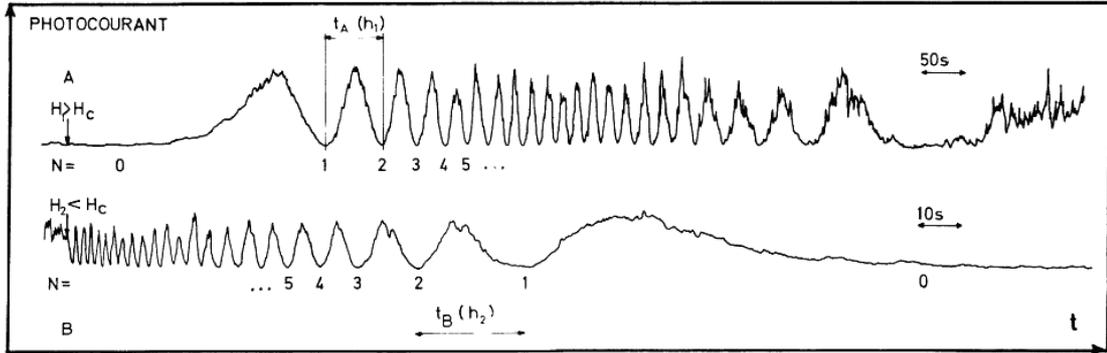


FIG. 3. — Recording of an optical experiment corresponding to the thermal one of figure 1. Note that the order of the extinction fringe, N , is proportional to θ_m^2 , as δT in figure 1. The variations obtained in the two cases are equivalent.

FIGURE 4.6 – Extrait de l'article de Pieranski, Brochard et Guyon

tation que celle que nous avons utilisée pour la figure 4.4, à savoir $\phi(\infty)/\phi(t) - 1$ en fonction du temps en représentation semi-logarithmique. Cela nous permet de voir sur quelle échelle de temps la mesure a été faite dans leur système, et nous avons donc tracé l'une de nos réalisations de la croissance de l'instabilité, renormalisée par le temps de réponse mesuré lors de la trempe à -1, sur la même échelle de temps. À cette échelle de temps, la décroissance paraît totalement exponentielle, comme dans le cas de la réalisation des auteurs de l'article [42], cependant, comme on l'a vu à la figure 4.7, ça n'est pas le cas quand on regarde aux temps plus courts et aux temps plus longs, cf figure 4.4.

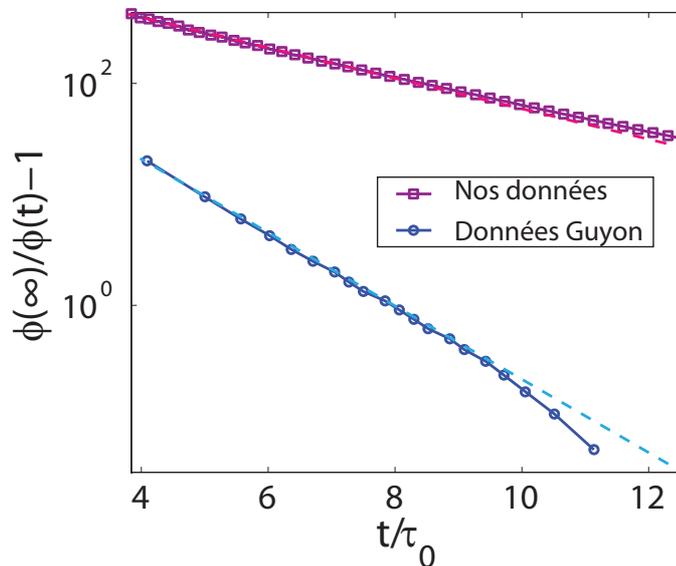


FIGURE 4.7 – Comparaison entre nos données et les données de Guyon et al [42]. Les courbes continues avec les symboles correspondent aux données expérimentales alors que les courbes en pointillé correspondent au meilleur ajustement linéaire sur cette fenêtre de mesure.

4.2.4 Conclusion, τ_0

Dans ces deux expériences, nous avons regardé l'évolution du système dans un régime où les non linéarités devaient être négligeables. Cependant on voit que lors de la croissance de l'instabilité, on n'arrive pas à trouver de régime temporel dans lequel on puisse réellement négliger l'influence des termes non linéaires. Ces non-linéarités ont pour effet de ralentir le système, ce que nous montrerons dans la suite de ce chapitre.

L'accord de la trempe à -1 et des expériences en champ magnétique tournant [75] pour la mesure de la viscosité rotationnelle γ justifie de prendre comme temps caractéristique du système :

$$\tau_0 = 0.27 \pm 0.01s \quad (4.21)$$

Dans le prochain paragraphe nous allons nous intéresser à l'évolution linéaire (cadre des petites perturbations) du système autour d'une position d'équilibre qui nécessite une description non linéaire.

4.3 Réponse linéaire au dessus du seuil

Dans ce paragraphe, nous nous placerons au dessus du seuil, c'est à dire à $\varepsilon_0 > 0$, et nous regarderons d'abord la dynamique des fluctuations puis la dynamique de réponse du système à une petite perturbation $\delta\varepsilon$.

4.3.1 Fluctuations - spectres et fonction d'autocorrélation

Nous allons donc commencer par étudier les fluctuations stationnaire de θ_m en travaillant à ε constant, que nous appellerons alors ε_0 comme nous l'avons expliqué en introduction de ce chapitre. Pour commencer, il faut ajouter le couple dû au bruit ξ_1 dans l'équation (4.11). On obtient alors l'équation (4.22).

$$\tau_0 \dot{\theta}_m = \varepsilon \theta_m - \frac{1}{2}(\kappa + Y + 1)\theta_m^3 + \xi_1 \quad (4.22)$$

Comme on ne va s'intéresser qu'aux fluctuations spontanées du cristal liquide, on sera bien dans le cadre de la réponse linéaire et on va pouvoir linéariser l'équation (4.22) en développant θ_m entre sa valeur moyenne d'équilibre θ_0 et sa partie fluctuante $\delta\theta$.

$$\theta_m = \theta_0 + \delta\theta \quad (4.23)$$

Un certain nombre de termes se simplifient en vertu de la solution stationnaire de l'équation de Langevin qui relie θ_0 à ε_0 (équation (2.36)) :

$$\theta_0^2 = \frac{2\varepsilon_0}{\kappa + Y + 1} \quad (4.24)$$

On obtient alors l'équation (4.25).

$$\tau_0 \frac{d\delta\theta}{dt} = -2\varepsilon_0 \delta\theta + \xi_1 \quad (4.25)$$

Spectre des fluctuations

Pour caractériser un signal fluctuant, on recourt souvent à l'étude fréquentielle, c'est à dire à l'étude du signal dans l'espace de Fourier. La densité spectrale des fluctuations est alors un bon outil d'étude.

En passant dans l'espace de Fourier, l'équation (4.25) devient :

$$\delta\theta(\omega) = \frac{1}{2\varepsilon_0 + i\omega\tau_0} \zeta_1(\omega) \quad (4.26)$$

On définit le spectre des fluctuations de la manière suivante (4.27)

$$S_{\delta\theta}(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^T |\delta\theta(\omega)|^2 dT \quad (4.27)$$

On obtient alors l'expression (4.28) pour le spectre des fluctuations, en supposant que le spectre du bruit est bien blanc de module ζ_1^2 :

$$S_{\delta\theta}(\omega) = \frac{1/\tau_0}{\omega_c^2 + \omega^2} \quad (4.28)$$

Il s'agit d'une lorentzienne de fréquence de coupure $\omega_c/2\pi$ où ω_c est donné par la formule (4.29).

$$\omega_c = \frac{2\varepsilon_0}{\tau_0} = \frac{1}{T_{rep}} \quad (4.29)$$

On peut voir l'allure de différents spectres en fonction de ε_0 sur la figure 4.8. On observe bien au dessus du seuil de l'instabilité une lorentzienne dont l'amplitude du plateau décroît avec ε_0 et dont la fréquence de coupure à l'inverse augmente avec ε_0 . Pour de très forts champs, les fluctuations de θ diminuent et deviennent de l'ordre de grandeur des fluctuations de ψ (autre angle permettant de repérer la direction du nématique, voir 2.4 b) et on ne peut plus distinguer une vraie lorentzienne dans le spectre des fluctuations.

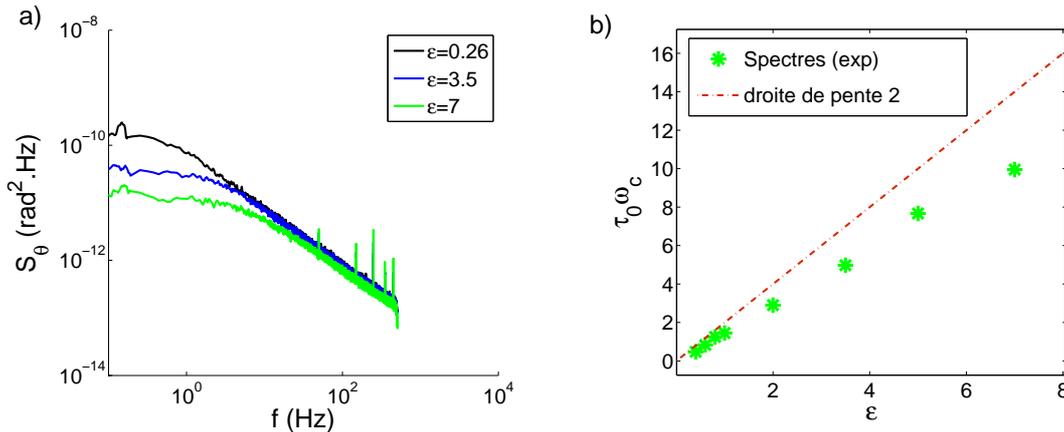


FIGURE 4.8 – a) Spectres des fluctuations de θ_m pour différentes valeurs de ε ; b) $\tau_0\omega_c$ en fonction de ε

Sur la figure 4.8 b) on trace la pulsation de coupure de la lorentzienne adimensionnée (c'est à dire multipliée par τ_0 obtenu au paragraphe précédent (4.2.4)). On note que bien

que dans chacun des spectres on ait pu observer une lorentzienne, l'évolution de l'inverse du temps de réponse en fonction de ε ne vérifie pas la loi prédite par la théorie linéaire développée au voisinage du seuil : $\tau_0/T_{rep}(\varepsilon_0) = 2\varepsilon_0$. Ce résultat peut facilement se comprendre loin du seuil, cependant même les points les plus près du seuil ne semblent pas suivre le comportement prédit par la théorie linéarisée au voisinage du seuil.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons mesurer la dépendance en ε de la quantité $1/T_{rep}$ afin de comprendre si c'est notre méthode de mesure des spectres qui est défaillante ou si au contraire le système a bien un comportement différent de celui prédit par le développement au seuil de l'énergie libre.

Fonction d'autocorrélation

La fonction d'auto-corrélation est reliée au spectre par une transformée de Fourier (théorème de Wiener-Kinchine) [76]. Ainsi, comme le spectre des fluctuations est une lorentzienne de pulsation de coupure ω_c , la fonction d'autocorrélation de θ_m est une exponentielle décroissante de temps caractéristique $T_{rep} = \frac{2\varepsilon_0}{\tau_0}$. La mesure de la fonction d'auto-corrélation s'effectue par une moyenne temporelle sur un signal stationnaire; comme nous travaillons dans une situation à l'équilibre, on postule que les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles sont les mêmes. Nous devrions alors retrouver les mêmes résultats que pour les spectres si les deux méthodes de mesures sont correctes.

Expérimentalement cela permet surtout de mesurer plus précisément les temps de réponses caractéristiques assez longs qui apparaissent lorsque l'on travaille près du seuil de l'instabilité de Fréedericksz.

On peut voir sur la figure 4.9 a) que la fonction d'auto-corrélation ainsi calculée présente bien une décroissance exponentielle dont la mesure de la pente permet de trouver l'inverse du temps de réponse : $1/T_{rep}$. En répétant cette mesure pour différentes valeurs du paramètre de contrôle ε , on obtient la dépendance de l'inverse du temps de réponse en fonction de ε présentée sur la figure 4.9 b). On voit qu'il n'y a pas de divergence des temps de réponse lorsque l'on s'approche du point critique. Ce phénomène est dû à l'ancrage non parfait qui arrondit la transition de Fréederickz autour de son seuil.

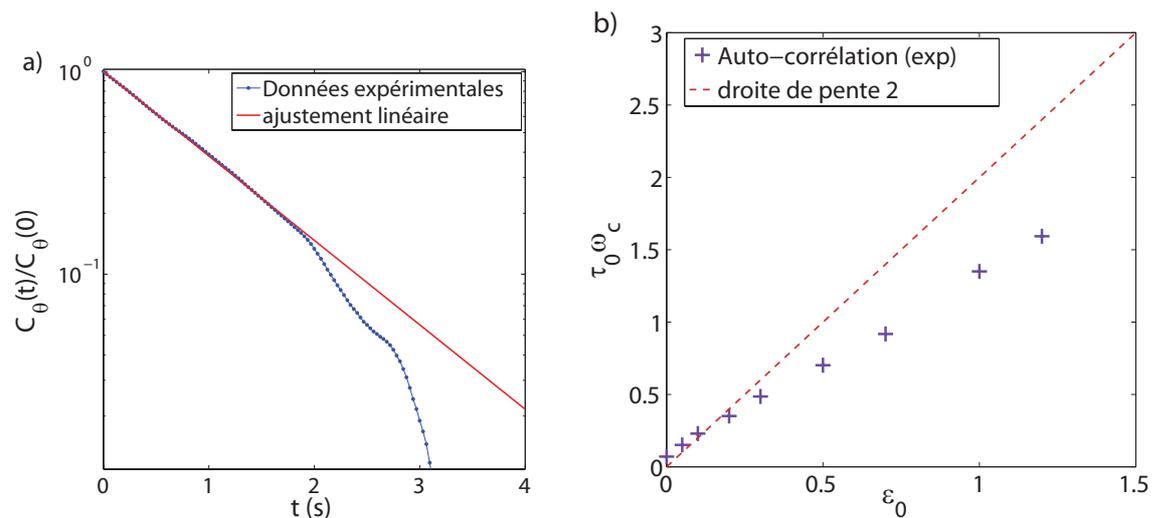


FIGURE 4.9 – a) Exemple d'une fonction d'autocorrélation ($\varepsilon = 0.12$); b) Inverse du temps de réponse normalisé en fonction de ε_0 .

4.3.2 Réponses linéaires - Dirac et peigne de sinusoïdes

Tout en restant dans le cadre de la réponse linéaire, on peut regarder comment le système répond à une perturbation extérieure. Comme le système est à l'équilibre, il doit nécessairement répondre avec les mêmes temps caractéristiques que les fluctuations spontanées (cf théorème de fluctuation-dissipation), ce que nous allons vérifier.

Dans le cadre de la réponse linéaire, la réponse d'un système à une perturbation extérieure Γ_{ext} est proportionnelle à Γ_{ext} . Soit X une grandeur mesurable, alors la réponse de X au couple Γ_{ext} sera :

$$R_{X/\Gamma_{ext}} = \frac{X(\Gamma = \Gamma_{ext}) - X(\Gamma = 0)}{\Gamma_{ext}} \quad (4.30)$$

Notations et couple externe

Nous allons maintenant expliciter le couple Γ_{ext} dans le cadre de notre expérience. L'astuce que nous avons choisie consiste à moduler ε autour d'une position ε_0 et nous allons montrer que c'est équivalent à rajouter un couple externe au système.

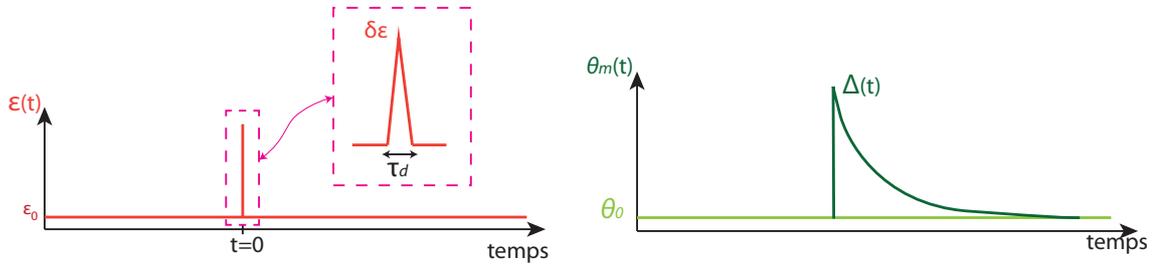


FIGURE 4.10 – Notations utilisées pour écrire le couple externe dans le cadre de la réponse à un Dirac. Les notations seront les mêmes pour la réponse à d'autres types de perturbation.

On décompose θ_m en 2 parties comme illustré sur la figure (fig4.10) :

1. sa partie stationnaire, constante, $\theta_0 = \langle \theta_{m,\Gamma=0} \rangle$
2. sa partie réponse moyenne à une perturbation Γ : $\Delta(t) = \langle \theta_{m,\Gamma} \rangle - \theta_0$

De la même manière, on décompose le paramètre de contrôle, ε en 2 parties :

1. Sa partie constante, autour de laquelle on va moduler : ε_0
2. Sa partie dépendante du temps, qui va contribuer au couple externe : $\delta\varepsilon(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_0$

On repart de l'équation d'évolution (4.11) et on fait le même développement qu'au paragraphe précédent sauf que l'on développe aussi ε . Comme on regarde des évolutions moyennées, on obtient l'équation (4.31) :

$$\tau_0 \frac{d\Delta}{dt} = -2\varepsilon_0 \Delta + \theta_0 \delta\varepsilon \quad (4.31)$$

Cette équation fait bien apparaître un couple externe (4.32) qui agit sur l'angle θ_m . On remarque tout de suite que ce couple est non nul uniquement si θ_0 est lui-même non nul, et nous ne pourrions donc utiliser cette façon de procéder que pour $\varepsilon_0 > 0$.

$$\Gamma_{\delta\varepsilon} = \delta\varepsilon\theta_0 \quad (4.32)$$

L'équation (4.31) se réécrit donc de la façon suivante :

$$\tau_0 \frac{d\Delta}{dt} = -2\varepsilon_0\Delta + \Gamma_{\delta\varepsilon} \quad (4.33)$$

La réponse à une impulsion (delta de Dirac)

L'équation de Langevin linéarisée (4.33) montre que la réponse à un Dirac est une exponentielle de temps caractéristique $\tau_0/2\varepsilon_0$. La mesure du temps de réponse caractéristique se fait très facilement en échelle semi logarithmique où la réponse est une droite aux temps courts comme on peut le voir sur la figure 4.11 a).

Expérimentalement, il faut faire attention à bien rester dans le régime linéaire : cela signifie que si l'on multiplie l'intensité du couple appliqué par un facteur a , alors il faut vérifier que la réponse est elle aussi multipliée par un même facteur a . Dans l'expression du couple externe, l'amplitude du Dirac $\delta\varepsilon$ est multipliée par θ_0 . Cela signifie que plus le champ sera fort (ε_0 élevé, c'est à dire θ_0 élevé), moins il faudra que le Dirac soit de grande amplitude.

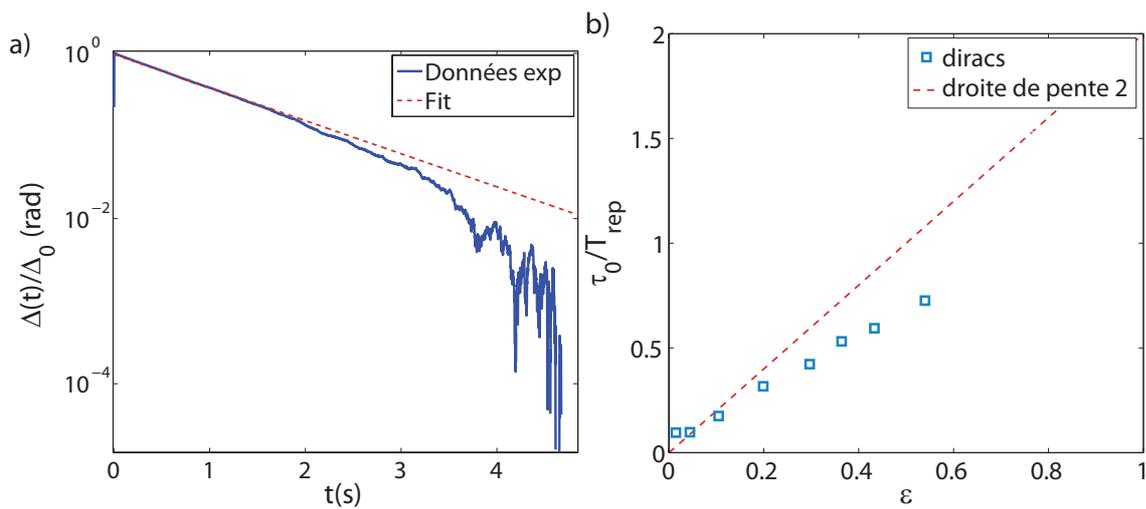


FIGURE 4.11 – a) : Allure caractéristique de $[\Delta - \Delta(\infty)]/\Delta(0)$ en fonction du temps lors de la réponse à un Dirac en échelle semi-logarithmique. La pente de l'ajustement linéaire donne l'inverse du temps caractéristique à la valeur de ε_0 fixée. b) Inverse du temps caractéristique mesuré par la réponse au peigne de sinusoïdes en fonction de ε

On trace alors l'inverse du temps de réponse caractéristique en fonction de ε_0 sur la figure 4.11 b). On observe une évolution en fonction de ε comparable à celle mesurée avec les fonctions d'autocorrélation 4.9 et avec les spectres.

Réponse harmonique (réponse à un peigne de sinusoïdes)

En rhéologie, appliquer au système un couple ou une force à une fréquence donnée en restant dans le régime linéaire et regarder comment le système répond à cette fré-

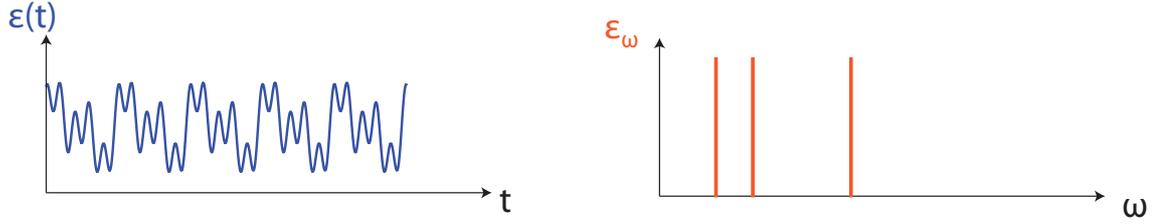


FIGURE 4.12 – Illustration de la modulation de ε lors de la mesure de la réponse harmonique. La figure de gauche représente la modulation dans l'espace réel, la figure de droite représente la modulation dans l'espace des pulsations.

quence, est une méthode souvent employée pour déterminer la viscosité complexe. On peut par exemple appliquer au système un cisaillement oscillant et regarder le module de cisaillement complexe $G^* = G' + iG''$ où G' représente le module élastique et G'' le module de perte, directement lié à la viscosité. En effet, si on imagine un système sur-amorti régi par l'équation $\gamma\dot{x} + Kx = F(\omega)$, on voit directement que la partie imaginaire de la réponse est directement liée à la viscosité, alors que la partie réelle sera liée à l'élasticité. Dans le cas d'un fluide Newtonien, la contribution de la viscosité est une simple constante multiplicative. Dans un cas plus complexe (fluide maxwellien ou autre chose encore plus compliquée), le terme lié à \dot{x} sera en fait un produit de convolution dont l'étude sera évidemment plus simple dans l'espace de Fourier. Notre équation d'évolution (4.33) décrit un fluide newtonien.

Si notre système vérifie le fait que la partie imaginaire de sa réponse soit strictement proportionnelle à ω , alors nous pourrions en déduire que le choix du modèle de fluide newtonien a été judicieux, et qu'il y a donc un seul temps caractéristique dans notre problème qui apparaît en faisant le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction de réponse.

Dans notre cas, en passant l'équation (4.33) dans l'espace de Fourier, on a :

$$\frac{\delta\varepsilon_\omega}{\Delta_\omega} = \frac{1}{\theta_{m,0}}(2\varepsilon_0 - i\omega\tau_0) \quad (4.34)$$

Définissons $\mathcal{T}(\omega)$ l'inverse du rapport entre la réponse du système à une pulsation donnée et l'excitation de ce système à la même pulsation :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{\delta\varepsilon_\omega}{\Delta_\omega} \quad (4.35)$$

La partie réelle de ce rapport doit donc être une constante proportionnelle à ε_0 alors que sa partie imaginaire doit varier proportionnellement avec ω :

$$\Re(\mathcal{T}) = \frac{2\varepsilon_0}{\theta_{m,0}} \quad (4.36)$$

$$\Im(\mathcal{T}) = \frac{\omega\tau_0}{\theta_{m,0}} \quad (4.37)$$

On trace ces 2 quantités en fonction de la fréquence sur l'insert a) de la figure 4.13. On voit que les parties réelles sont bien constantes en fonction de la fréquence et que les parties imaginaires sont bien proportionnelles à la fréquence. Le cristal liquide que nous étudions est donc bien un fluide newtonien et ne possède donc qu'un seul temps

de réponse. Ce n'est donc pas sa nature qui expliquera la différence entre les temps de réponse lors de la trempe à -1 et lors des modulations au dessus du seuil.

Par ailleurs, le rapport entre partie imaginaire et partie réelle fait directement intervenir l'inverse du temps de réponse $1/T_{rep}$ que nous avons défini dans les paragraphes précédents :

$$\frac{1}{T_{rep}} = \frac{\omega \Re(\mathcal{T})}{\Im(\mathcal{T})} = \frac{2\varepsilon_0}{\tau_0} \quad (4.38)$$

On trace alors, comme pour les mesures précédentes, l'évolution de τ_0/T_{rep} en fonction de ε sur la figure 4.13 b) .

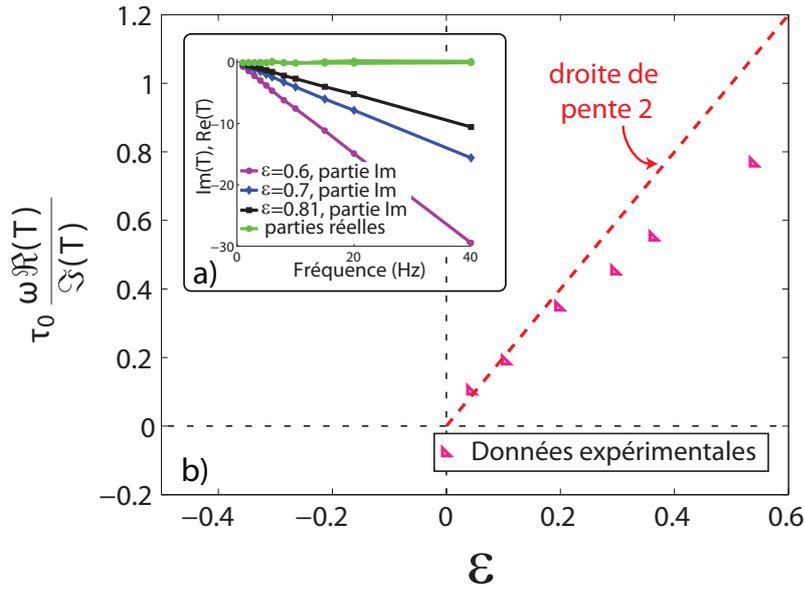


FIGURE 4.13 – a) Partie imaginaire et partie réelle du rapport $\mathcal{T} = \frac{\mathcal{F}(U)}{\mathcal{F}(\phi)}$ pour différentes valeurs de ε . b) inverse du temps de réponse renormalisé en fonction de ε_0 .

On retrouve les résultats obtenus précédemment, à savoir qu'entre $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = 0.5$ l'inverse du temps de réponse évolue moins vite que ce que prédit la théorie développée au voisinage du seuil.

4.3.3 Régime final lors d'une marche de potentiel

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les régimes finaux de la réponse du système à une marche de potentiel comme il est illustré sur la figure 4.14. [74]

Au début de ce chapitre, nous avons montré que si le système suit bien l'équation d'évolution (4.31) écrite à partir de l'énergie libre approchée, alors pour une marche à droite du point critique, on a :

$$\theta^2(t) = \frac{\theta^2(\infty)}{1 + \left(\frac{\theta^2(\infty)}{\theta^2(0)} - 1 \right) \exp\left(-\frac{2\varepsilon_f t}{\tau_0}\right)} \quad (4.39)$$

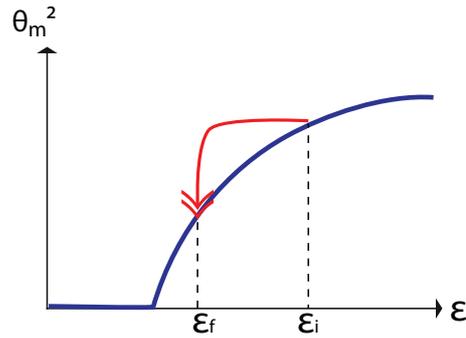


FIGURE 4.14 – Schéma de principe des marches de potentiel que nous allons réaliser. Les trempes sont caractérisées par leur point initial : ϵ_i et leur point final ϵ_f . Le champ électrique est commuté sur une durée de 2ms, ce qui est très inférieur au temps caractéristique τ_0 du système (de l'ordre de 0.3s).

Pour mesurer le temps de réponse, nous allons donc tracer $\frac{\theta^2(\infty)}{\theta^2(t)} - 1$ en fonction du temps. On devrait alors voir une exponentielle décroissante de temps caractéristique $1/T_{rep}$ tel que

$$\frac{\tau_0}{T_{rep}} = 2\epsilon_f \quad (4.40)$$

On trace donc sur la figure 4.15 deux réalisations de marches de potentiel arrivant toutes les deux au même $\epsilon_f = 0.1$ mais partant de ϵ_i différents (respectivement 0.6 et 0.3 pour les cercles et pour les carrés).

On voit que la réalisation expérimentale (ligne continue avec symboles) et le fit (ligne pointillée) sont superposées aux temps longs mais diffèrent légèrement aux temps courts pour la plus grande des deux trempes ; nous étudierons cet effet en détail dans le prochain chapitre. On voit aussi sur la figure 4.15 b que la pente de l'ajustement linéaire est la même que la trempe parte de $\epsilon_i = 0.3$ ou de $\epsilon_i = 0.6$, les deux courbes sont parallèles en représentation semi-logarithmique.

On trace sur la figure 4.16 τ_0/T_{rep} en fonction de ϵ_f mesuré lors de trempes partant d'un même $\epsilon_i = 2$.

On observe que pour les petites valeurs de ϵ , le comportement de l'inverse du temps de réponse se rapproche de celui prédit par le développement réalisé au seuil (droite de pente 2) mais qu'ensuite la courbe s'incurve, le système devient plus lent, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents.

Conclusion sur les temps de réponse

Pour conclure ce paragraphe, nous résumons sur une même figure 4.17 toutes les données obtenues dans ce paragraphe.

- On observe tout d'abord la superposition de tous les résultats expérimentaux obtenus à droite du point critique. Le ralentissement du système par rapport à ce que prédit la théorie approchée au voisinage du seuil pour $\epsilon > 0.1$ est bien réel, c'est ce que nous essaierons d'expliquer en intégrant numériquement les équations d'évolution au prochain paragraphe.
- La cohérence des résultats obtenus avec les fluctuations (spectres et autocorrélation) et avec ceux obtenus dans le cadre des réponses linéaires (Dirac, sinu-

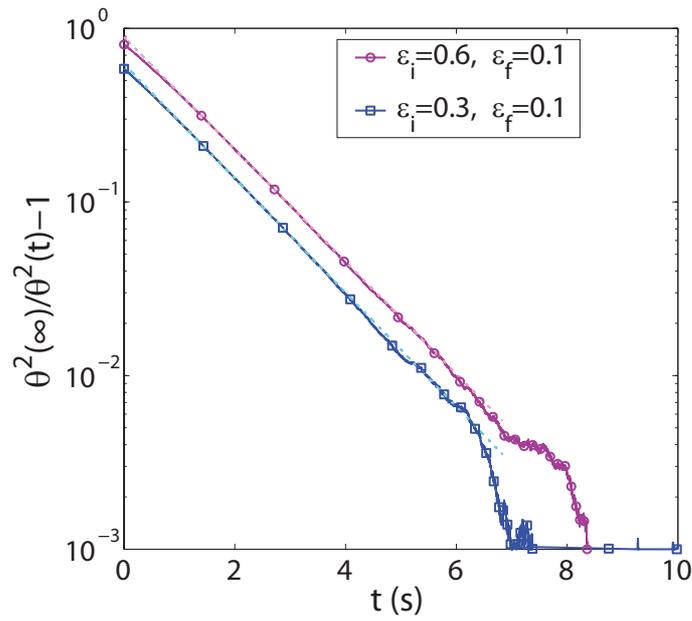


FIGURE 4.15 – Réponses à une marche décroissante arrivant au même ε_f mais partant de 2 ε_i différents

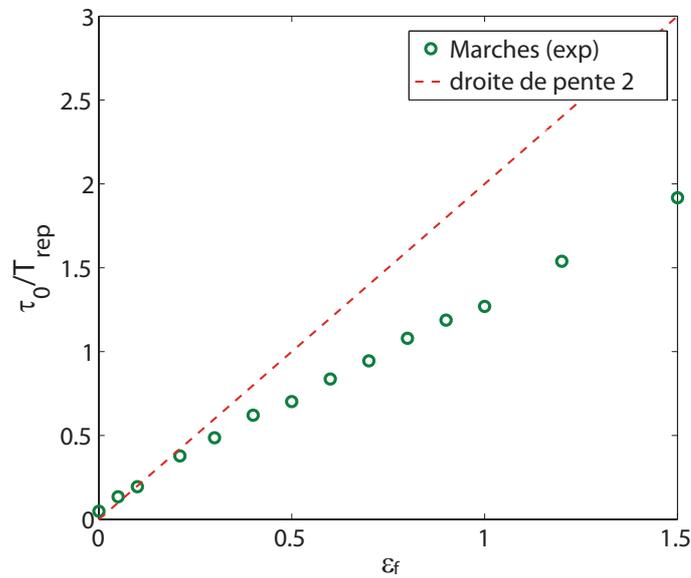


FIGURE 4.16 – Évolution de l'inverse du temps de réponse en fonction de ε_0 lors de marches de potentiel.

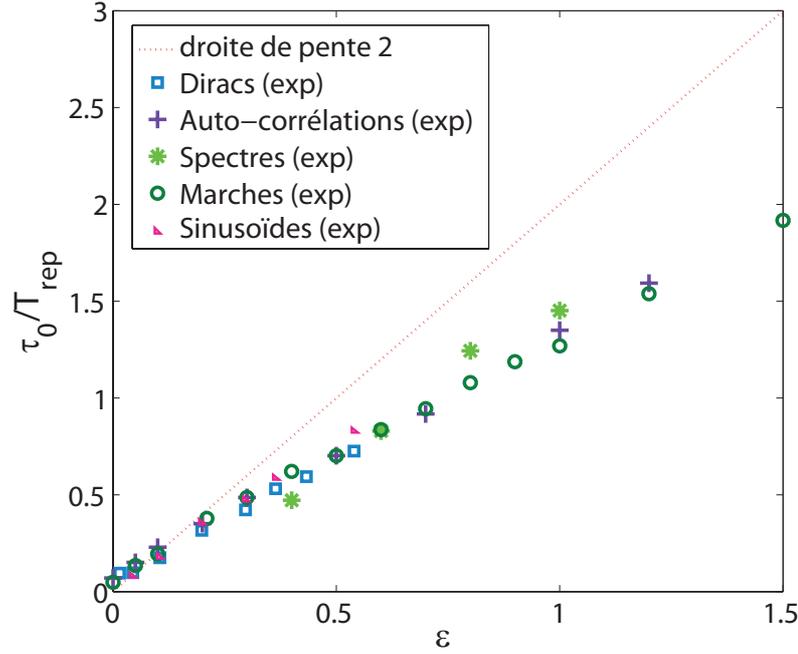


FIGURE 4.17 – Comparaison de l'inverse des temps de réponse au voisinage du point critique, zoom au voisinage du seuil.

soïdes, temps final dans les marches) justifie l'écriture du couple (4.32).

- Au voisinage du seuil, on a pu voir que quelle que soit la méthode d'étude choisie, il n'y a pas de divergence des temps de réponse du système. Cet effet est le même que celui qui arrondit la transition de phase autour du point critique et est dû à l'ancrage réalisé (angle de pré-tilt non nul, ce qui est toujours le cas en ancrage planaire dans un système réel).

4.4 Simulations numériques et équation d'amplitude approchée

Afin de comprendre les résultats obtenus au dessus du seuil, nous allons simuler numériquement l'équation d'évolution obtenue à partir de l'énergie libre obtenue au premier chapitre (2.16) dans laquelle on n'a fait aucune approximation. Cette intégration tiendra donc compte de toutes les non-linéarités du système ; elle permettra aussi de mesurer l'effet de l'ancrage (en gardant la condition d'ancrage fort, mais en changeant l'angle de pré-tilt) sur la dynamique du système.

4.4.1 Simulation numérique

On rappelle l'expression de l'énergie libre par unité de surface (2.16) obtenue au premier chapitre, que nous voulons minimiser pour étudier la dynamique du système :

$$F_s(\theta, \frac{\partial \theta}{\partial z}) = \frac{k_1}{2} \int_0^L [(1 + \kappa \sin^2(\theta)) \theta_z^2] dz - \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\perp}}{2} \frac{U^2}{\int_0^L \frac{1}{1 + \gamma \sin^2(\theta)} dz} \quad (4.41)$$

Équation différentielle

La première étape consiste, comme nous l'avons fait au début de ce chapitre, à différencier l'énergie libre pour obtenir l'expression complète des couples élastiques et électriques, puis à les évaluer à une dissipation visqueuse.

Pour se faire, on commence par minimiser l'énergie libre écrite ci-dessus et on obtient dF_s comme une seule intégrale sur z de la forme de l'équation (4.42).

$$dF_s = \int_0^L \delta f dz \quad (4.42)$$

$$\delta f_s = \frac{\pi^2 k_1}{L^2} \left\{ \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} (1 + \kappa \sin^2 \theta) + \frac{\kappa}{2} \sin(2\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{(\varepsilon + 1)/2 \sin(2\theta)}{(1 + Y \sin^2 \theta) \int_0^L \frac{1}{1 + Y \sin^2 \theta} dz} \right\} \quad (4.43)$$

en utilisant le fait que $Y = \varepsilon_a / \varepsilon_{\perp}$ et que $U_c^2 = \frac{\pi^2 k_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a}$.

On égale alors le couple ainsi obtenu ($\Gamma = \frac{\delta F_s}{\delta \theta}$) à la dissipation visqueuse $\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t}$. Dans la simulation numérique, on va travailler en unités L pour l'espace et en unités τ_0 pour le temps. Pour cela, on fait le changement de variable $\zeta = z/L$ et $\tau = t/\tau_0$ et on obtient l'équation différentielle d'évolution (4.44)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} (1 + \kappa \sin^2 \theta) + \frac{\kappa}{2} \sin(2\theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \right)^2 \right] + \frac{(\varepsilon + 1)/2 \sin(2\theta)}{(1 + Y \sin^2 \theta) \int_0^1 \frac{1}{1 + Y \sin^2 \theta} d\zeta} \quad (4.44)$$

Conditions initiales et conditions aux limites

Dans un premier temps, nous allons imposer les conditions au bord traduisant un ancrage infini et parfait suivantes :

$$\theta(0) = \theta(1) = 0 \quad (4.45)$$

La condition initiale est prise comme étant un bruit blanc centré autour de 0, en effet, sans bruit l'instabilité ne démarrerait jamais. L'amplitude du bruit joue sur le début de la croissance de l'instabilité mais pas sur la distribution finale, comme nous allons le voir au paragraphe suivant :

Croissance de l'instabilité de Fréedericksz

Linéarisée, l'équation (4.44) devient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} + (\varepsilon + 1)\theta \quad (4.46)$$

Si l'on développe l'équation sur les modes $\theta_n = A_n \sin(n\pi\zeta)$, le seuil d'instabilité du mode n est atteint quand $\varepsilon > n^2 - 1$. Le mode fondamental, ($n = 1$) correspond en fait à l'approximation sinusoïdale que nous avons déjà largement utilisée lors du premier chapitre en particulier³. Lorsque ε devient suffisamment grand, on doit prendre en compte

3. C'était d'ailleurs grâce au développement limité au voisinage du seuil en utilisant l'approximation sinusoïdale que nous avons défini ε à partir du champ critique permettant le développement de ce premier mode

les modes supérieurs qui peuvent aussi être déstabilisés. Une illustration de ces modes est présentée sur la figure 4.18.

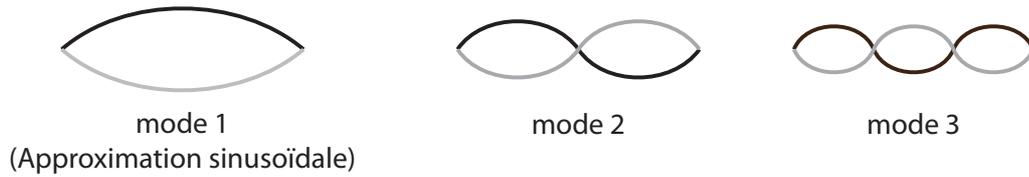


FIGURE 4.18 – *Illustration de différents modes de la cellule de cristal liquide. Pour des raisons de symétrie le mode 2 n'est pas stable mais peut apparaître dans un régime transitoire.*

Pour résoudre numériquement l'équation (4.44), on utilise la méthode à différences finies dans l'espace et de Runge-Kutta dans le temps. La résolution spatiale est $L/100$, ce qui permet de résoudre les gradients de θ aux plus grandes valeurs de ε . La résolution temporelle est $\tau_0/10^4$, ce qui permet de ne pas avoir de solution instable pendant toute la dynamique spatio-temporelle.

La croissance de l'instabilité dépend de la valeur de ε ainsi que de la distribution et de l'amplitude du bruit. Pour $\varepsilon < 5$, on observe bien que quelle que soit l'amplitude raisonnable du bruit de départ, la croissance de l'instabilité se fait toujours sur le mode fondamental de l'instabilité. Sur la figure 4.19 on trace l'évolution du profil de θ dans la cellule au cours du temps pour $\varepsilon = 4$ lorsque l'on allume et lorsque l'on coupe le champ. Les modes à $\theta > 0$ et $\theta < 0$ ont la même probabilité et sont donc observés dans des proportions équivalentes. Physiquement comme les molécules de cristal liquide ne sont pas orientées, le déphasage lié à ces 2 configurations est identique et l'on ne voit expérimentalement aucune différence.

Pour ε plus grand, d'autres modes deviennent instable et la dynamique de la croissance s'enrichit et devient plus sensible à la condition initiale. Nous avons tracé sur la figure 4.20 différentes croissances pour $\varepsilon = 20$ où les 4 premiers modes de l'instabilité de Fréedericks sont linéairement instables. Plus l'amplitude du bruit de la condition initiale est forte, plus la proportion de croissances où lors du régime transitoire le deuxième mode apparaît est importante. La décroissance se fait par contre toujours comme une relaxation homogène du profil stationnaire.

Lors de la croissance de l'instabilité de Fréedericksz, sous champ fort, on voit que pour un échantillon spatialement étendu (en x y) la croissance de l'instabilité pourra être assez compliquée du fait de distributions initiales différentes. Expérimentalement, lorsque nous laissons notre cellule de cristal liquide reposer longtemps à $\varepsilon = -1$ (c'est à dire en l'absence de champ) et que nous basculons le champ à un ε suffisamment élevé ($\varepsilon \geq 3$), le trajet du spot lumineux sur l'oscilloscope ne parcourt pas du tout un cercle comme il le devrait⁴, ce que l'on peut voir sur la figure 4.21 b), mais a une trajectoire non reproductible qui est sûrement la signature que nous moyennons le déphasage sur une aire dont les différentes sous parties corrélées ne croissent pas de la même manière. On a alors une forte perte de contraste, on voit que le spot lumineux est alors très à l'intérieur du cercle sur lequel il devrait se déplacer.

Dans la littérature, on trouve dans l'article de Vena et al [77] une mesure de cette

4. voir paragraphe (3.2.2)

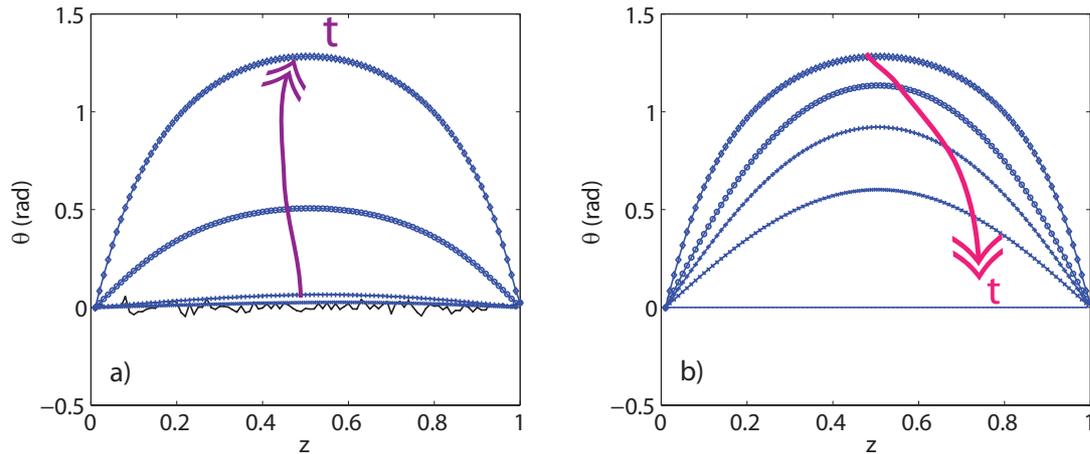


FIGURE 4.19 – a) $\theta(z)$ à différents temps lorsque l'on allume le champ à $\varepsilon = 4$; b) $\theta(z)$ pour différents temps lorsque l'on coupe le champ à partir de l'état final de la figure a). Les temps sur les 2 figures ne sont pas les mêmes, ils ont été choisis arbitrairement pour qu'on voit les différentes étapes de l'évolution de la construction et de la décroissance de l'instabilité.

dépolarisation lors de la transition de Fréedericksz dans une cellule avec un ancrage homéotrope, phénomène que les auteurs ne retrouvent pas dans les cellules à ancrage planaire, mais les auteurs ne précisent pas les conditions d'ancrage exactes utilisées dans ce cas : frottement parallèle ou anti parallèle, valeur de l'angle de pré-tilt ? Autant de paramètres qui peuvent briser fortement la symétrie et limiter l'apparition du phénomène de brouillage.

Tracé du diagramme de transition de phase

Pour tracer le diagramme de transition de phase, la première étape consiste à poser ε suffisamment grand pour que le système converge vite vers son état d'équilibre à partir d'une situation initiale de bruit comme on l'a fait au paragraphe précédent. La situation finale de cette première intégration servira de situation initiale pour les intégrations suivantes et on construira ainsi de proche en proche le diagramme comme l'illustre la figure 4.22 a).

Pour chaque marche, on prendra le maximum de la dernière structure spatiale : $\theta^2(z)$, ce qui nous permettra de construire $\theta_m^2(\varepsilon)$. Sur la figure 4.22 on trace donc θ_m^2 en fonction de ε que l'on compare à l'intégration numérique réalisée dans le premier chapitre au paragraphe (2.2.1). On voit que les deux courbes coïncident parfaitement, ce qui signifie que nos deux méthodes numériques sont bien écrites.

On compare alors les résultats de la simulation numérique à ceux obtenus expérimentalement sur la figure 4.23. Le déphasage ϕ est calculé à partir de la relation (4.47).

$$\phi = 2 \frac{2\pi n_e L}{\lambda} \left\langle \left(1 - \frac{1}{L} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{1 + v \sin^2 \theta(z)}} dz \right) \right\rangle \quad (4.47)$$

On voit que la formule permettant d'obtenir ϕ à partir de la distribution de θ (4.47) permet de reproduire parfaitement les données. Le fait que le point à $\varepsilon = 0$ soit non

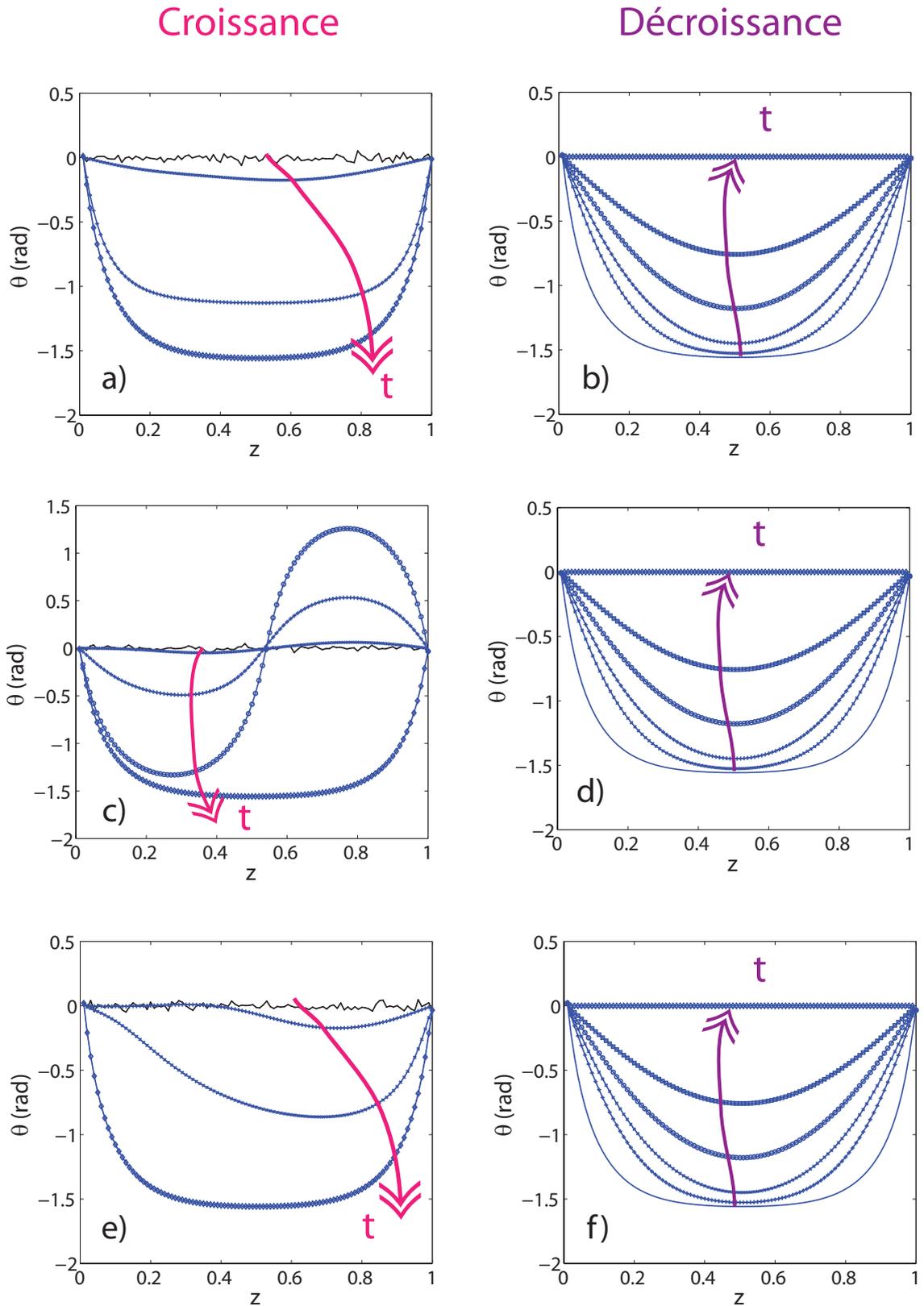


FIGURE 4.20 – Colonne de gauche : croissance de l’instabilité de Fréedericksz à partir de différents bruits blancs sous le champ $\varepsilon = 20$. Les différentes courbes sur une même figure représentent différents temps d’intégration. Colonne de droite : décroissance de l’état final obtenu sur la figure de la colonne de gauche correspondante.

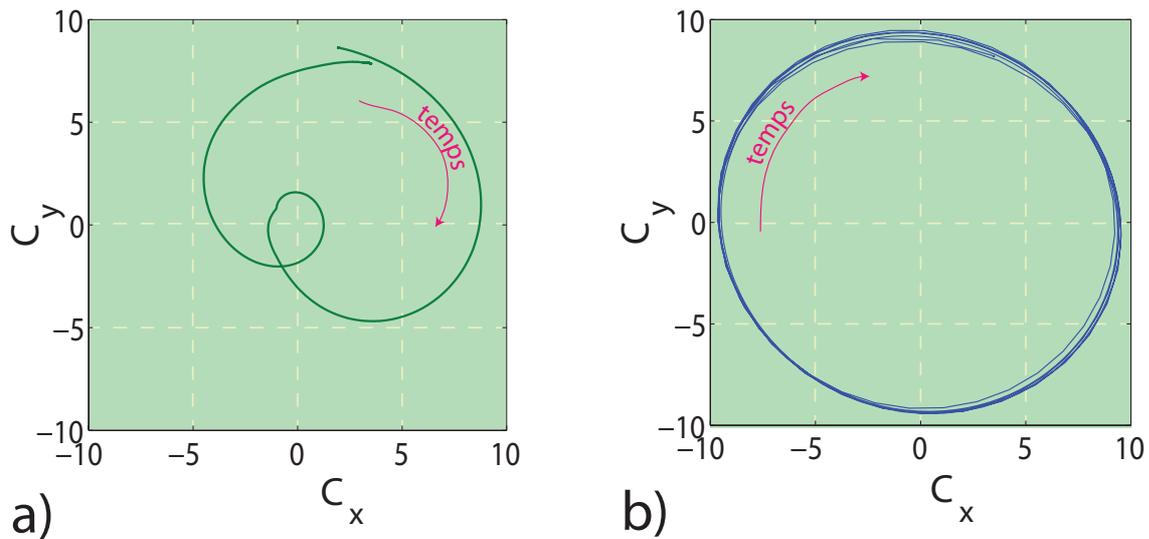


FIGURE 4.21 – Mesure expérimentale de la variation de la phase lors d’un changement de ε comme elle est vue à l’oscilloscope ($V_y \propto \sin \phi$, $V_x \propto \cos \phi$), la phase représente donc l’angle sur un cercle idéal. Figure a) croissance de l’instabilité, le spot ne parcourt pas du tout un cercle. Figure b) décroissance de l’instabilité, le spot parcourt un cercle

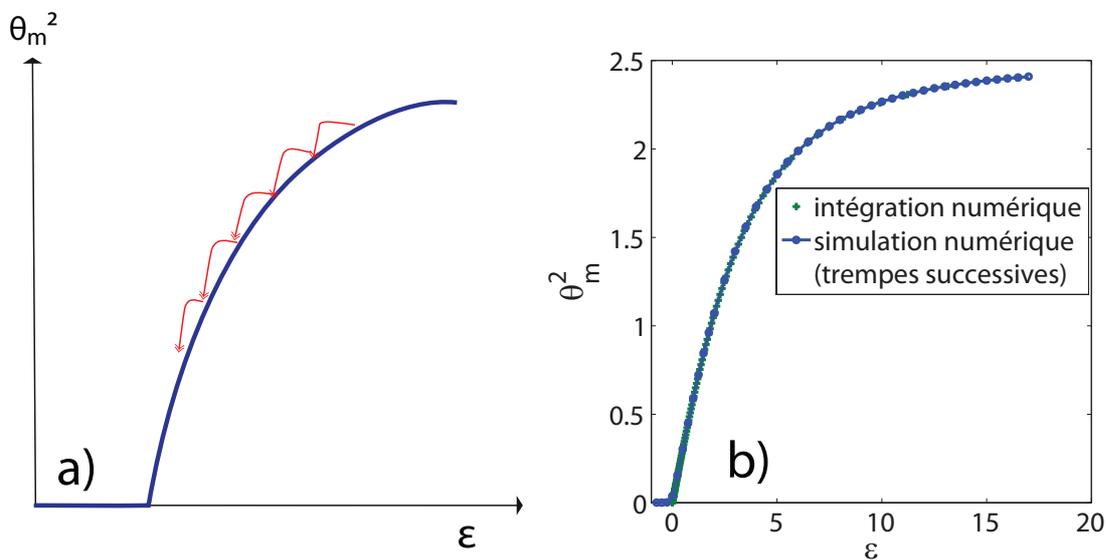


FIGURE 4.22 – a) Marches qui sont calculées numériquement pour trouver l’évolution des temps de réponse en fonction de ε_0 ; b) Comparaison du diagramme de transition de phase obtenu par intégration numérique ou par les trempes successives

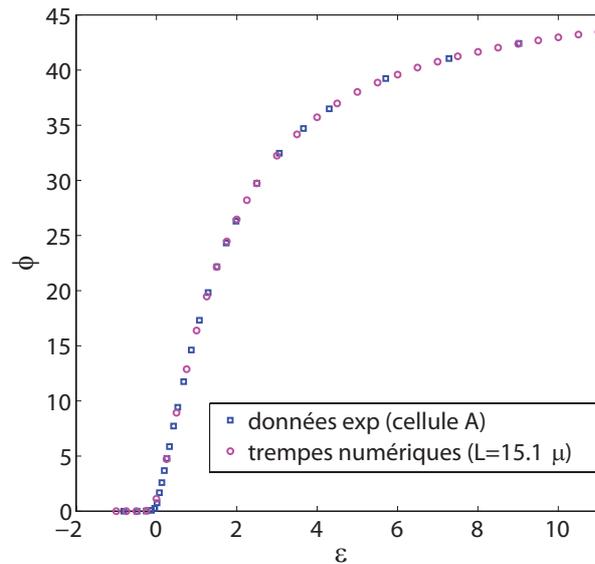


FIGURE 4.23 – □ bleus : diagramme de transition de phase expérimental ; ○ rose : points obtenus avec la simulation numérique

nul est dû au fait que l'on n'a pas laissé un temps suffisamment long à la simulation numérique pour converger vers la bonne valeur.

4.4.2 Temps de réponse

On calcule donc le temps de réponse du système lors des différentes trempes par simulation numérique et on construit la figure 4.24. Sur cette figure on voit que la simulation numérique est en accord avec la prédiction de l'équation de Landau uniquement pour $\varepsilon < 0.1$. Il s'agit donc d'un régime que l'on ne pourra jamais voir expérimentalement car il est dans l'arrondi du diagramme de transition de phase et le comportement expérimental sera donc dominé par les effets de type taille finie liés à l'ancrage.

Plus loin du seuil, entre $\varepsilon = 0.1$ et $\varepsilon = 0.6$, les simulations numériques décrivent très bien le comportement expérimental. Quand on s'éloigne encore plus du seuil, $\varepsilon \geq 0.8$ le comportement expérimental est intermédiaire entre le comportement prédit par les simulations numériques et celui prédit par l'équation de Landau. Le système est plus rapide que ce que prédisent les simulations numériques, ce qui pourrait s'expliquer par exemple par un phénomène de recirculations hydrodynamiques qui a pour conséquence de diminuer les temps de réponse.

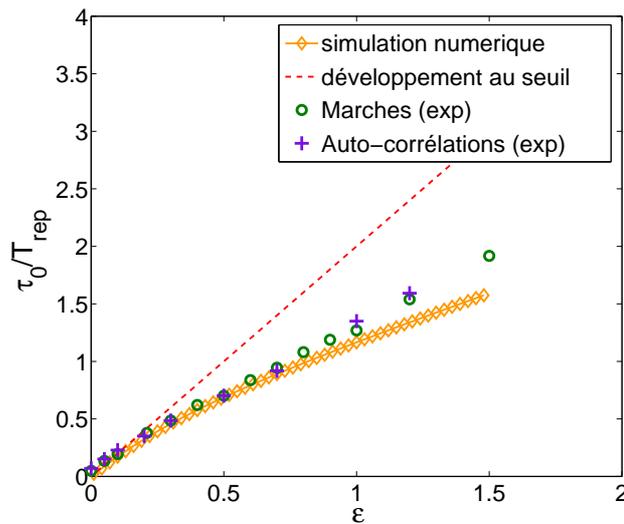


FIGURE 4.24 – Inverse des temps de réponse en fonction de ϵ ; la droite en tirets rouge représente la prédiction de l'équation à la Landau.

Conclusion : différents régimes

Pour faire le bilan des différents régimes, on résume sur la figure 4.25 les différents domaines en ϵ qui se sont dégagés de notre étude.

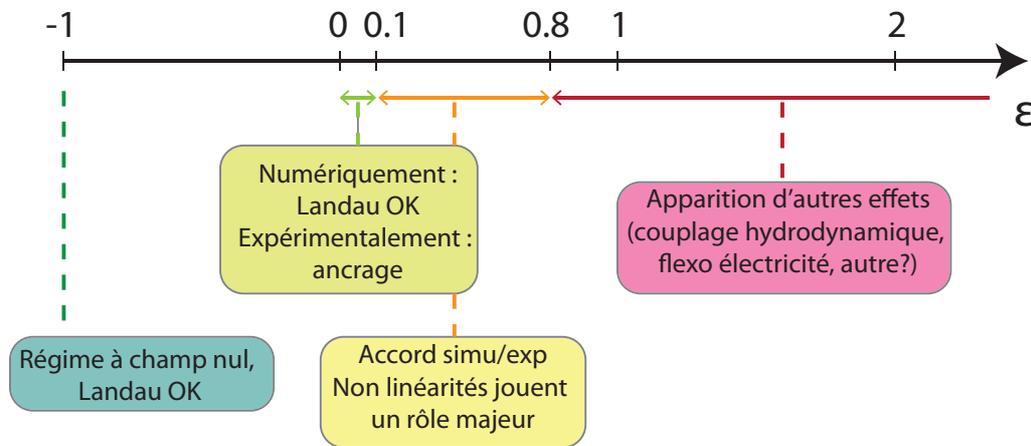


FIGURE 4.25 – Illustration des conclusions de ce chapitre

1. $\epsilon = -1$: Lorsque l'on coupe le champ, c'est à dire dans les trempes à -1, le système expérimental comme le système numérique suivent les prédictions de la théorie linéarisée au seuil.
2. $0 \leq \epsilon \leq 0.1$: Le système numérique suit les prédictions de la théorie linéarisée au seuil, mais à cause de l'ancrage ce régime n'est pas observable dans le système expérimental.
3. $0.1 < \epsilon \leq 0.8$: Dans ce régime, l'influence de l'ancrage devient négligeable, par contre les non linéarités du système doivent être prises en compte et la simulation

numérique directe du comportement à partir de l'énergie libre écrite au premier chapitre rend très bien compte de la dynamique expérimentale du système.

4. $0.8 \leq \varepsilon$: Dans ce régime le système expérimental est plus rapide que les simulations numériques et il faudrait donc sûrement prendre d'autres phénomènes en compte comme les re-circulations hydrodynamiques par exemple pour rendre compte correctement de l'évolution des temps de réponse.

Dans le prochain chapitre nous allons étudier plus en détail la dynamique du système en nous intéressant plus particulièrement à l'allure exacte de la réponse à une marche de potentiel. Nous nous intéresserons aussi au passage du point critique et aux trempes négatives que nous avons pour le moment éludées hors de la trempe à $\varepsilon = -1$

Chapitre 5

Dynamique moyenne hors équilibre

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement moyen du système lors de marches de potentiel. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'équation d'évolution dérivée de l'énergie libre à la Landau n'est pas la bonne description du système au dessus du seuil car expérimentalement l'évolution des temps de réponse en fonction de ε n'est pas celle prédite théoriquement. Cependant, lors des trempes de petite amplitude, le comportement ressemble fortement à celui prédit par l'équation à la Landau, avec un temps de réponse différent de celui prédit par cette même théorie. Ainsi nous nous demanderons si il existe au dessus du seuil une plage de ε pour laquelle la solution de l'équation à la Landau pourrait fonctionner, avec un temps caractéristique $\tau(\varepsilon)$ donné par les expériences. Quand ça ne sera pas possible, nous chercherons à savoir si la réponse donnée par la simulation numérique est meilleure. [74]

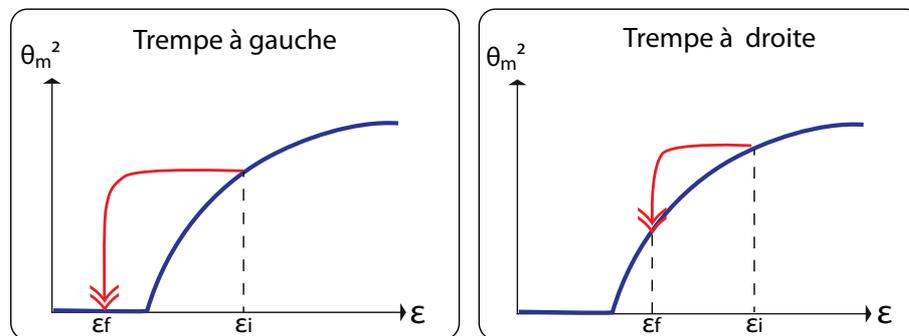


FIGURE 5.1 – Schéma de principes des différentes trempes

En particulier lors de l'étude des fluctuations hors de l'équilibre dans la deuxième partie de cette thèse, nous aurons besoin de soustraire à chaque évolution temporelle le comportement moyen attendu (l'espérance en termes de traitement du signal). Pour cette opération, il serait utile de posséder la solution théorique des évolutions hors équilibre, ce que nous allons essayer d'obtenir dans ce chapitre.

Dynamique selon l'équation à la Landau

Pour commencer, on rappelle l'équation d'évolution qui devrait décrire la dynamique du système si celui-ci suivait celle dérivée des équations développées au voisinage du seuil (en utilisant l'approximation sinusoïdale).

On réécrit l'équation (4.11) en introduisant $\tau(\varepsilon)$ en lieu et place de τ_0 qui a été mesuré au chapitre 3, comme on peut le voir par exemple sur la figure (4.17), ce qui nous donne l'équation (5.1).

$$\tau(\varepsilon) \frac{d\theta_m}{dt} = \varepsilon\theta_m - \frac{1}{2}(\kappa + \gamma + 1)\theta_m^3 \quad (5.1)$$

Bibliographie :

Dans la littérature, on trouve peu de publications concernant l'étude complète de la réalisation expérimentale de marches de potentiel dans le cas de la transition de Fréedericksz dans une cellule simple ; en effet l'intérêt commercial est de diminuer le temps nécessaire à la commutation de la cellule par des astuces technologiques sans décrire dans le détail la dynamique de commutation. Un article de 2006 de Hind et al. [78] mesure l'évolution temporelle de la capacité d'une cellule de cristal liquide lors de marches entre 2 valeurs de ε de part et d'autre du point critique. Ils montrent que lors d'une trempe décroissante passant le point critique, le temps de relaxation dépend très peu du point de départ. Les auteurs présentent 2 figures (correspondant à deux cristaux liquides différents) sur lesquelles on peut voir que si θ_m reste très très petit l'ajustement théorique est très satisfaisant, alors que dès que θ_m devient suffisamment grand, l'accord entre théorie et expérience devient relativement mauvais. Les auteurs attribuent cet écart entre théorie et expérience à la non prise en compte du phénomène de backflow¹ sans discussion sur les effets possibles des non linéarités.

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord nous intéresser aux trempes à droite du point critique (ε_i et $\varepsilon_f \geq 0$), puis aux trempes à gauche qui franchissent le seuil de l'instabilité ($\varepsilon_i \geq 0$ et $\varepsilon_f \leq 0$), ce qui nous amènera à rediscuter les trempes à $\varepsilon_f = -1$ étudiées au chapitre précédent. Nous verrons ensuite quel éclairage nous apportent les simulations numériques.

1. Le backflow est un phénomène hydrodynamique de recirculation, c'est à dire qu'il y a un écoulement moyen dans la cellule [37]

5.1 Trempes à droite

Dans ce paragraphe, nous allons uniquement regarder des trempes partant d'un $\varepsilon_i > 0$ pour tremper à $0 < \varepsilon_f < \varepsilon_i$ comme il est illustré sur la figure 5.1 b).

5.1.1 Ajustement complet de la trempe

Lors d'une variation instantanée de ε_0 à ε_f à droite du seuil, le système doit donc suivre l'évolution décrite par l'équation (5.2) où l'on a directement écrit le temps de réponse $T_{rep}(\varepsilon_f) = \frac{\tau(\varepsilon_f)}{2\varepsilon_f}$. Les valeurs initiales et finales de θ^2 sont mesurées sur la trempe expérimentale.

$$\theta^2(t) = \frac{\theta^2(\infty)}{1 + \left(\frac{\theta^2(\infty)}{\theta^2(0)} - 1 \right) \exp\left(-\frac{t}{T_{rep}(\varepsilon_f)}\right)} \quad (5.2)$$

Mesure du temps de réponse

Dans le chapitre précédent, au paragraphe (4.3.3), nous avons tracé $\frac{\theta_m^2(\infty)}{\theta_m^2(t)} - 1$ en représentation semi-logarithmique pour mesurer le temps de réponse $T_{rep}(\varepsilon_f)$ lors d'une marche de potentiel (voir équation (5.3)). Nous avons alors vu que dans la représentation de l'équation (5.3), aux temps très courts, le système s'éloignait de la décroissance purement linéaire attendue lorsque l'amplitude des marches devenait importante.

$$\log\left(\frac{\theta_m^2(\infty)}{\theta_m^2(0)} - 1\right) = cste - \frac{t}{T_{rep}(\varepsilon)} \quad (5.3)$$

Ajustement complet d'une trempe

Dans ce paragraphe nous allons donc comparer la solution (5.2) dans laquelle nous aurons pris comme valeur de $T_{rep}(\varepsilon_f)$ la valeur mesurée précédemment lors de la mesure du temps de réponse des trempes, dans le régime final. La qualité de l'ajustement se devine à l'œil en représentation log-log comme on peut le voir sur la figure 5.2 où l'on a tracé la réponse du système à trois marches de potentiel différentes : deux marches partant du même ε_i (0.6) et arrivant à des ε_f différents, 0.1 et 0.5 (respectivement les ronds verts et les carrés oranges), ainsi qu'une autre marche de faible amplitude partant de $\varepsilon_i = 0.1$ et allant à $\varepsilon_f = 0.015$ (triangles violets).

On voit que la solution approchée (5.2) représentée en pointillé sur la figure 5.2 semble bien traduire le comportement expérimental pour la petite trempe au voisinage du point critique et semble être très différente du comportement expérimental pour la trempe de plus grande amplitude qui est aussi plus éloignée du seuil.

Pour quantifier cet effet et voir à quels paramètres l'écart à la solution théorique (5.2) était du, nous avons calculé l'écart à la solution générale s défini à la formule (5.4) où $\theta_{exp}^2(t)$ représente la réalisation expérimentale et $\theta_{fit}^2(t)$ la solution générale.

$$s = \theta_{exp}^2(t) - \theta_{fit}^2(t) \quad (5.4)$$

Nous avons tracé sur la figure 5.3 a) l'évolution de $s(t)$ dans les différentes trempes. On voit bien que la différence entre la réalisation expérimentale et la solution générale est maximale au début de la trempe, ce qui justifie *a posteriori* la mesure du temps caractéristique sur la fin de la trempe au chapitre précédent.

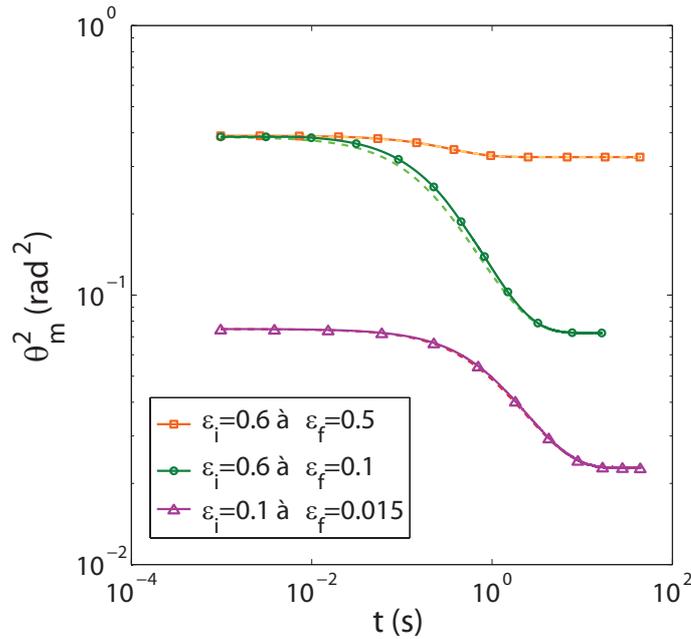


FIGURE 5.2 – Ligne continue et symboles : trempes à droite du point critique mesurées expérimentalement. En pointillé sur chacune des courbes est présentée la solution théorique correspondante (même θ_i et θ_f , temps caractéristique mesuré au chapitre précédent).

On voit que les écarts maximaux ne se retrouvent pas nécessairement pour des grands ε mais surtout pour des grandes valeurs de $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i$.

Pour mieux rendre compte de ce phénomène, nous avons tracé sur la figure 5.3 b) la somme de s , \mathfrak{X}^2 défini par l'équation (5.5) en fonction de $\Delta\varepsilon$, correspondant à l'amplitude de la modulation des différentes trempes.

$$\mathfrak{X}^2 = \sum_t s^2(t) \quad (5.5)$$

Sur la figure 5.3 b) les 3 points à $\Delta\varepsilon = 0.1$ correspondant aux 3 trempes partant respectivement de 0.6, 0.3 et 0.1 sont superposés à cette échelle. On voit donc que le paramètre important est bien la profondeur de la trempe $\Delta\varepsilon$ et non le point de départ (ou d'arrivée) de la trempe. On peut expliquer ce phénomène en remarquant que l'évolution de $1/T_{rep}$ est lente avec ε et que entre ε_i et $(\varepsilon_i - \delta\varepsilon)$ on peut considérer que τ_0/T_{rep} est bien proportionnel à ε et que donc la solution générale (5.2) est valable.

5.1.2 Trempe au point critique

Sur la figure 5.4 a) on montre une trempe au point critique de faible amplitude ($\Delta\varepsilon = 0.1$). Même si à première vue l'ajustement aux données expérimentales paraît très bon, ce qui correspond à ce que l'on a vu au paragraphe précédent pour les trempes de faible amplitude, on voit cependant que lorsque l'on trace la différence s sur la figure 5.4 b), les deux courbes sont en réalité différentes au tout début de la trempe.

Que ce soit dans les trempes à droite ou dans les trempes au point critique, le maximum de la différence entre les courbes expérimentales et théoriques est supérieur à

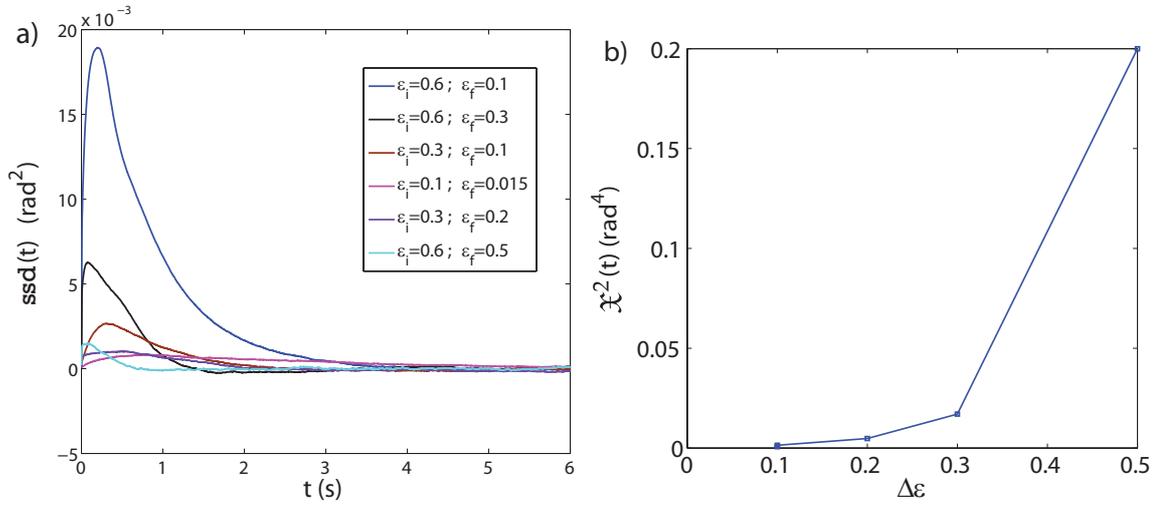


FIGURE 5.3 – a) Comparaison des ajustements sur toute la trempe et des données expérimentales montrés sur la figure 5.2 pour les différentes trempes à droite du point critique ; b) χ^2 pour les différentes trempes en fonction de $\Delta\varepsilon$

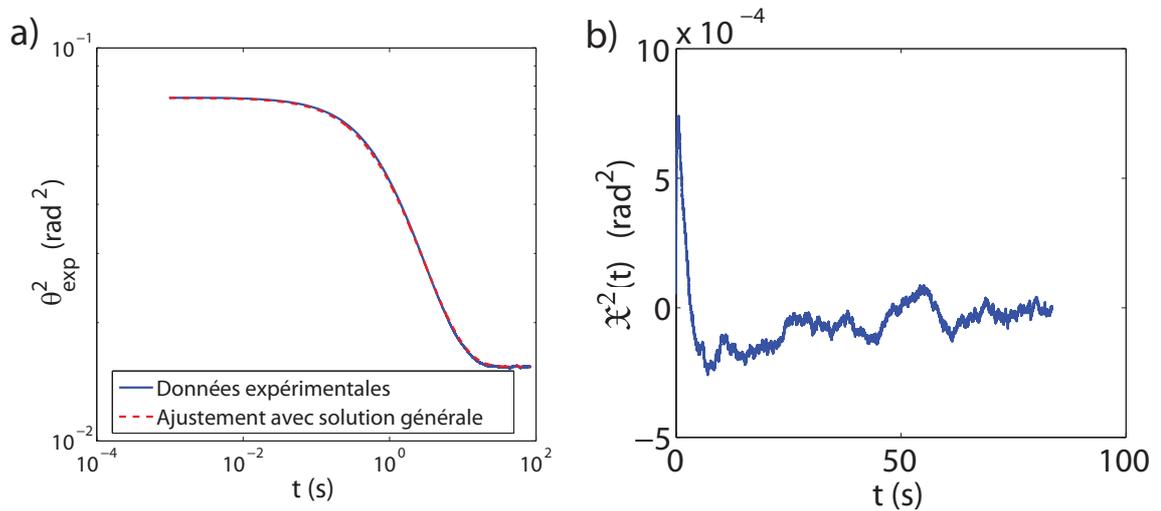


FIGURE 5.4 – a) Marche de $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0$. Le fit est ajusté avec $\tau_0/T_{\text{rep}} = 0.06$
 b) $s(t) = \theta_{\text{exp}}^2 - \theta_{\text{fit}}^2$ au cours du temps lors de la trempe à $\varepsilon_f = 0$

l'ordre de grandeur des fluctuations que nous voulons mesurer. Typiquement, pour la trempe de $\varepsilon_i = 0.1$ au point critique, c'est à dire dans le cas de la trempe de la figure 5.4, la variance des fluctuations doit varier entre 0.5 et 10^{-7}rad^2 .

Cette figure nous permet de faire la transition avec le paragraphe suivant dans lequel on va s'intéresser dans le détail au régime initial lors des trempes en passant de la droite à la gauche du point critique. On a en effet vu ici qu'il n'y avait pas de spécificité particulière des trempes au point critique, en particulier que l'on avait la même qualité d'ajustement entre la courbe expérimentale et la prédiction par la théorie développée au voisinage du seuil lors des trempes au point critique, et lors des trempes à droite du point critique.

5.2 Vers les trempes à gauche du point critique

Dans ce paragraphe nous voulons faire la transition entre les trempes à droite du point critique (ε_i et $\varepsilon_f \geq 0$) et les trempes à gauche du point critique ($\varepsilon_i \geq 0$ et $\varepsilon_f \leq 0$) et en particulier la trempe à $\varepsilon_f = -1$ du début du chapitre précédent. En effet, nous avons vu au début de ce chapitre que la trempe à -1, c'est à dire en l'absence de champ électrique, avait un comportement qui est bien décrit par l'approximation à la Landau de l'énergie libre, avec en particulier une longue décroissance parfaitement exponentielle aux temps courts.

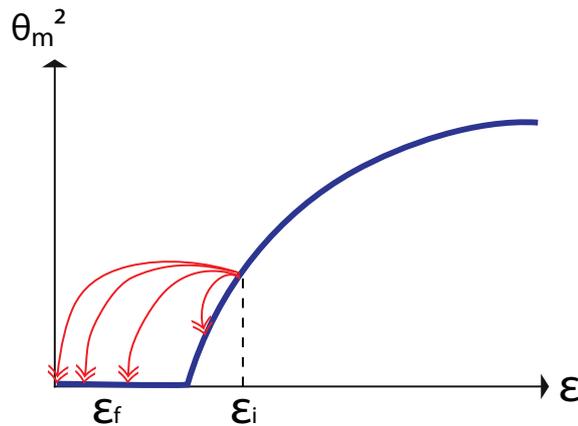


FIGURE 5.5 – Schéma de principes des trempes que nous allons réaliser expérimentalement puis numériquement pour étudier le passage des trempes à droite du point critique vers celles à gauche du point critique

Dans ce chapitre, nous allons donc tracer les résultats des trempes illustrées sur la figure 5.5 en simple représentation semi-logarithmique. Lors de la trempe à -1, $\theta_m^2(\infty) = 0$, pour les trempes finissant à des valeurs de $\varepsilon_f \neq -1$, nous tracerons $\theta_m^2(t) - \theta_m^2(\infty)$ en fonction du temps en représentation semi logarithmique et nous nous intéresserons à l'existence ou non d'un premier régime de décroissance exponentielle dont nous mesurerons le temps caractéristique.

Aux temps longs, le système rattrape normalement le régime de la réponse linéaire et doit donc intercepter son état d'équilibre avec une autre exponentielle décroissante.

5.2.1 Réalisation expérimentale

Nous avons commencé par réaliser 2 séries d'une dizaine de marches partant d'un même ε_i (pour la première série, $\varepsilon_i = 0.2$ et pour la seconde série, $\varepsilon_i = 0.1$) et allant à différents $\varepsilon_f < \varepsilon_i$ comme il est illustré par quelques réalisations de la première série de trempes sur la figure 5.5.

Sur la figure 5.6 on a tracé pour différents ε_f la différence $\theta_m^2(t) - \theta_m^2(\infty)$ lors des trempes partant de $\varepsilon_i = 0.2$.

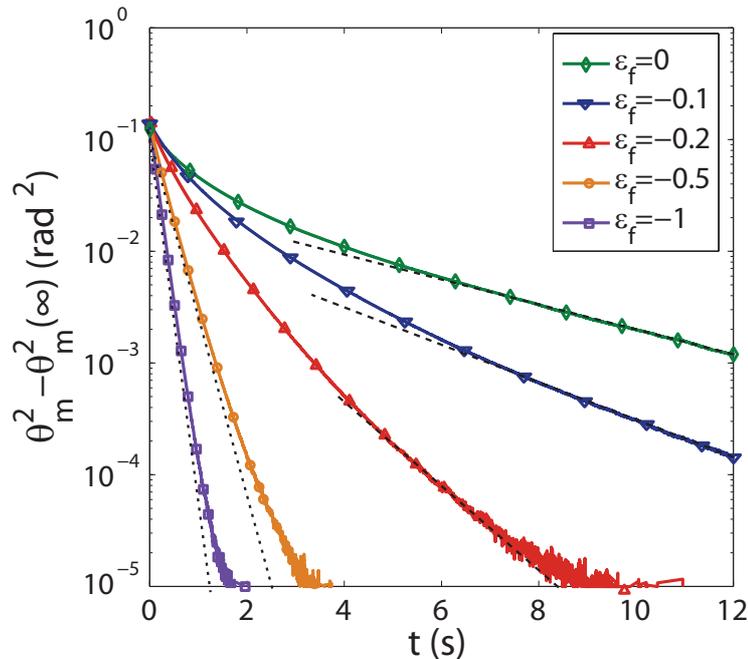


FIGURE 5.6 – Réponses aux marches de potentiel partant de $\varepsilon_i = 0.2$. Les 2 droites en points montrent la décroissance aux temps courts alors que les 3 droites en pointillés montrent la décroissance exponentielle aux temps longs que l'on peut mesurer sur certaines trempes à gauche.

On voit que la réponse aux marches de potentiel est très différentes selon la valeur de ε_f . Quand on se rapproche de $\varepsilon_f = -1$ la décroissance se rapproche d'une décroissance purement exponentielle sur toute la durée de la trempe, alors que quand on est proche de $\varepsilon_f = 0$ on observe plutôt une décroissance exponentielle aux temps longs et un régime initial sur lequel on peut mesurer un temps de réponse en mesurant la pente de la tangente initiale. Au chapitre précédent, on regardait les trempes en se plaçant dans la représentation la mieux adaptée, à savoir $\theta(\infty)/\theta(t) - 1$, cependant on peut montrer que le développement de la solution générale de la trempe aux temps longs donne une décroissance exponentielle que l'on peut mesurer en simple représentation semi-logarithmique, comme on le vérifie ici.

5.2.2 Temps de réponse

Sur la figure 5.7 on trace l'inverse du temps de réponse mesuré aux temps courts (tangente initiale ajustée sur les trempes partant de $\varepsilon_i = 0.2$ (étoiles roses) et $\varepsilon_i = 0.1$ (triangles mauves) en fonction de ε_f .

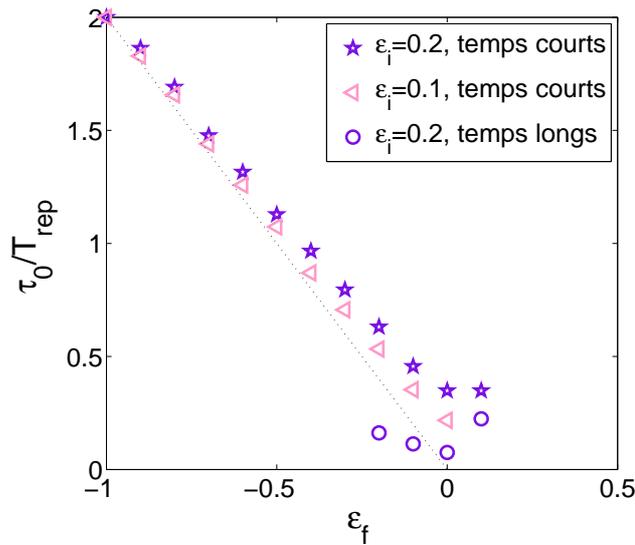


FIGURE 5.7 – Inverse du temps de réponse mesuré : aux temps courts sur les trempes partant de $\epsilon_i = 0.2$ (étoiles violettes) et $\epsilon_i = 0.1$ (triangles mauves) en fonction de ϵ_f et aux temps longs sur les trempes partant de $\epsilon_i = 0.2$ (ronds violets)

Pour les 2 séries de trempes, jusqu’au seuil, les points s’alignent sur une droite située au dessus de la droite théorique de pente -2 qui intercepterait le point (0,0). En effet, les temps de réponse ne divergeant pas, le point à $\epsilon_f = 0$ est forcément supérieur à 0, et si on n’attendait pas nécessairement une droite, on s’attendait à ce que les points soient situés au dessus de la droite de pente -2.

Sur la série de trempes partant de $\epsilon = 0.2$, on a aussi mesuré le temps de réponse aux temps longs tels qu’on peut le voir sur certaines courbes de la figure 5.6 que l’on trace sur la même figure 5.7.

Sur la figure 5.8, on trace l’inverse des temps mesurés au chapitre lors de l’ajustement des marches que l’on compare aux temps mesurés dans ce paragraphe.

On vérifie qu’en représentation semi-logarithmique, c’est bien le temps de réponse aux temps longs qui correspond aux temps de réponse mesurés dans le cadre du régime linéaire comme permettait de le voir la figure 4.17.

On observe que les temps de réponse aux temps courts plafonnent quand $\epsilon_f \rightarrow \epsilon_i$ vers la valeur du temps de réponse mesuré dans le cadre du régime linéaire du chapitre précédent. Lors de la mesure aux temps courts dans les trempes en représentation semi-logarithmique simple, $1/T_{rep}(0)$ est fixé à la valeur 2 et $1/T_{rep}(\epsilon_f \rightarrow \epsilon_i)$ tend vers la valeur mesuré dans le régime linéaire à $\epsilon_0 = \epsilon_f \approx \epsilon_i$. Cette valeur est d’autant plus grande que ϵ_i est grand, et donc les points expérimentaux seront d’autant plus haut au dessus de la droite de pente -2. À l’inverse, plus ϵ_i sera proche de 0 et plus l’inverse des temps de réponse aux temps courts se répartiront sur une droite de pente proche de -2 ; c’est ce que nous allons vérifier en détail dans le prochain paragraphe en procédant à la simulation numérique des marches à gauche du point critique.

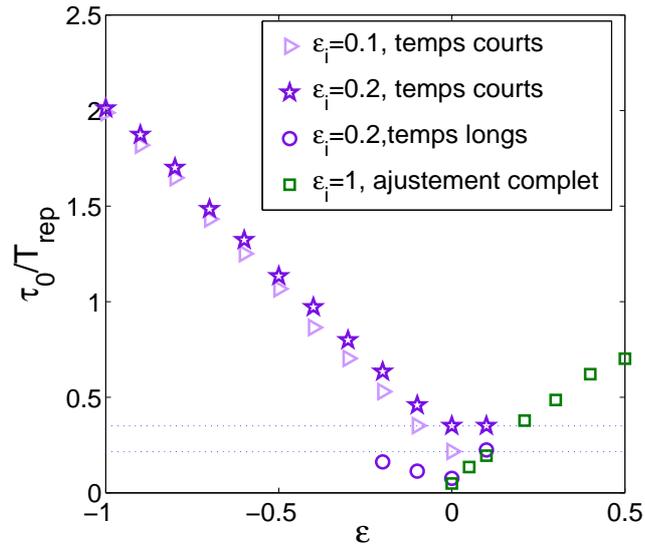


FIGURE 5.8 – $1/T_{rep}$ en fonction de ϵ_f mesurés sur les trempes de différentes manières.

5.3 Simulations numériques des marches à gauche du point critique

Dans ce paragraphe nous avons choisi de simuler les trempes à gauche et de mesurer comme dans le paragraphe précédent le temps de réponse lors du régime initial de la trempe afin de vérifier les conclusions du paragraphe précédent.

Nous commençons par réaliser la même série de trempes que celle du paragraphe précédent, à savoir les trempes de $\epsilon_i = 0.2$ à $\epsilon_f < \epsilon_i$ et nous traçons les mêmes trempes (mêmes ϵ_f) qu'à la figure 5.7 sur la figure 5.9 a).

Sur la figure 5.9 a), on observe la même évolution des trempes que sur la figure 5.6, à savoir une parfaite décroissance exponentielle pour $\epsilon_f = -1$ et l'apparition d'un comportement exponentiel aux temps courts pour ϵ_f se rapprochant de 0.

Sur la figure 5.9 b), on trace l'inverse du temps de réponse mesuré sur la tangente initiale des marches simulées numériquement entre $\epsilon_i = 0.2$ et ϵ_f ainsi que ces mêmes temps mesurés lors des réalisations expérimentales. On observe la très bonne correspondance entre les 2 séries de points, ce qui signifie que le comportement du système à gauche du point critique est totalement expliqué si l'on tient compte de toutes les non linéarités du système. Il n'y a qu'au seul point $\epsilon = -1$, c'est à dire à champ nul, que l'on peut négliger l'influence des non linéarités.

Par ailleurs, nous avons vérifié que la pente de l'inverse des temps de réponse s'approchait de -2 lorsque $\epsilon_i \rightarrow 0$, et s'éloignait encore plus de cette dernière si l'on augmentait ϵ_i à 0.3 par exemple. Nous n'avons cependant pas eu le temps de faire cette étude avec d'autres ϵ_i que ceux présentés sur la figure 5.10.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que lors d'une marche de potentiel décroissante le système expérimental ne se comportait jamais exactement comme le prédit la solution

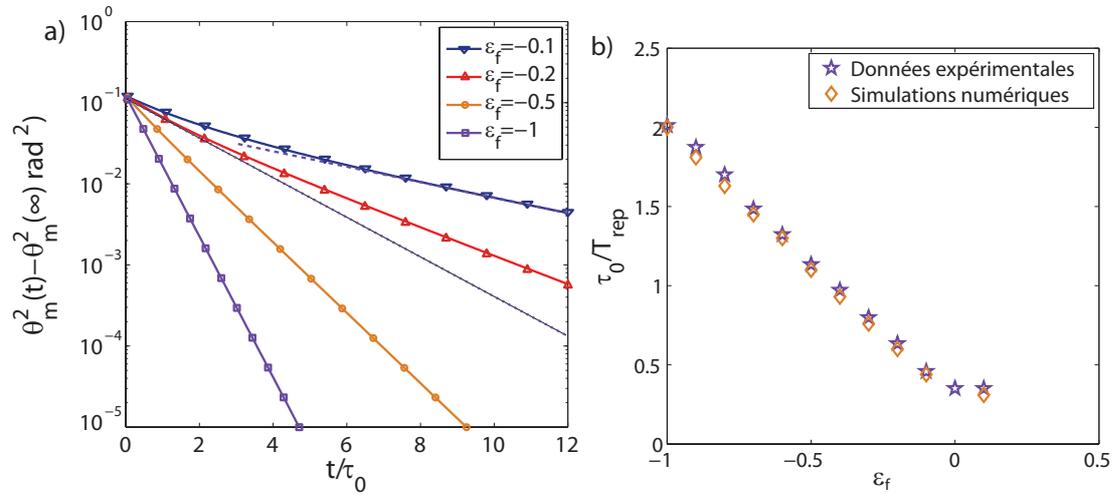


FIGURE 5.9 – a) Réponses mesurées par les simulations numériques à un échelon de tension (marches à gauche); b) $\tau_0/\Gamma_{\text{rep}}$ en fonction de ε_i lors de trempes depuis $\varepsilon_i = 0.2$: \square roses : simulations numériques, \diamond bleus : données expérimentales

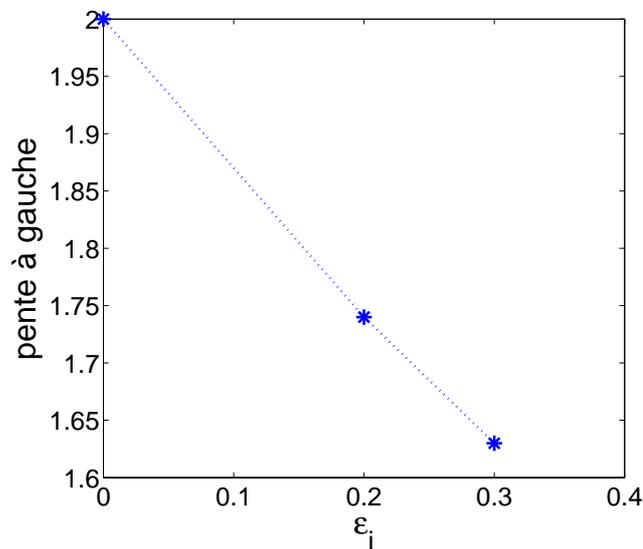


FIGURE 5.10 – Pente de l'inverse des temps de réponses renormalisés à $1/\tau_0$ mesurés lors des simulations numériques en fonction de ε_i

de l'équation écrite au voisinage du seuil et nous ne pourrions jamais utiliser de solution théorique pour calculer les fluctuations lors de la réponse à une marche de potentiel.

Il est cependant intéressant de voir que lors de petites trempes, quelles soient proches ou éloignées du point critique, la solution (5.2) est une bonne approximation de la trempe expérimentale. On peut relier cette constatation au fait que sur de petites plages de ε on peut considérer que $1/T_{rep}$ dépend linéairement de ε .

Nous avons aussi montré que l'inverse du temps de réponse lors de trempes à gauche suivait bien une loi linéaire fonction de ε_f , mais pas avec la dépendance attendue, ce qui signifie que dès que le champ électrique est présent, on ne peut plus négliger ses non linéarités en développant en série l'énergie libre.

Conclusions sur la première partie

Dans cette première partie, après avoir décrit le système expérimental, nous avons étudié l'ensemble des comportements moyens (statique et dynamique) de la transition de Fréedericksz.

Nous avons commencé par rappeler les développements classiques basés sur une approche thermodynamique de la transition de Fréedericksz qui néglige les effets de couplage hydrodynamiques, puis, comme les auteurs de la littérature, nous avons très bien réussi à reproduire le comportement statique de la transition de Fréedericksz.

Nous avons ensuite montré les limites du développement de l'énergie libre au seuil de la transition de Fréedericksz dans l'étude dynamique. Ce désaccord entre le développement de l'énergie libre et la solution expérimentale ne peut être dû aux effets hydrodynamiques car ceux-ci auraient pour conséquence d'accélérer le système, or c'est l'inverse qui est observé. Au contraire, l'accord entre les simulations numériques qui tiennent compte des non-linéarités et de l'expérience montre bien que c'est dans le développement au voisinage du seuil que se trouve la limite.

On trouve une remarque en ce sens dans le livre de Stewart [37] mais nous n'avons pas trouvé à ce jour d'étude expérimentale de cette envergure de la dynamique de la transition de Fréedericksz en champ électrique.

Nous avons donc montré expérimentalement que du fait des non-linéarités, le système est plus lent que ce que prédit le développement linéaire habituellement usité. Nous avons montré que jusqu'à des valeurs du paramètre de contrôle de l'ordre de $\varepsilon \approx 1$, cette différence est due à l'influence des non-linéarités car la simulation numérique que nous avons implémentée reproduit parfaitement les données expérimentales.

Enfin, nous avons montré qu'à droite du point critique, lors de la réponse du système à une petite marche de potentiel, on peut assez bien décrire la réponse expérimentale par la théorie développée au voisinage du seuil, en prenant comme temps caractéristique la valeur mesurée dans le cadre de la réponse linéaire du chapitre 4. La qualité de l'ajustement ne dépend que de la profondeur de la trempe et non de la distance au point critique, ce que l'on explique en considérant que sur la plage de ε concernée l'inverse du temps de réponse varie linéairement avec ε comme le veut la théorie développée au voisinage du seuil.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous allons chercher à mesurer les fluctuations du système par rapport à son comportement moyen lors de sa réponse à une marche de potentiel. Pour cela, il nous faudra retrancher à chacune des réalisations individuelles le comportement moyen du système. On aurait pu imaginer soustraire à chaque réalisation la fonction de réponse calculée en résolvant l'équation d'évolution temporelle. Cependant, les résultats présentés dans cette partie nous montrent bien que ça ne sera pas possible et qu'il faudra alors estimer cette évolution expérimentalement en moyennant la réponse du système sur un certain nombre de réalisations.

Deuxième partie

Physique statistique

Chapitre 6

Physique statistique dans la transition de Fréedericksz

Dans cette deuxième partie du manuscrit, nous allons étudier la physique statistique autour de la transition de Fréedericksz, c'est à dire le comportement des fluctuations lors des régimes à l'équilibre et hors de l'équilibre, lors d'évolutions moyennes hors du cadre de la réponse linéaire.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux fluctuations du paramètre d'ordre en régime stationnaire (c'est à dire ε constant) et nous commencerons par réécrire l'équation de Langevin que nous linéariserons autour de la position d'équilibre à laquelle nous travaillerons. De cette équation nous tirerons l'expression théorique de la variance des fluctuations, ce qui nous permettra de mettre en œuvre une nouvelle méthode de détermination du champ critique ainsi que de mesurer l'aire effective du laser. Nous effectuerons alors des mesures stationnaires de la variance afin de déterminer U_c et \mathcal{A} .

Nous détaillerons ensuite le passage des mesures à l'équilibre aux mesures hors de l'équilibre. Nous expliquerons alors le protocole d'obtention des fluctuations lors d'une marche de potentiel. Nous pourrions ainsi étudier le comportement de la variance lors de marches de potentiels croissantes et décroissantes.

6.1 Description statistique de la transition de Fréedericksz

Couple appliqué au système par le bruit

Pour étudier quantitativement la physique statistique de la transition de Fréedericksz, on doit rajouter la contribution du bruit dans l'équation d'équilibre des couples (4.11). On introduit alors ζ_v le couple dû au bruit thermique par unité de volume et $\zeta = \int_V \zeta_v dv$, le couple total dû au bruit thermique dans le volume de l'échantillon sur lequel on fait la mesure. Par rapport aux calculs écrits dans le chapitre 4 à l'équation (4.22), ζ_1 et ζ sont reliés par la relation $\zeta_1 = \frac{\tau_0}{\gamma V} \zeta$.

L'équilibre des couples permet d'obtenir l'équation de Langevin (6.1) où l'on a gardé les termes de volumes pour avoir la bonne normalisation du bruit.

$$\gamma \mathcal{V} \dot{\theta}_m = \frac{\mathcal{V} \pi^2 k_1}{L^2} \left[\varepsilon \theta_m - \frac{1}{2} (\kappa + \Upsilon + 1) \theta_m^3 \right] + \zeta \quad (6.1)$$

6.1.1 Équation de Langevin linéarisée

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à la description des fluctuations de θ_m et en particulier nous relierons la variance de θ_m , $\sigma_{\theta_m}^2$, au paramètre de contrôle ε et à l'aire effective du laser \mathcal{A} .

Comme dans ce paragraphe nous nous intéressons aux fluctuations spontanées de θ_m autour de sa position d'équilibre (ε fixé), nous pouvons poser $\theta_m = \theta_0 + \delta\theta$ avec $\theta_0 = \langle \theta_m \rangle_t$.

En se souvenant de l'expression de la solution stationnaire (2.36) :

$$\theta_m^2 = 2\varepsilon / (\kappa + 1 + Y) \quad (6.2)$$

l'équation (6.1) devient :

$$\gamma \mathcal{V} \frac{d\delta\theta}{dt} = -K\delta\theta + \xi \quad (6.3)$$

où l'on a défini par analogie avec une particule dans un puit harmonique une raideur effective K telle que :

$$K = 2\varepsilon \frac{\mathcal{V}\pi^2 k_1}{L^2} \quad (6.4)$$

6.1.2 Expression de la variance $\sigma_{\theta_m}^2$ en fonction de ε et de \mathcal{A}

La variance de θ_m est définie de par la relation :

$$\sigma_{\theta_m}^2 = \left\langle \theta_m^2 - \langle \theta_m \rangle_t^2 \right\rangle_t = \langle \delta\theta^2 \rangle_t \quad (6.5)$$

Pour obtenir l'expression de la variance en fonction de ε on écrit l'équipartition de l'énergie qui associe $\frac{1}{2}k_B T$ à chaque terme quadratique de l'énergie, $\frac{1}{2}K < \delta\theta^2 >$ ici, et l'on obtient l'expression (6.6) :

$$\sigma_{\theta_m}^2 = \frac{k_B T}{K} = \frac{1}{2\varepsilon} \frac{k_B T L}{\pi^2 k_1 \mathcal{A}} \quad (6.6)$$

- On voit que la variance est inversement proportionnelle à ε , c'est à dire qu'elle doit théoriquement diverger pour $\varepsilon = 0$ puis décroître au fur et à mesure que ε augmente. Ce résultat va nous permettre de mesurer d'une autre façon qu'avec le diagramme de transition de phase la valeur de seuil de l'instabilité de Fréedericksz, ce que nous développerons dans le paragraphe suivant.
- L'expression de $\sigma_{\theta_m}^2$ fait aussi intervenir l'inverse de l'aire effective du laser \mathcal{A} . Cela signifie que plus le faisceau laser sera étendu, moins la variance sera élevée, ce qui se comprend car plus l'aire \mathcal{A} est élevée, plus le volume d'échantillon sur lequel on moyenne θ_m lors de la mesure est grand, et donc moins l'influence relative des fluctuations se fait sentir. Ce résultat nous permettra de mesurer l'aire effective du laser.

1. $\langle \cdot \rangle_t$ représente une opération de moyenne temporelle

6.2 Mesure statique de la variance

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés stationnaires de la variance. En particulier, dans un premier paragraphe nous allons regarder les détails de la mesure de la variance de θ_m , puis nous regarderons comment la mesure de cette dernière permet de mesurer avec précision la valeur du point critique. Nous discuterons ensuite la différence entre la mesure de la variance de θ_m et la mesure de la variance de ϕ expression quadratique de θ_m . Enfin nous appliquerons la mesure de la variance à la mesure de l'aire effective du laser.

6.2.1 Mesure de la variance, erreur relative

Pour évaluer la variance du système, on acquiert un signal d'une durée t à une fréquence f_{acq} sur lequel on calcule par moyenne temporelle la variance définie par la formule (6.5). Si tous les points de cette série étaient indépendants, alors on estimerait la variance σ_N^2 sur N points indépendants tels que $N = T \times f_{acq}$. Nous allons dans ce paragraphe nous placer à $\varepsilon = 0.1$ afin de caractériser les mesures de variance que nous allons réaliser. Nous généraliserons ensuite nos résultats aux autres valeurs de ε .

À $\varepsilon = 0.1$, le temps caractéristique d'évolution du système, T_{rep} , est de 3 secondes. Si l'on acquiert à une fréquence élevée (ce qui est le cas car notre carte ne nous permet pas d'acquérir en dessous d'1 kHz pour des raisons de filtre numérique que l'on ne peut court circuiter), un certain nombre des points présents dans l'acquisition ne pourront être considérés comme indépendants ; on estimera alors la variance sur un nombre de points indépendants très inférieur à $T \times f_{acq}$. Approximativement, on peut dire que N , dans notre cas, peut être égal au nombre de points espacés de $3 * T_{rep}$ dans le signal, c'est à dire que pour une acquisition de 10 minutes on aurait $N = \frac{T}{3T_{rep}} \approx 70$ points indépendants, ce qui est peu.

Afin d'évaluer l'erreur que l'on commet sur l'estimation de la variance en procédant de cette manière, nous rappelons quelques formules de traitement du signal (voir par exemple le livre de Pillai et Papoulis [79]) :

- L'erreur relative sur le moment d'ordre n d'une variable aléatoire X mesurée à travers N mesures indépendantes est donnée par la formule (6.7) :

$$\frac{\delta \langle X^n \rangle}{\langle X^n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\langle X^{2n} \rangle - \langle X^n \rangle^2}{\langle X^n \rangle^2}} \quad (6.7)$$

- Si θ_m est une variable aléatoire gaussienne alors on a la relation (6.8)

$$\langle (\theta_m - \langle \theta_m \rangle)^4 \rangle = 3 \langle (\theta_m - \langle \theta_m \rangle)^2 \rangle^2 \quad (6.8)$$

Dans notre cas, on doit donc avoir, sur une acquisition d'une dizaine de minutes, l'erreur relative suivante :

$$\frac{\delta \sigma_{\theta_m}^2}{\sigma_{\theta_m}^2} = \sqrt{\frac{3-1}{70}} \approx 0.17 \quad (6.9)$$

C'est à dire que sur une mesure de la variance sur un fichier de 10 minutes, l'erreur relative est de l'ordre de 17%. On réalise alors plusieurs acquisitions de 10 minutes sur lesquelles on mesure la variance et on trace l'histogramme des variances ainsi obtenues sur la figure 6.1, on note que la dispersion des valeurs mesurées est compatible avec une telle erreur, bien que l'estimation de N ne soit pas très rigoureuse.

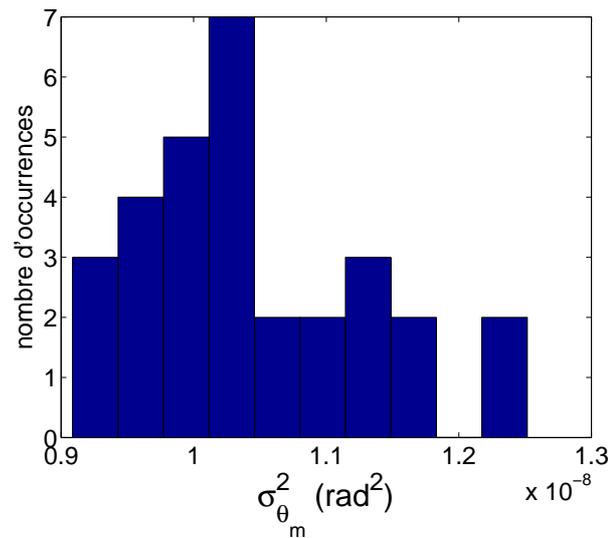


FIGURE 6.1 – Histogramme des valeurs de la variance à $\varepsilon = 0.1$ lors de 30 acquisitions de 10 minutes de signal stationnaire.

Si l'on acquiert des séries plus longues (environ une heure), la variance mesurée par moyenne temporelle augmente systématiquement (on a donc un décalage de la valeur moyenne de la variance sur plusieurs acquisitions), ce qui est en fait dû à des fluctuations basses fréquences (dérives). Ces fluctuations lentes ne sont évidemment pas dues aux fluctuations qui nous intéressent, surtout si l'on se base sur l'équation analytique écrite précédemment. Il est donc possible de filtrer le signal avec un filtre passe haut.

Par la suite, nous avons à chaque fois réalisé plusieurs mesures de la variance que nous avons moyennées afin de construire les différentes figures.

6.2.2 Fluctuations de θ_m , variance et point critique

La théorie des transitions de phase prévoit que lors d'une transition de type second ordre, l'amplitude des fluctuations diverge au point critique. On trace donc sur la figure 6.2 la variance en fonction de ε et on n'observe pas de divergence mais la présence d'un maximum. Cette non divergence de la variance a la même cause que la non divergence des temps de réponse, à savoir l'arrondi de la transition au point critique à cause des effets de taille finie.

On trace sur cette même figure le diagramme de transition de phase obtenu au chapitre 3 dans lequel on avait pris comme champ critique permettant de définir ε la valeur obtenue par l'ajustement de l'intégration numérique. On observe alors que le maximum des fluctuations est un peu décalé par rapport au point critique tel que nous l'avions défini. Nous pensons que la mesure de la variance permet de déterminer plus précisément le point critique étant donné l'étroitesse de la divergence, et à partir de maintenant nous utiliserons cette définition du point critique pour définir ε . Pour la cellule d'épaisseur $15.8 \mu\text{m}$ on a donc :

$$U_c = 0.710V_{rms} \quad (6.10)$$

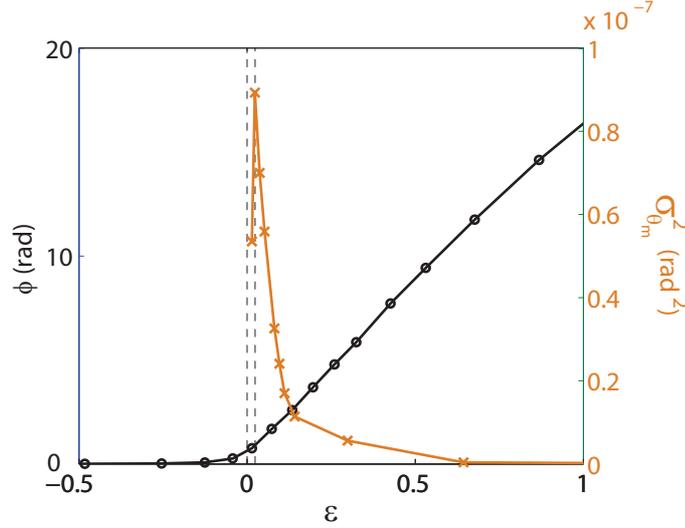


FIGURE 6.2 – \circ noirs : Diagramme de transition de phase expérimental, ϕ en fonction de ε calculé pour $U_c = 0.702V_{rms}$. \times orange : variance de θ_m ($\sigma_{\theta_m}^2$).

Dans la littérature, on trouve $U_c = \sqrt{\frac{\pi^2 k_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}}$ qui est tabulé à 720mV. Cette mesure du champ critique avec les fluctuations est donc plus proche de celle que l'on trouve dans la littérature [55] que la mesure avec l'ajustement numérique réalisée au chapitre 3. La différence peut être attribuée à la contamination de notre échantillon. En effet, lorsque l'on remplit une cellule de cristal liquide que l'on scelle avec de la colle, la température de transition nématique-isotrope diminue sur les premières semaines, puis reste stable. Nos mesures sont faites à 25° et nous les avons comparées à celle de Faetti et al [55] à 25° également, cependant la grandeur pertinente n'est pas la température, mais la différence de température entre la température de travail et la température de transition nématique-isotrope : $\Delta T = T_{N-I} - T$, nous sommes donc a priori à un ΔT plus petit que celui auquel nous avons comparé nos mesures.

6.2.3 Fluctuations de ϕ versus fluctuations de θ_m

Lorsque l'on trace sur une même figure 6.3 l'amplitude des fluctuations de ϕ et celle des fluctuations de θ_m , on se rend compte que les deux courbes sont assez différentes.

En effet les deux grandeurs $\delta\phi$ ou à $\delta\theta_m$ ne sont pas simplement proportionnelles car au premier ordre ϕ et θ_m sont reliés par la formule $\phi = \frac{\phi_0 \nu}{4} \theta_m^2$. On obtient donc la relation (6.11) entre $\delta\theta$ et $\delta\phi$.

$$\delta\phi = \frac{\phi_0 \nu \theta_m}{2} \delta\theta_m \quad (6.11)$$

En remplaçant dans cette expression θ_m par sa fonction de $\sqrt{\phi}$ on obtient :

$$\delta\phi = \sqrt{\phi_0 \nu \phi} \delta\theta_m \quad (6.12)$$

Si notre développement est correct, on devrait retrouver le maximum de la variance de ϕ au point critique en divisant les fluctuations de ϕ par $\sqrt{\phi_0 \nu \phi}$. C'est ce que l'on met bien en évidence sur la figure 6.4.

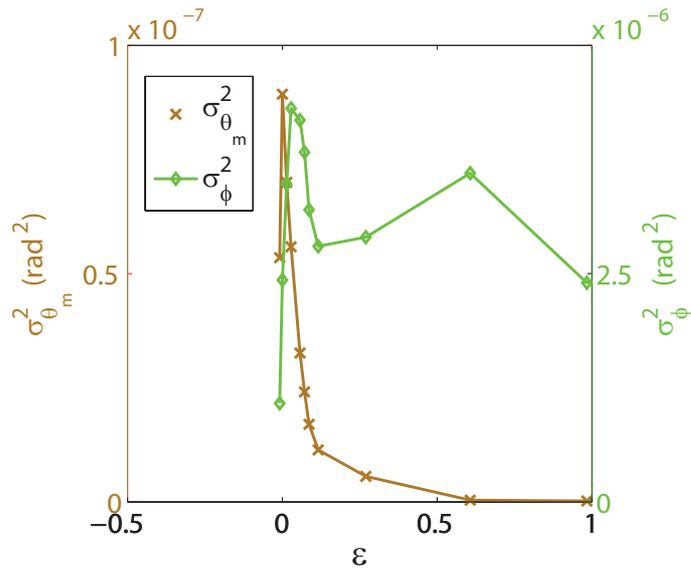


FIGURE 6.3 – Comparaison entre la variance de θ_m (x bleus) et celle de ϕ (* verts) en fonction de ϵ . On remarque bien que le maximum de la variance est atteint pour $\epsilon = 0$ pour θ_m , ce qui n'est pas le cas pour ϕ

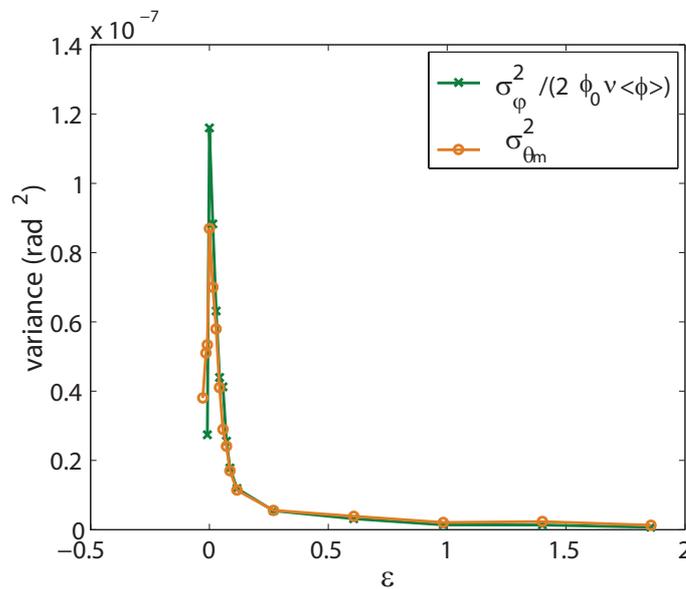


FIGURE 6.4 – Variance de θ_m en fonction de ϵ en orange ; variance re normalisée de ϕ en vert.

Sur la figure 6.4, on note que les deux courbes ne sont pas totalement identiques alors qu'elles sont construites avec les mêmes données. Cette différence tient au fait que la renormalisation utilisée est basée sur un développement au seuil faisant intervenir l'approximation sinusoïdale et n'est donc pas exacte. Il est d'ailleurs remarquable que les 2 courbes se superposent aussi bien jusqu'à des valeurs de ε de l'ordre de 2.

Dans la suite de l'exposé, comme notre interféromètre nous permet de remonter directement à ϕ et non pas au sinus ou au cosinus comme dans un montage entre polariseurs croisés classiques, nous transformerons systématiquement le signal en ϕ en un signal en θ_m .

Il faut noter que si l'on fait des mesures optiques de la variance sans repasser en θ_m (films entre polariseurs croisés par exemple), on pourra avoir l'impression d'un décalage dû au fait que l'on est en train de regarder une fonction quadratique du paramètre d'ordre.

6.2.4 Évolution de la variance en fonction de $1/\varepsilon$; mesure de \mathcal{A}

Au début de ce chapitre, nous avons montré la relation (6.6) qui relie $\sigma_{\theta_m}^2$ à ε et \mathcal{A} que nous récrivons comme suit :

$$\frac{\sigma_{\theta_m}^2 \pi^2 k_1}{L k_B T} = \frac{1}{2\mathcal{A}} \frac{1}{\varepsilon} \quad (6.13)$$

Nous connaissons toutes les grandeurs intervenant dans cette équation sauf l'aire effective du laser que cette mesure permet d'estimer. On trace donc à la figure 6.5 $\frac{\sigma_{\theta_m}^2 \pi^2 k_1}{L k_B T}$ en fonction de $1/\varepsilon$. La pente de la régression linéaire de cette courbe nous donne l'inverse de l'aire effective.

Selon cette mesure, on a pour les petites valeurs de ε : $\mathcal{A} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{m}^2$ (soit un rayon $r = 0,3 \text{mm}$), et pour les plus grandes valeurs de ε , $\mathcal{A} = 4 \cdot 10^{-7} \text{m}^2$ (soit un rayon $r = 0,35 \text{mm}$).

Nous allons préférer la mesure de l'aire du laser réalisée pour les grands ε car l'arrondissement de la transition au voisinage du seuil à cause de l'ancrage explique la divergence des résultats par rapport à la droite attendue. Nous gardons donc

$$\mathcal{A} = 4 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \quad (6.14)$$

Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons montré que la variance de θ_m était bien maximale au point critique, sans toutefois diverger à cause de l'arrondissement de la transition de phase au seuil, ce qui est bien compatible avec une transition de phase du second ordre comme nous l'avons décrite par le biais de l'énergie libre approchée (2.35). De plus, cette méthode est une méthode nouvelle et très précise pour mesurer le seuil de la transition de Fréedericksz.

6.3 Enjeux expérimentaux dans la mesure hors équilibre

Pour pouvoir faire de la physique statistique hors de l'équilibre, il nous faut réaliser des moyennes d'ensemble et non plus des moyennes temporelles comme nous avons fait jusqu'alors. En particulier, nous allons nous intéresser au comportement des fluctuations

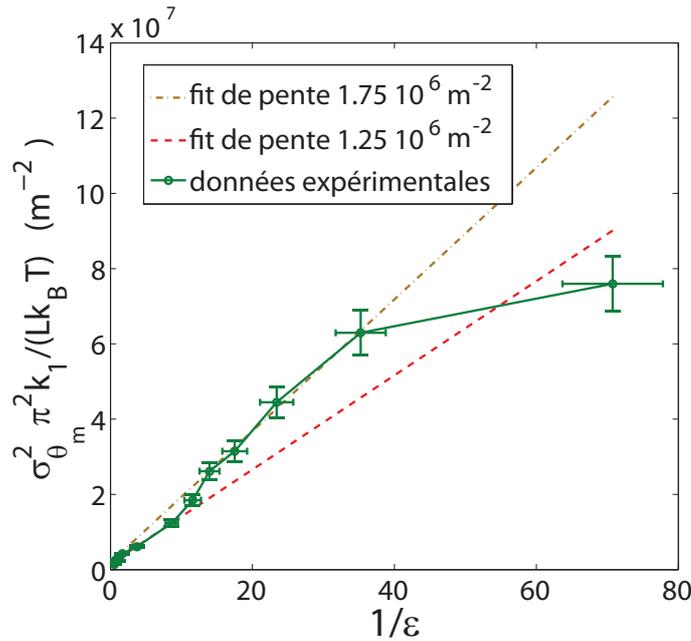


FIGURE 6.5 – Évolution de la variance de θ_m en fonction de $1/\varepsilon$. Les barres d'erreur horizontales sont liées au fait que pour les petites valeurs de ε , la quantité $1/\varepsilon$ est très sensible à une petite erreur ou sur la valeur du point critique ou sur la valeur à laquelle a eu lieu la mesure. À l'inverse, pour les grandes valeurs de ε une petite erreur sur U_0 ou U_c n'affecte que très peu la quantité $1/\varepsilon$.

lors de la réponse du système à une marche de potentiel. Pour obtenir les fluctuations lors d'une réalisation donnée d'une marche de potentiel, il faudra soustraire à cette réalisation le comportement moyen lors de la marche de potentiel. C'est dans l'estimation de ce comportement moyen que se nichent la plupart des difficultés.

6.3.1 Résumé des difficultés

Pour mesurer la complexité du problème [55], rappelons plusieurs faits :

1. Les fluctuations sont d'une amplitude environ 1000 fois plus petite que le comportement moyen.
2. La durée d'un cycle comprenant la réalisation de la marche et le retour au point de départ est compris entre 40 et 60 secondes.
3. Pour pouvoir déterminer avec précision le point de départ de la marche, les données sont acquises à une fréquence d'environ 8kHz.
4. Pour réaliser une moyenne d'ensemble qui fasse converger les grandeurs du deuxième ordre (variance, corrélation), il nous faut environ un millier de réalisations.
5. Les données sont ensuite traitées dans Matlab et le bon rapport temps de traitement/volume de données me semble être de traiter des fichiers d'environ 100Mo, ce qui correspond à une heure d'acquisition à la fréquence donnée précédemment (3 voies d'acquisition), il faudra donc faire plusieurs fichiers pour une seule mesure.

6. L'algorithme permettant de remonter au déphasage à partir de la données des deux contrastes de l'interféromètre donne le déphasage modulo $[2\pi]$, il faut donc procéder à une remise à zéro à chaque acquisition.
7. Lors de la croissance de l'instabilité, on a vu que l'on pouvait observer un brouillage et donc ne pas pouvoir mesurer le déphasage parcouru lorsque l'on a allumé le champ comme on a pu le voir au paragraphe 4.4.1 du chapitre 4, il faut donc procéder à la mise à zéro en coupant le champ.
8. Enfin on observe que les dérives lentes du système (système de mesure et/ou système de commande (GBF)) sont de l'ordre de grandeur de 2 ou 3 fois les fluctuations sur une durée de quelques heures, comme on peut le voir sur la figure (6.6). Cette dérive est particulièrement gênante car elle affecte l'offset des marches, mais aussi la profondeur de ces marches. Pour s'affranchir de ce problème, nous réaliserons des acquisitions de fichiers d'une durée de l'ordre de 10 à 20 minutes. Sur chacun de ces fichiers nous estimerons la trempe moyenne et les fluctuations associées. Nous construirons les moyennes d'ensemble sur les fluctuations obtenues sur toutes les acquisitions en supposant que la dérive affectait uniquement les comportements moyens mais pas les fluctuations ou les réponses linéaires. Nous détaillons ci-dessous le procédé.

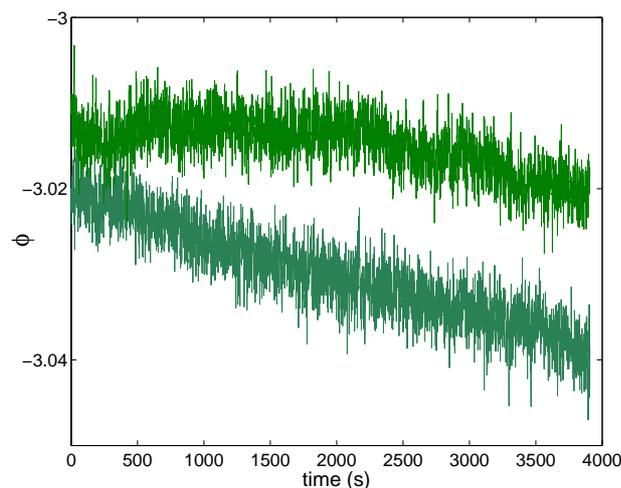


FIGURE 6.6 – Évolution temporelle de la phase au cours du temps à une valeur de tension fixée ($\epsilon=0.12$) sur 2 acquisitions différentes. On voit que la dérive est de l'ordre de grandeur de plusieurs fois l'amplitude des fluctuations que l'on cherche à mesurer.

6.3.2 Mesure des fluctuations

Dans ce paragraphe, nous allons détailler le protocole d'acquisition des trempes ainsi que l'estimation de la trempe moyenne et l'extraction des fluctuations sur chacune des trempes.

Protocole d'acquisition

On choisit de faire l'acquisition en N fichiers d'environ 20 minutes contenant chacun n trempes (environ 20 à 30 trempes). À la fin de chaque fichier, on va procéder à une remise à 0 en coupant la sortie du Générateur Basse Fréquence (GBF) sur quelques secondes (on rappelle que comme on l'a vu dans la première partie de cette thèse, le temps de réponse quand on coupe le champ est très court (de l'ordre de 0.15 s) et ne dépend que de l'épaisseur de la cellule), ce qui va nous permettre de nous affranchir du saut de phase de 2π ainsi que de la dérive. Ce protocole est décrit sur la figure 6.7.

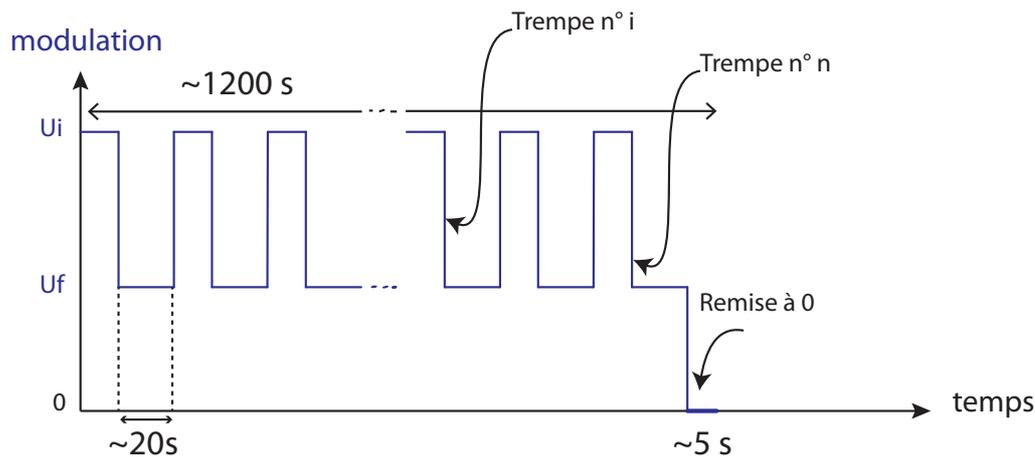


FIGURE 6.7 – Schéma de principe de l'acquisition des trempes

On ne peut pas calculer la trempie moyenne sur l'ensemble des $N \cdot n$ trempes réalisées au cours d'une acquisition à cause des dérives lentes qui rendent l'estimation de la trempie moyenne trop différente de celle observée sur un fichier. On choisit donc de moyenner les trempes sur chaque fichier (sur n trempes) afin de construire $\Delta(t)$ et de soustraire cette estimation à chacune des réalisations $\theta_m(t)$ pour obtenir les fluctuations au cours d'une trempie i : $\delta\theta(i, t)$. Les notations utilisées sont rappelées sur la figure 6.8.

Ensuite, pour mesurer la variance en moyenne d'ensemble au cours du temps, on mesurera la variance sur l'ensemble des trempes à l'instant t : $\text{var}(\delta\theta(i, t))$ comme illustré sur la figure 6.9.

Nous pouvons évaluer la précision de notre mesure en utilisant ce protocole sur la fin des plateaux précédents la trempie, sur lesquels le système doit être revenu à l'équilibre avant d'entamer la nouvelle trempie.

Test sur un plateau

Pour cela, nous avons acquis 3900 plateaux d'une durée de 10 secondes que nous avons échantillonnés de manière à ne garder que 625 point par plateau ($\delta_t = 15.6$ ms) à $\varepsilon = 0.1$ et nous avons créé la matrice contenant les $\delta\theta(i, t)$ illustrée sur la figure 6.9. Les différents plateaux ne correspondent pas tous à la même série d'acquisition, il y a en tout 5 acquisitions étalées sur 15 jours. On peut voir quelques réalisations expérimentales de $\delta\theta(t)$ sur la figure 6.10.

Sur la figure 6.11 on regarde l'évolution de l'estimation de la variance en fonction du nombre de plateaux impliqués dans le calcul de cette dernière. Pour cela, sur la figure 6.11 a) on trace la variance estimée sur les plateaux précédents les trempes en utilisant

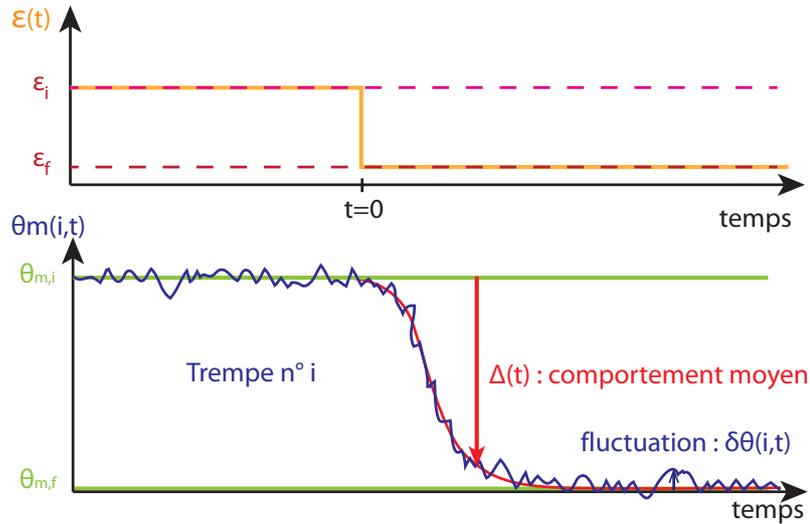


FIGURE 6.8 – Notations utilisées pour la mesure des fluctuations lors d’une trempe

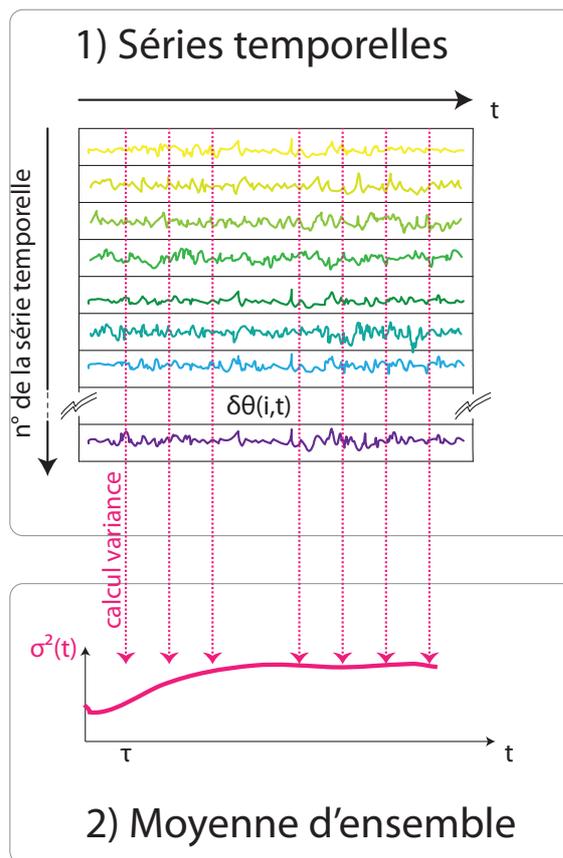


FIGURE 6.9 – Illustration de la mesure de la variance lors de la réponse à des marches par moyenne d’ensemble ; Sur une marche décroissante, on doit observer que la variance augmente au fur et à mesure de la trempe

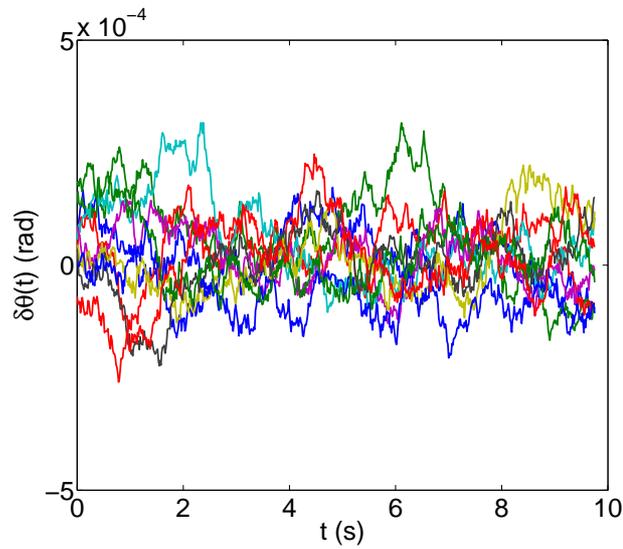


FIGURE 6.10 – Séries temporelles des fluctuations $\delta\theta$ mesurées sur les plateaux à $\varepsilon = 0.1$

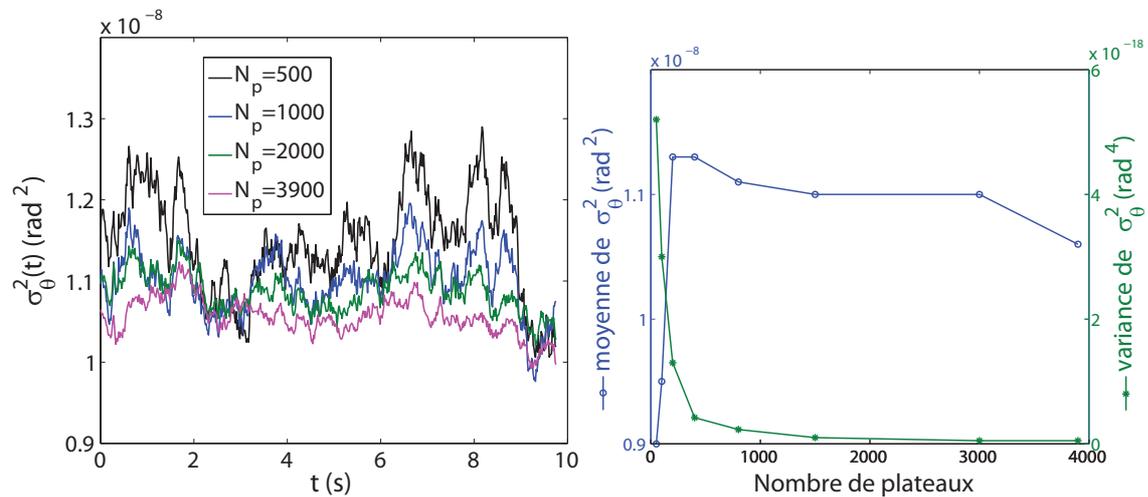


FIGURE 6.11 – Évolution de la variance lorsqu'on cumule le nombre de réalisation. Sur la figure a) on a tracé la variance $\sigma_\theta^2(t)$ en fonction du temps pour différents nombres de plateaux ; sur la figure b) on a tracé l'évolution de la moyenne et de la variance de σ_θ^2 en fonction du nombre de plateau

N_p plateaux. Pour estimer de manière plus objective la convergence de notre mesure de la variance sur un plateau, on trace sur la figure 6.11 b) la moyenne (ronds) et la variance (étoile) de la variance $\sigma_{\theta_m}^2$ mesurée sur N_p plateaux, en fonction de N_p . On voit que pour N_p compris entre 0 et 1000, l'estimation de la variance $\sigma_{\theta_m}^2$ augmente continuellement puis plafonne vers une valeur dont elle s'éloigne lentement.

On se pose alors la question de savoir si cette dérive lente après 1000 plateaux est intrinsèque au système ou bien si cela signifie que les premiers plateaux sont très différents des derniers plateaux (car la valeur réelle du paramètre de contrôle aurait dérivé par exemple). Pour répondre à cette question, on va diviser les 4000 plateaux en séries de 500 plateaux, et on va calculer la variance sur chacune de ces séries. On représente certaines de ces réalisations sur la figure 6.12 a).

Sur la figure 6.12 b) on observe que variance et moyenne de $\sigma_{\theta_m}^2$ sont corrélées, mais qu'il n'y a pas d'évolution continue avec le numéro de la série.

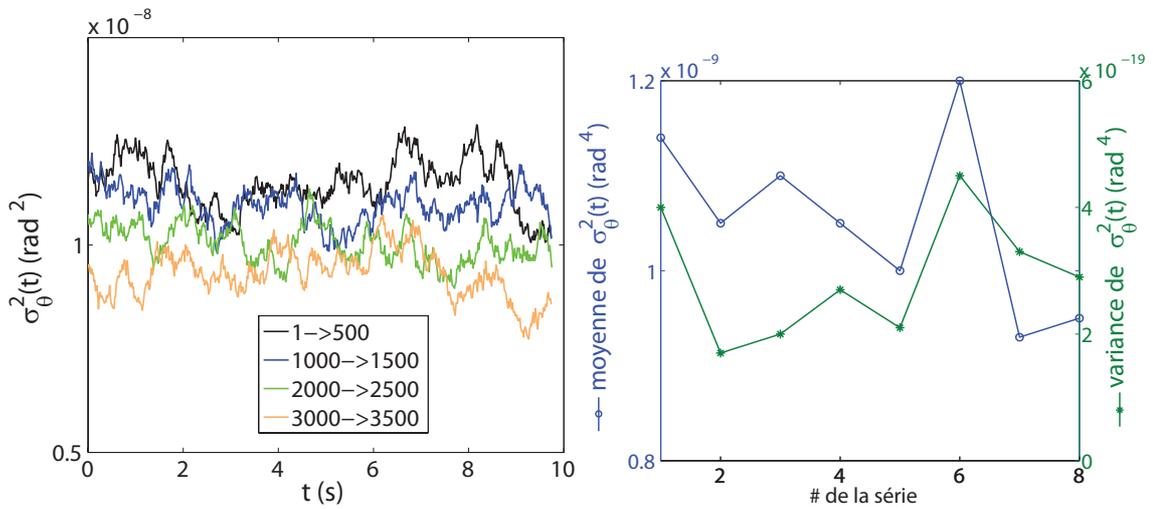


FIGURE 6.12 – Évolution de la variance sur différents paquets de 500 trempes. Sur la figure a) on a tracé la variance $\sigma_{\theta}^2(t)$ en fonction du temps pour différents paquets de 500 plateaux. Sur la figure b) on a tracé l'évolution de la moyenne et de la variance de σ_{θ}^2 pour des paquets successifs de 500 plateaux.

On choisit de réaliser les moyennes d'ensemble sur un nombre de réalisations compris entre 2000 et 3000 et, lorsque l'on étudiera l'évolution de la variance lors de trempes différentes, on considérera qu'une évolution de la variance est significative si son amplitude est supérieure à 10% de la valeur attendue de cette dernière.

$$N \cdot n \approx 2000 \quad (6.15)$$

6.4 Évolution de la variance lors des trempes

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le comportement de la variance $\sigma_{\theta}^2(t)$ lors des évolutions hors équilibre, et en particulier lors des marches. On se souvient que la variance est maximale au point critique et décroît ensuite (voir figure 6.4), lors d'une marche où ε décroît vers 0, la variance doit donc augmenter. À l'inverse, lors d'une marche où ε augmente la variance doit diminuer.

6.4.1 Marches décroissantes

Sur la figure 6.13 on trace différentes mesure de la variance lors de marches décroissantes. Sur la figure 6.13 on a tracé la mesure de la variance lors de marches croissantes.

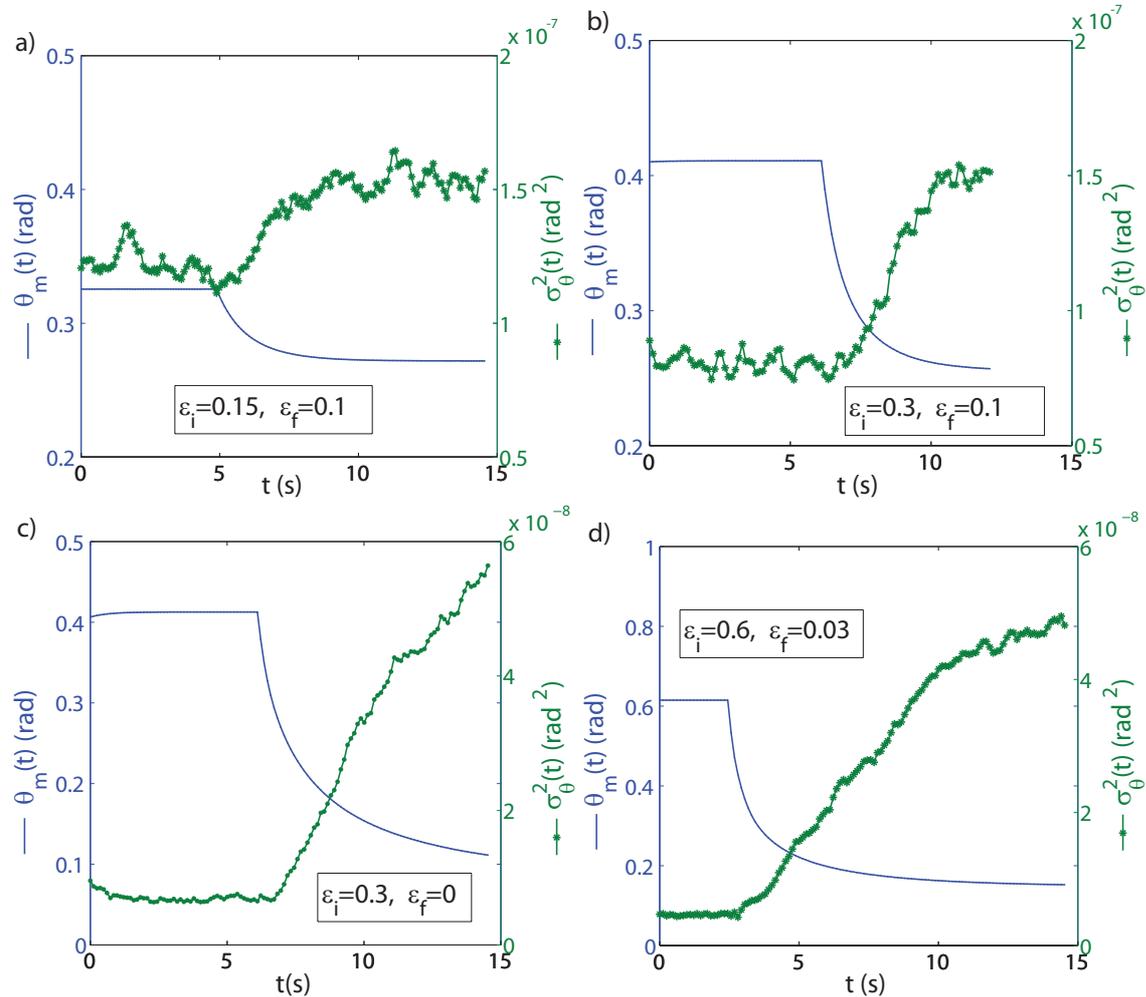


FIGURE 6.13 – Évolution de la moyenne (\cdot bleus) et de la variance ($*$ vertes) lors de marches de potentiel.

On observe que la variance augmente alors de façon monotone quelle que soit l'amplitude de la trempe.

6.4.2 Marches croissantes

On s'intéresse maintenant à des marches croissantes. On a tracé sur la figure 6.14 la réponse moyenne à une marche croissante ainsi que l'évolution de la variance sur la même période, les moyennes sont calculées sur 1100 réalisations. Dans le premier cas, il s'agit d'une petite trempe allant de $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0.15$, on observe une évolution monotone de la variance, alors que dans le deuxième cas, $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0.3$ on observe un comportement non monotone de la variance avec un maximum lors de la croissance de θ_m . Il s'agit d'un phénomène que l'on retrouve dans toutes les grandes trempes (grandes devant le régime dans lequel on peut considérer une évolution strictement linéaire de

l'inverse du temps de réponse avec ε tel que cela a été discuté dans la première partie de cette thèse).

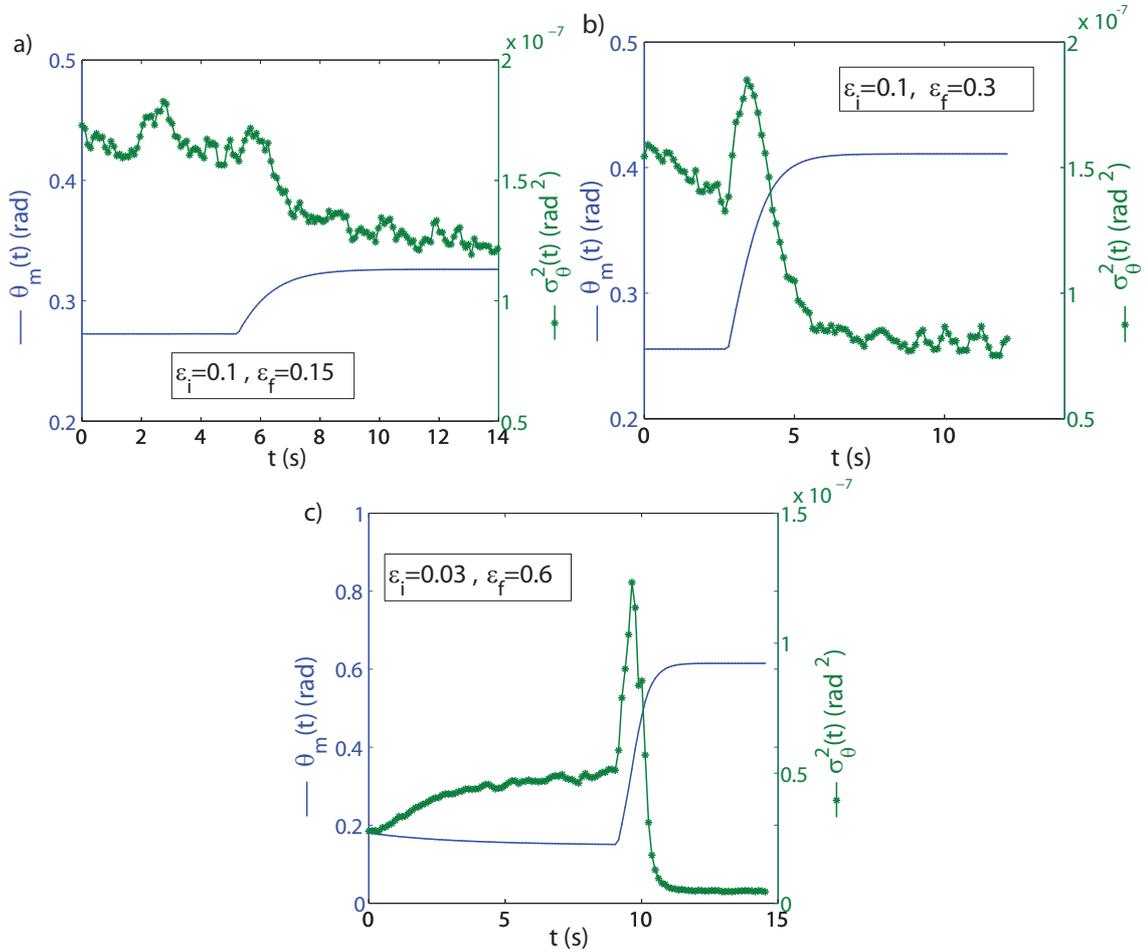


FIGURE 6.14 – Évolution de la moyenne (\cdot bleus) et de la variance ($*$ vertes) lors de marches

La ligne directrice de cette partie était l'étude des fluctuations lors des trempes au voisinage du point critique. Dans ce cadre, nous avons vu que la variance augmente pour atteindre sa valeur attendue au point final de la trempe. Dans ces évolutions hors de l'équilibre, hors du régime de la réponse linéaire, les fluctuations ne semblent pas être sensibles aux non linéarités du système contrairement au cas des marches croissantes.

Dans ce cas là, le système semble posséder des propriétés intéressante pour étudier l'influence des non linéarités sur les fluctuations lors d'une évolution hors de l'équilibre. En particulier la question de l'explication l'asymétrie du comportement entre trempes décroissantes et trempes croissantes n'est pas résolue.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons mené l'étude des fluctuations de θ_m en régime stationnaire et lors de marches de potentiels au travers de la mesure de la variance $\sigma_{\theta_m}^2$.

Nous avons montré l'importance de pouvoir accéder à θ et non au seul déphasage ϕ dans l'étude de la divergence de l'amplitude des fluctuations au voisinage du point critique. Cela nous a permis de proposer une nouvelle méthode de détermination expérimentale du seuil de la transition de Fréedericksz.

Enfin, nous avons montré que la variance se comporte simplement lors des marches de potentiel décroissantes, ce qui n'est pas le cas lors des marches de potentiel croissantes. Nous n'avons pas d'explication à cette asymétrie, cependant une étude numérique reprenant le même protocole pour étudier les fluctuations nous permettrait de savoir s'il s'agit là d'un effet lié aux non linéarités présentes dans les équations que nous avons écrites ou si il faut faire appel à d'autres phénomènes plus compliqués comme les effets hydrodynamiques pour rendre compte de cette asymétrie.

Chapitre 7

Théorème de fluctuation dissipation

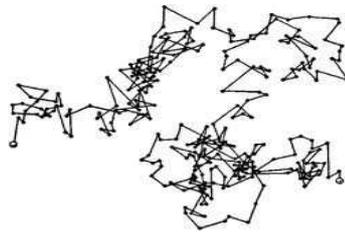


FIGURE 7.1 – Mouvement brownien d'une petite particule plongée dans un fluide

Les travaux d'Einstein sur le mouvement Brownien ont montré que l'équilibre thermodynamique était atteint grâce aux échanges de travail dus aux fluctuations thermiques et à la dissipation visqueuse. En thermodynamique, on fait l'hypothèse qu'un système à l'équilibre visite l'ensemble des configurations possibles ayant la même énergie avec la même probabilité et on le décrit uniquement au travers de ses propriétés moyennes. Le résultat d'Einstein montre que la thermodynamique (définie à l'équilibre) contient en fait toujours des informations sur la dynamique du système, car le fait qu'une particule brownienne soit à l'équilibre impose alors un déséquilibre entre la diffusivité de la particule et la viscosité du fluide, deux quantités dynamiques, au travers de la température du bain thermique.

Hors de l'équilibre, où l'on ne peut plus définir de température *a priori*, on peut se demander si la mesure de ces deux quantités dynamiques, fonction de réponse et auto-corrélation (qui sont respectivement reliées à la viscosité et à la diffusivité dans le cas de la particule Brownienne), permettraient de définir une température effective du système, et donc une généralisation de la thermodynamique.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par vérifier expérimentalement le théorème de fluctuation-dissipation à l'équilibre. En effet au chapitre 4, nous avons étudié séparément les différentes fonctions de réponse et la fonction d'auto-corrélation. Nous avons alors montré que réponse linéaire et auto-corrélation avait la même dépendance temporelle. Pour vérifier le théorème de fluctuation-dissipation, il faut en sus vérifier la dépendance fonctionnelle. Nous n'avons évidemment aucun doute sur le fait que le système satisfait le théorème de fluctuation dissipation à l'équilibre. Cependant l'expression

de la fonction de réponse, et en particulier du couple externe, est ici lié à l'écriture d'une équation d'évolution dont nous avons montré les limites dans la partie précédente. La vérification *a posteriori* du théorème de fluctuation dissipation nous permettra de justifier, au moins dans le cadre de la réponse linéaire, le fait que l'on conserve cette équation pour décrire le système.

Nous rappellerons ensuite la bibliographie et les enjeux de la généralisation du théorème de fluctuation-dissipation dans les systèmes vieillissants.

Nous étudierons enfin l'évolution de la fonction de réponse et de la fonction de corrélation lors de marches de potentiel décroissantes dans notre système.

7.1 Le théorème de fluctuation dissipation à l'équilibre

7.1.1 Le théorème de fluctuation-dissipation

Le théorème de fluctuation dissipation est un résultat de physique statistique qui relie la fonction de réponse d'un système à sa fonction d'auto-corrélation au travers de la température du système. Sa signification physique est qu'à l'équilibre, dans la limite de la réponse linéaire, le système relaxe de la même manière après une fluctuation spontanée ou après avoir été mis faiblement hors équilibre par une force extérieure.

On peut le définir dans l'espace réel ou dans l'espace de Fourier. Dans ce dernier il relie la partie imaginaire de la fonction de réponse, c'est à dire la dissipation, à la fonction d'auto-corrélation, c'est à dire aux fluctuations, ce qui explique son nom.

Théorème de fluctuation dissipation

On considère un système à l'équilibre thermodynamique décrit par un hamiltonien H dont on mesure l'observable \mathcal{O} . La fonction de corrélation $C(\tau)$ est définie, du fait de l'invariance par translation dans le temps à l'équilibre thermodynamique, par :

$$C(\tau) = \langle \mathcal{O}(0)\mathcal{O}(\tau) \rangle \quad (7.1)$$

où $\langle \cdot \rangle$ représente une moyenne sur l'ensemble des réalisations du bruit. À l'équilibre, on peut supposer vérifiée l'hypothèse d'ergodicité et réaliser expérimentalement une moyenne temporelle plutôt qu'une moyenne d'ensemble.

On perturbe ce système à l'instant $t = 0$ en appliquant une perturbation $h(t)$ sous la forme d'un δ de Dirac ($h(t) = h_0\delta(t)$), ce qui permet d'écrire le Hamiltonien perturbé de la façon suivante :

$$H = H_0 + h_0\mathcal{O}(0) \quad (7.2)$$

La fonction de réponse à l'instant τ , appelée fonction de réponse impulsionnelle, est alors définie comme :

$$R(\tau) = \frac{\delta\mathcal{O}(\tau)}{h_0} \quad (7.3)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation s'écrit alors

$$R(\tau) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(\tau)}{\partial \tau} \quad (7.4)$$

Expérimentalement, il est plus sûr d'intégrer une fonction que de la dériver. Nous allons donc intégrer le théorème précédent entre 0 et τ pour obtenir l'expression (7.5).

$$\chi(\tau) = \frac{1}{k_B T} [C(0) - C(\tau)] \quad (7.5)$$

où χ est définie par la relation suivante :

$$\chi(\tau) = \int_0^\tau R(t)dt \quad (7.6)$$

de par les propriétés de la fonction δ de Dirac, χ correspond donc à la **réponse du système à un Heaviside**. La fonction χ est appelée fonction de réponse indicielle alors que R est la fonction de réponse impulsionnelle.

Dans les 2 paragraphes suivants, nous allons détailler la mesure à l'équilibre des deux quantités dynamiques présentes dans le théorème de fluctuation dissipation : la fonction de réponse et la fonction d'auto-corrélation.

Nous réaliserons ensuite la mesure à l'équilibre du rapport de fluctuation dissipation.

7.1.2 Mesure de la fonction de réponse

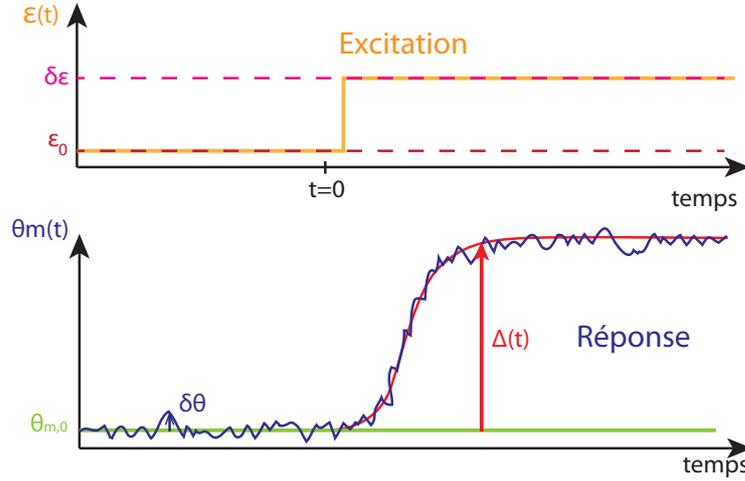


FIGURE 7.2 – Notations utilisées pour décrire la mesure de la fonction de réponse indicielle χ en régime stationnaire

Afin de perturber le système, nous modulons le paramètre de contrôle ε en appliquant un Heaviside $\delta\varepsilon = \delta_0\Theta(t)$. En repartant de l'équation de Langevin (4.11) écrite au paragraphe (4.1.3) :

$$\gamma\mathcal{V}\dot{\theta}_m = \frac{\mathcal{V}\pi^2k_1}{L^2} \left[\varepsilon\theta_m - \frac{1}{2}(\kappa + \Upsilon + 1)\theta_m^3 \right] + \zeta \quad (7.7)$$

et en utilisant les notations de la figure 7.2,

$$\theta = \theta_0 + \Delta(t) \quad (7.8)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(t) \quad (7.9)$$

nous linéarisons l'équation (7.7), et nous obtenons l'équation (7.10). On rappelle que γ représente la viscosité, \mathcal{V} le volume de cristal liquide sur lequel la mesure est faite, k_1 est une constante élastique, L représente l'épaisseur de la cellule de cristal liquide et ζ représente le bruit thermique.

$$\gamma\mathcal{V}\dot{\Delta} = \frac{\mathcal{V}\pi^2k_1}{L^2} [-2\varepsilon_0\Delta + \theta_0\delta\varepsilon] + \zeta \quad (7.10)$$

Il s'agit de la même équation que (4.31) à la différence près que l'on a gardé le bruit et les termes de volume afin d'avoir les bonnes dimensions. Cette relation fait intervenir le couple conjugué de θ , il s'agit de Γ_{ext} donné par l'expression (7.11) dans laquelle \mathcal{A} désigne l'aire effective du laser.

$$\Gamma_{\delta\varepsilon} = \frac{\mathcal{A}\pi^2k_1}{L}\delta\varepsilon\theta_0 \quad (7.11)$$

On constate que :

1. Le couple Γ_{ext} est proportionnel à $\delta\varepsilon$, cela signifie que si l'on est dans le régime linéaire, deux réponses linéaires obtenues pour deux valeurs de $\delta\varepsilon$ différentes (pour le même ε_0) doivent être proportionnelles. C'est ce qui nous permettra de vérifier *a posteriori* que les mesures effectuées sont bien dans le régime linéaire.
2. Dans l'expression du couple externe apparaissent 2 constantes que l'on a déjà déterminées lorsque l'on a établi le diagramme de transition de phase : k_1 , l'une des constantes élastiques, et L , épaisseur de la cellule mais apparaît aussi l'aire effective du laser \mathcal{A} qui a elle été mesurée une première fois au paragraphe 3.3 dans le deuxième chapitre. D'après l'expression (7.5), on voit que dans la limite où $\tau \rightarrow \infty$ on a l'expression (7.12) où $C(0)$ correspond à la variance de θ_m lors de l'évolution stationnaire du système ($\sigma_{\theta_m}^2$) :

$$\chi(\infty) = \frac{C(0)}{k_B T} = \frac{\sigma_{\theta_m}^2}{k_B T} \quad (7.12)$$

On voit que l'on peut ici aussi de nouveau mesurer l'aire effective du laser, cependant la qualité de la mesure sera semblable à celle obtenue au paragraphe (6.2.4) car on est encore une fois limité par la précision sur la mesure de la variance, qui est de l'ordre de 20% selon les mesures du paragraphe (6.2).

3. Enfin, nous voyons que le couple externe que nous allons utiliser fait directement intervenir θ_0 , c'est à dire la valeur de θ_m lorsque l'on n'applique pas de couple externe. En régime stationnaire ce terme est une constante ; on voit cependant immédiatement qu'en régime hors équilibre il faudra tenir compte de la valeur de θ_m au moment où l'on applique la perturbation pour normaliser cette perturbation.

La fonction de réponse indicielle χ qui est définie comme le rapport entre la réponse du système sur le couple externe qui a été appliqué à l'instant $t = 0$ pour engendrer cette réponse est alors donnée par l'expression (7.13).

$$\chi(\tau) = \frac{\Delta(\tau)}{\Gamma_{ext}(0)} = \frac{L}{\mathcal{A}\pi^2k_1\delta\varepsilon\theta_0}\Delta(\tau) \quad (7.13)$$

Mesure de la réponse à un Heaviside et mesure de l'aire effective

D'après l'expression (7.12) on doit donc avoir :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[\frac{k_B T}{\sigma_{\theta_m}^2} \frac{L}{\pi^2 k_1 \delta \varepsilon \theta_0} \Delta(\tau) \right] = \mathcal{A} \quad (7.14)$$

On trace donc sur la figure 7.3 a) le rapport $\frac{k_B T}{\sigma_{\theta_m}^2} \frac{L}{\pi^2 k_1 \delta \varepsilon \theta_0} \Delta(t)$ en fonction du temps pour différents $\delta\varepsilon$ à un même ε_0 fixé. On voit que les courbes sont superposées (avec plus ou moins de bruit selon l'amplitude de l'excitation) ce qui justifie la dépendance en $\delta\varepsilon$ du couple Γ_{ext} .

Sur la figure 7.3 b), on trace le même rapport, mais cette fois pour différentes valeurs de ε_0 . On observe alors une certaine dispersion de la hauteur du plateau, ce qui est dû à l'erreur que l'on commet sur la mesure de la variance comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent. Cette mesure permet donc aussi de justifier la dépendance du couple externe en ε_0 , c'est à dire en θ_m .

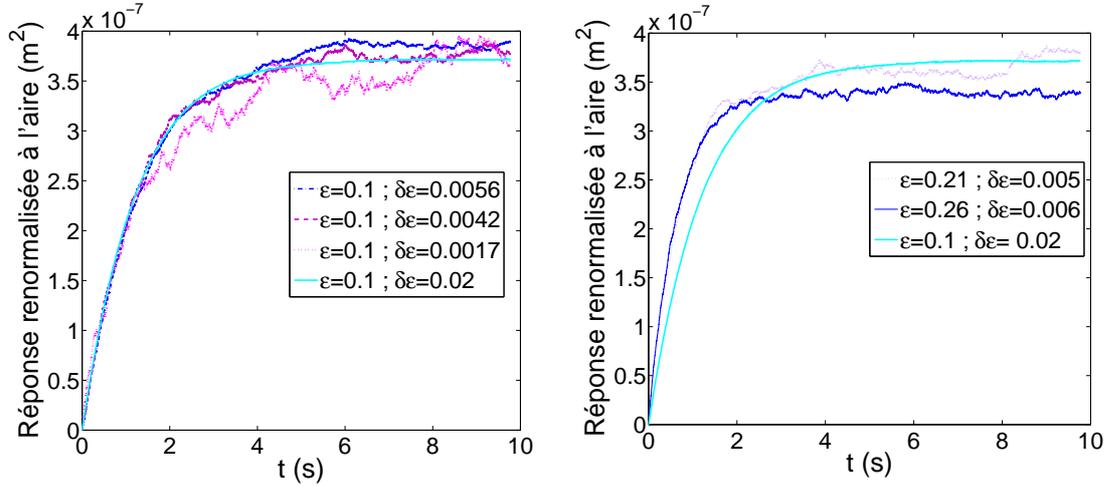


FIGURE 7.3 – a) Réponse indicielle à $\varepsilon_0 = 0.1$ renormalisée (en particulier par les différents $\delta\varepsilon$) pour valoir l'aire \mathcal{A} aux temps longs. On voit que la normalisation choisie, établie à partir de la théorie développée au voisinage du point critique, permet de renormaliser correctement les réponses linéaires autour d'un point non linéaire. b) Réponse indicielle renormalisée à l'aire pour différentes valeurs de ε .

À partir de ces résultats, on peut donner la mesure de l'aire suivante :

$$\boxed{\mathcal{A} = 3.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-7} \text{m}^2}$$

Cette mesure est tout à fait compatible avec le résultat du chapitre précédent obtenu en regardant l'évolution de la variance en fonction de ε au paragraphe 6.2.4.

7.1.3 Mesure de la fonction de corrélation

Comme on l'a dit en première partie de ce chapitre, en régime stationnaire, on peut utiliser l'hypothèse d'ergodicité pour réaliser une moyenne temporelle en lieu et place d'une moyenne d'ensemble. Cela revient donc à calculer la moyenne de $\delta\theta(t)\delta\theta(t + \tau)$ sur t :

$$C(\tau) = \langle \delta\theta(t)\delta\theta(t + \tau) \rangle_t \quad (7.15)$$

On trace sur la figure 7.4 la fonction d'auto-corrélation ainsi obtenue pour $\varepsilon \approx 0.1$ (point bleus) et pour $\varepsilon = 0.3$ (* rouges). On observe comme prévu que le temps de réponse est d'autant plus petit que ε est grand, ce sont en fait les mesures du paragraphe (4.3.1).

Dans le prochain paragraphe, nous allons donc tracer le rapport de fluctuation dissipation afin de voir que la dépendance temporelle des 2 fonctions est bien celle permettant de vérifier le théorème de fluctuation dissipation.

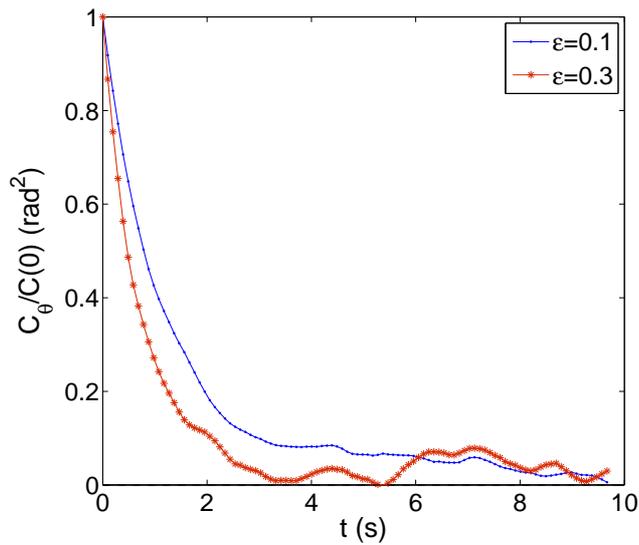


FIGURE 7.4 – Autocorrélation de $\delta\theta$ en fonction du temps pour $\epsilon_0 \approx 0$ (point bleus) et pour $\epsilon = 0.3$ (* rouges)

7.1.4 Tracé du rapport de fluctuation dissipation

Pour tracer le rapport de fluctuation dissipation de manière la plus intuitive possible, on choisit de faire porter :

- En abscisse la fonction d’auto-corrélation renormalisée par son premier point : $C(t)/C(0)$ (ainsi elle varie entre 1 pour $t = 0$ et 0 pour $t \rightarrow \infty$)
- En ordonnée la fonction de réponse renormalisée par la variance¹, par l’aire et par $k_B T$ (ainsi elle vaut 1 quand $t \rightarrow \infty$, elle vaut évidemment 0 quand $t=0$)

Si le théorème de fluctuation dissipation est vérifiée, dans cette représentation, les points doivent s’aligner sur la droite de pente -1 et d’ordonnée à l’origine 1.

Sur la figure 7.5, on a tracé le rapport de fluctuation dissipation à l’équilibre pour les données acquises à $\epsilon = 0.1$ et 0.3. on voit qu’aux temps courts (coin inférieur droit dans la figure), les courbes suivent bien la droite de pente -1, mais qu’ensuite la courbe expérimentale dévie.

Pour voir si cet effet est dû à la fonction d’autocorrélation qui présente des oscillations douteuses aux temps longs (par manque de statistique), on choisit d’ajuster le début de la fonction de corrélation avec une exponentielle comme le montre la figure 7.6 a), puis de tracer cet ajustement en fonction de la fonction de réponse comme on peut le voir sur la figure 7.6 b). On voit alors que la vérification du théorème de fluctuation dissipation est alors parfaite. Ce théorème devant être vérifié à l’équilibre, on peut dire que c’est notre mesure de la fonction d’auto-corrélation qui n’est pas assez bonne.

1. estimée au paragraphe 6.2, la mesure est plus précise que celle effectuée sur une seule acquisition de 10 minutes, même si elle est encore imparfaite

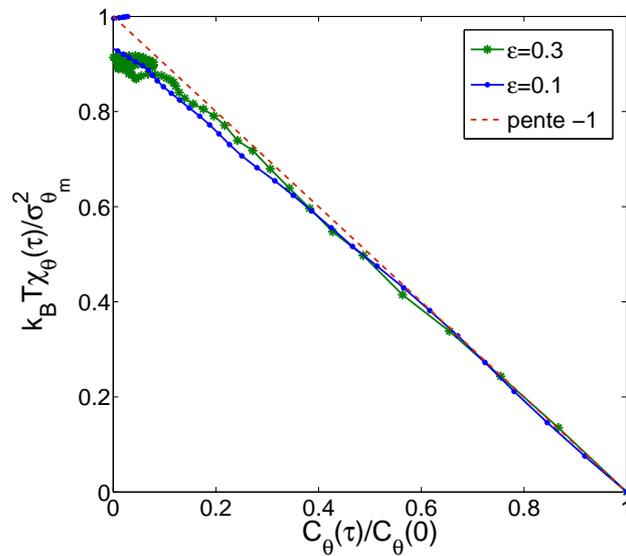


FIGURE 7.5 – Rapport de fluctuation dissipation renormalisé par $k_B T$ et par l'aire effective du laser mesurée en régime stationnaire par moyenne temporelle

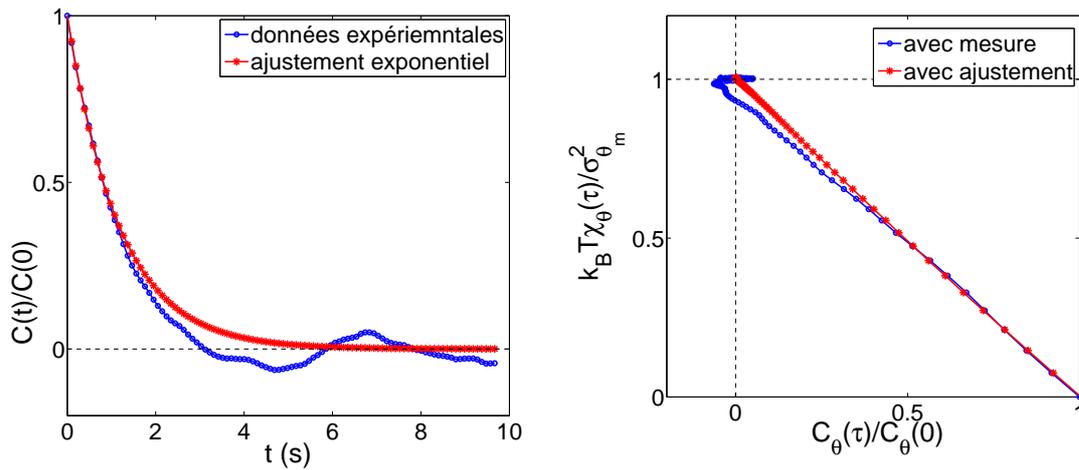


FIGURE 7.6 – a) Ajustement de la fonction de corrélation à décroissance exponentielle à $\epsilon = 0.1$; b) Comparaison des tracés des rapports de fluctuation dissipation

7.2 Vers la mesure hors de l'équilibre

7.2.1 Généralisation du théorème de fluctuation dissipation hors de l'équilibre

Comme on l'a succinctement présenté en introduction, la mesure hors de l'équilibre des fonctions dynamiques impliquées dans le théorème de fluctuation dissipation permet d'imaginer définir une température hors de l'équilibre, de fabriquer un thermomètre pour les systèmes évoluant hors équilibre.

Du théorème de fluctuation dissipation à sa généralisation hors de l'équilibre

Ce paragraphe reprend l'approche que l'on peut trouver dans l'article de Cugliandolo et al [80].

Dans la version à l'équilibre du théorème de fluctuation dissipation, toutes les fonctions mesurées sont des fonctions à 2 temps, t et t_w qui ne dépendent en fait que de la différence $t - t_w$. Désormais, lors des évolutions hors de l'équilibre, les fonctions de réponse et de corrélation vont dépendre explicitement de t et de t_w . Nous allons donc réécrire le théorème de fluctuation dissipation en tenant compte de ces 2 temps, puis nous généraliserons ce résultat hors de l'équilibre. Pour fixer les idées, on s'intéresse à un système qui subit par exemple une trempe (diminution brutale de sa température ou dans notre cas, variation brutale du paramètre de contrôle, c'est à dire du champ électrique) à l'instant $t = 0$, on effectue les mesures sur l'observable \mathcal{O} . À l'instant t_w (pour t_{wait}) on excite le système et on regarde sa réponse à l'instant $t_w + \tau = t$. Pour écrire le théorème de fluctuation dissipation, la fonction de corrélation correspondante est celle qui corréle les instants t et t_w donnée par l'expression suivante :

$$C(t, t_w) = \langle \mathcal{O}(t_w) \mathcal{O}(t) \rangle \quad (7.16)$$

où $\langle \cdot \rangle$ représente une moyenne sur l'ensemble des réalisations du bruit.

À l'équilibre thermodynamique, pour t très grand et $t - t_w$ fixé, la fonction d'auto-corrélation ne dépend pas de l'instant t comme le traduit l'équation suivante :

$$C(t, t_w) = C(t - t_w) \quad (7.17)$$

La fonction de réponse à une perturbation appliquée à l'instant t_w est définie comme la variation de $\langle \mathcal{O}(t) \rangle$ divisée par la perturbation appliquée à l'instant t_w . Plus précisément, si l'on considère un hamiltonien perturbé :

$$H = H_0 + \int h(t) \mathcal{O}(t) dt \quad (7.18)$$

alors la fonction de réponse est définie par

$$R(t, t_w) = \frac{\delta \langle \mathcal{O}(t) \rangle}{\delta h(t_w)} \quad (7.19)$$

pour des raisons de causalité, $R(t, t_w)$ est nulle si $t < t_w$. La fonction de réponse est liée à la fonction de corrélation par le théorème de fluctuation dissipation :

$$R(t, t_w) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(t, t_w)}{\partial t_w} \Theta(t - t_w) \quad (7.20)$$

la présence du Heaviside $\Theta(t - t_w)$ permet de garantir la causalité.

Hors de l'équilibre, on n'a plus ni l'invariance par translation dans le temps ni la vérification du théorème de fluctuation-dissipation (7.20). On peut alors écrire une relation généralisée de la façon suivante :

$$R(t, t_w) = \frac{1}{k_B T} X(t, t_w) \frac{\partial C(t, t_w)}{\partial t_w} \Theta(t - t_w) \quad (7.21)$$

où $X(t, t_w)$ est une fonction de t et de t_w qui caractérise l'écart du système à l'équilibre.

On peut justifier cette écriture sur un exemple particulier. Considérons un système décrit par une variable $y(t)$ qui satisfait l'équation de Langevin suivante

$$\frac{d}{dt} y(t) = -F[y](t) + \zeta(t) \quad (7.22)$$

où ζ est un bruit gaussien de moyenne nulle et de corrélation

$$\langle \zeta(t) \zeta(t_w) \rangle = 2k_B T \delta(t - t_w) \quad (7.23)$$

On conserve la convention $t > t_w$ établie précédemment, et l'on montre que l'équation de Langevin (7.22) implique

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_w} - \frac{\partial}{\partial t} \right) C(t, t_w) = 2k_B T R(t, t_w) + A(t, t_w) \quad (7.24)$$

où l'on a utilisé les 2 expressions suivantes :

$$\langle y(t) \zeta(t_w) \rangle = 2k_B T R(t, t_w) \quad (7.25)$$

et

$$A(t, t_w) \equiv \langle F[y](t) y(t_w) - F[y](t_w) y(t) \rangle \quad (7.26)$$

À l'équilibre, l'invariance par translation dans le temps impose que pour deux observables α et β quelconques, on ait : $\langle \alpha(t) \beta(t_w) \rangle = \langle \alpha(t_w) \beta(t) \rangle$. Dans ces conditions, A s'annule et l'on retrouve le théorème de fluctuation dissipation (7.20) en réutilisant l'invariance par translation dans le temps pour la fonction de corrélation :

$$C(t, t_w) = C(t - t_w) \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t_w} + \frac{\partial}{\partial t} \right) = 0 \quad (7.27)$$

Hors de l'équilibre, la fonction d'asymétrie A est non nulle et l'on doit donc considérer l'expression généralisée du théorème de fluctuation dissipation (7.21).

7.2.2 Mesure de la fonction de réponse à partir de Diracs

Tout d'abord, comme nous l'avons vu au paragraphe (7.1.2), l'expression du couple à un instant t fait intervenir la valeur moyenne de θ_m à cet instant. Cela signifie que si nous appliquons au système évoluant hors de l'équilibre une perturbation $\delta\varepsilon = \delta_0 \theta_0(t)$, alors le système ne ressentira pas un Heavyside mais une fonction plus compliquée car θ_0 dépend alors du temps. Nous allons donc utiliser la relation (7.6) pour construire la fonction de réponse indicelle à partir d'une série de réponses impulsionnelles.

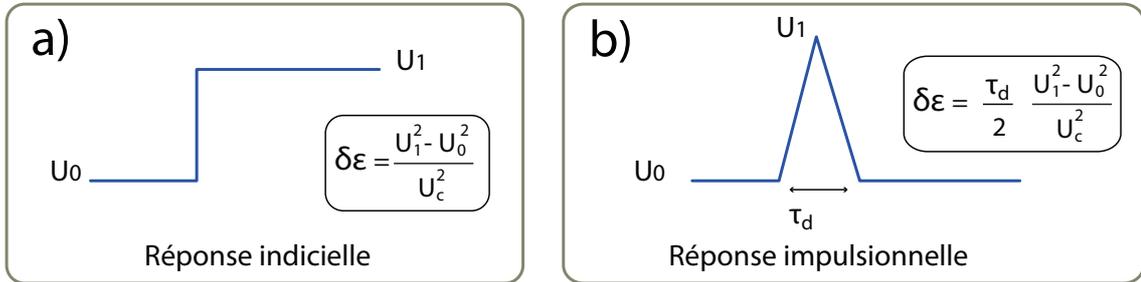


FIGURE 7.7 – Normalisation du couple externe électrique appliqué au système dans le cas de la réponse à un Heavyside (a) et dans le cas de la réponse à un Dirac (b)

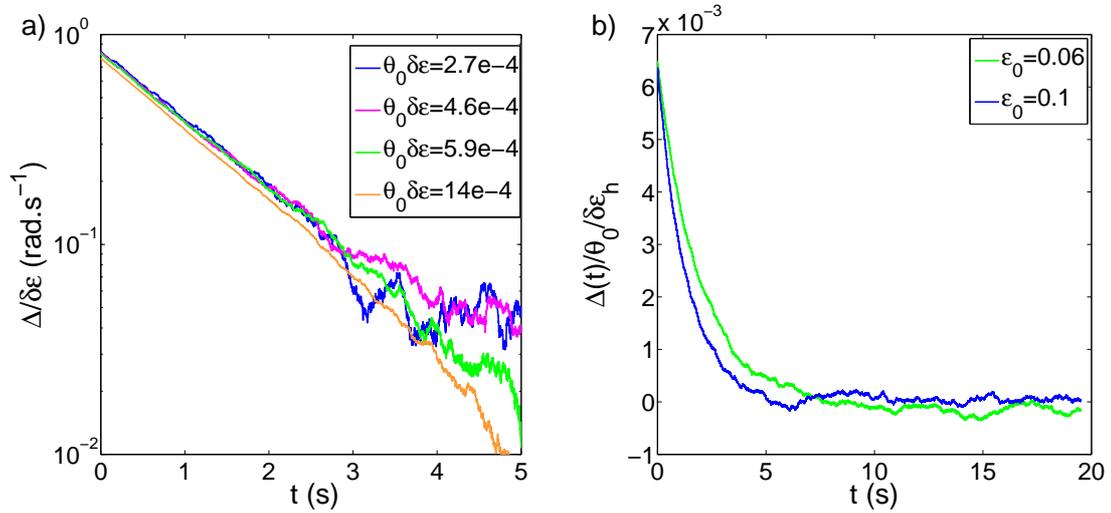


FIGURE 7.8 – a) À $\epsilon_0 = 0.1$, réponses à un Dirac renormalisées par $\delta\epsilon_d$ calculé selon la formule présentée sur la figure 7.7 b); b) Comparaison de 2 réponses à des ϵ_0 et $\delta\epsilon$ différents (la normalisation utilisée ici ne prend pas en compte τ_d)

Régime de la réponse linéaire

On commence par vérifier l'amplitude de Dirac que l'on peut appliquer tout en restant dans le cadre de la réponse linéaire. Pour cela, sur la figure 7.8, on trace la réponse du système à différents $\delta\varepsilon$ pour un même ε_0 fixé. La réponse est estimée en moyennant 17 réponses indépendantes.

La grandeur qui compte en réalité n'est pas seulement $\delta\varepsilon$ mais $\theta_0\delta\varepsilon$. Sur la figure de gauche, on voit que pour ces valeurs de $\theta_0\delta\varepsilon$ (c'est à dire $0 < \theta_0\delta\varepsilon < 6 \cdot 10^{-4}$ rad, on est bien dans le régime de la réponse linéaire (la réponse renormalisée par $\delta\varepsilon$ est bien une décroissance exponentielle dont l'amplitude ne dépend pas de $\delta\varepsilon$). Ce n'est plus le cas pour la réponse au couple $\theta_0\delta\varepsilon = 14 \cdot 10^{-4}$ rad. On vérifie là la dépendance en $\delta\varepsilon$ de la réponse.

Sur la figure de droite, on vérifie la dépendance en θ_0 et en $\delta\varepsilon_t$ du couple établi dans le cadre de la réponse linéaire. La seule chose que nous n'ayons pas encore vérifiée est la dépendance temporelle (τ_d) de la normalisation du Dirac.

Construction de la réponse intégrée

Il s'agit désormais de construire la réponse indicielle à partir des réponses impulsionnelles obtenues au paragraphe précédent. On rappelle que ces deux fonctions sont reliées par la relation (transformation de l'intégrale en somme) (7.28) où δt représente le pas entre 2 t_w successifs.

$$\chi(t, t_w) = \sum_{u=t_w}^t R(t, u) \delta t \quad (7.28)$$

On construit alors la matrice $R(t, t_w)$ en répétant l'une des réponses impulsionnelles du paragraphe précédent, ce que l'on peut voir sur la figure 7.9 a) où l'on a tracé $R(t, t_w)$ pour un t_w fixé sur 10. Les ronds de couleurs sur la ligne t fixé représentent les points que l'on somme dans la construction de $\chi(t, t_w)$ telle qu'on l'a rappelée à l'équation (7.28).

Sur la figure 7.9 b), on trace la réponse intégrée ainsi calculée pour les différentes valeurs de $\delta\varepsilon$ pour lesquelles on a enregistré la réponse à un Dirac dans le cadre de la réponse linéaire.

Sur la figure 7.9 b) on voit que le comportement aux temps courts de la réponse intégrée est bien le même quel que soit la valeur de $\delta\varepsilon$, mais qu'aux temps longs les résultats diffèrent. Ce problème est dû au fait que la fonction de réponse indicielle utilisée est mal estimée, en effet vu l'amplitude du rapport signal sur bruit que l'on cherche là à mesurer, nous n'avons pas réalisé suffisamment de moyenne (ici moyenne sur 17 réalisations indépendantes) et la fin de la relaxation exponentielle est très bruitée. Pour s'affranchir de ce problème, on peut ajuster une relaxation exponentielle sur la toute fin de la trempe, avant que le signal ne rentre dans le bruit, puis remplacer la fin de la trempe par l'ajustement, comme on l'avait fait au paragraphe 7.1.4, ce que l'on peut le voir sur la figure 7.10 a).

On trace alors sur la figure 7.10 b) la réponse indicielle calculée à partir de l'estimation de la réponse impulsionnelle de la figure de gauche et de la formule (7.28). On voit qu'alors les différentes estimations de la réponse indicielle sont toutes identiques. Nous avons fait varier le pas d'intégration en faisant varier l'intervalle de temps δt entre 2 réponses impulsionnelles, on ne voit pas d'influence de ce paramètre sur l'intégration.

Lors de l'estimation de la fonction de réponse indicielle dans le régime hors équilibre, nous aurons de la même manière qu'ici l'estimation de la fin de la réponse impulsionnelle qui sera mauvaise. Cependant, d'une réponse impulsionnelle à l'autre, l'erreur sur la fin de la réponse sera décorrélée et donc, lorsque l'on sommer les contributions dans

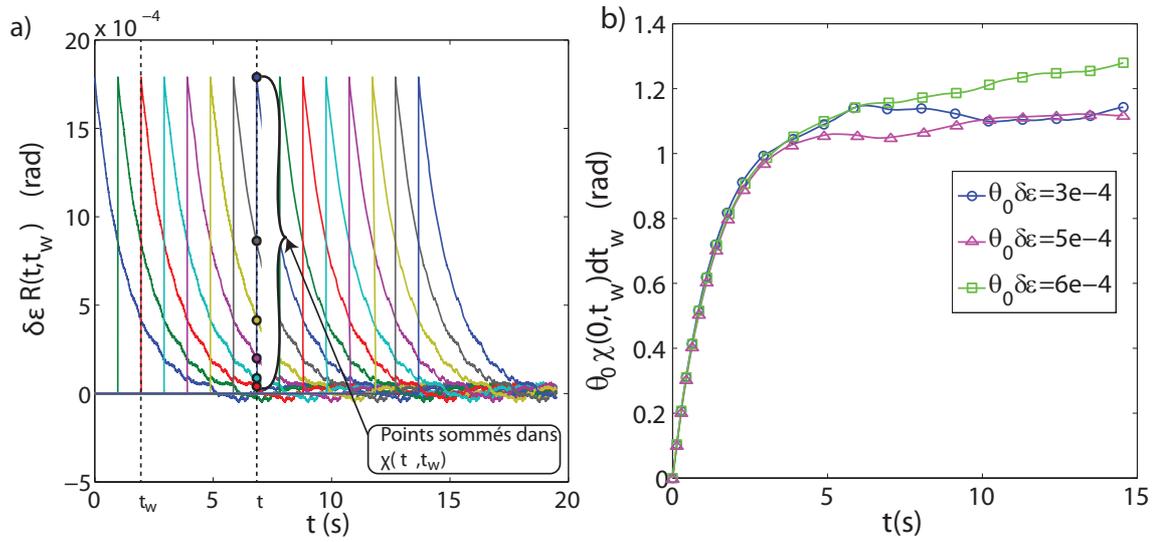


FIGURE 7.9 – a) $R(t, t_w)$ pour différentes valeurs de t_w , $\varepsilon_0 = 0.1$, $\theta_0 \delta\varepsilon = 6e - 4$; b) Réponse intégrée calculée selon l'équation (7.28) pour les différentes valeurs de $\theta_0 \delta\varepsilon$ qui sont dans le régime linéaire sur la figure 7.8.

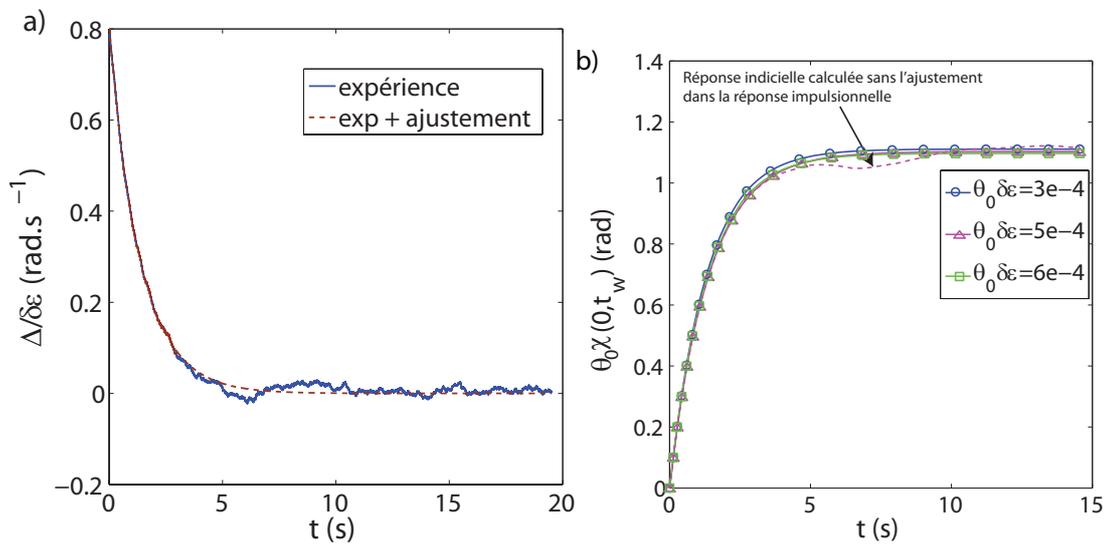


FIGURE 7.10 – a) Réponse impulsionnelle ($\theta_0 \delta\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$) estimée à partir de la moyenne sur 17 réalisations (courbe bleue) et estimée en remplaçant la fin de la réponse par l'ajustement exponentiel (courbe en pointillée); b) Comparaison des réponses indicelles

la réponse indicielle, elles n'apporteront pas l'erreur que l'on a vue ici qui était due à l'intégrale d'une contribution toujours non nulle aux temps longs.

Comparaison entre les 2 réponses indicielles

On trace sur la figure 7.11 la comparaison entre les fonctions de réponse obtenues avec le Heavyside et avec l'intégration de la réponse aux Diracs, dans le cadre du régime stationnaire.

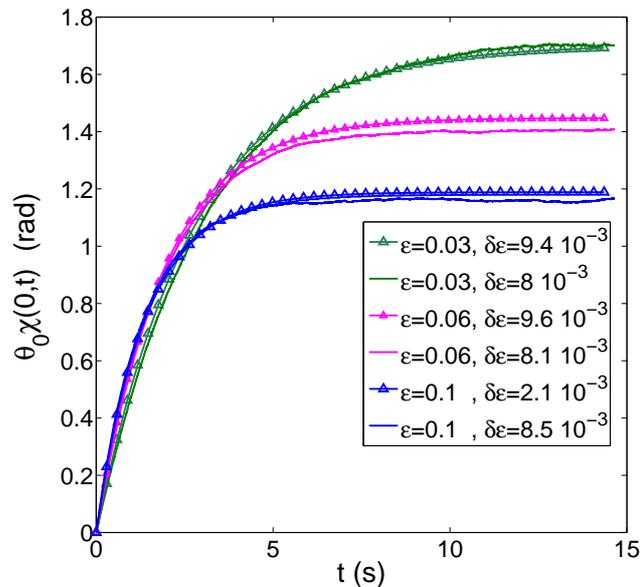


FIGURE 7.11 – Comparaison entre la réponse indicielle calculée comme la réponse à un Heavyside (ligne continue) et celle calculée comme l'intégration des réponses impulsionnelles (ligne continue avec Δ)

On observe la bonne correspondance entre réponse indicielle et réponse impulsionnelle intégrée, ce qui justifie *a posteriori* que la commande de la durée du Dirac ($\tau_d = 0.42$ ms) correspond bien à ce que ressent le système (τ_d intervient dans la normalisation du Dirac).

7.2.3 Mesure de la fonction d'auto-corrélation par moyenne d'ensemble

Pour calculer l'autocorrélation par moyenne d'ensemble, on suit le protocole détaillé ci-dessous et illustré sur la figure 7.12

1. On acquiert N séries temporelles de la durée sur laquelle on veut calculer la fonction d'auto-corrélation (typiquement une dizaine de seconde). Chaque trempe, ainsi que la fluctuation correspondante, est repérée par son indice i .
2. Pour une fluctuation i donnée, on calcule le vecteur corrélation $C(i; t, t_w)$ à t_w fixé en multipliant $\delta\theta(i, t)$ avec $\delta\theta(i, t + \tau)$ où $\tau = t - t_w$.
3. On crée alors la matrice $C(i; t, t_w)$ en empilant les vecteurs calculés précédemment
4. On moyenne sur i les matrices $C(i; t, t_w)$ calculées pour chacune des fluctuations

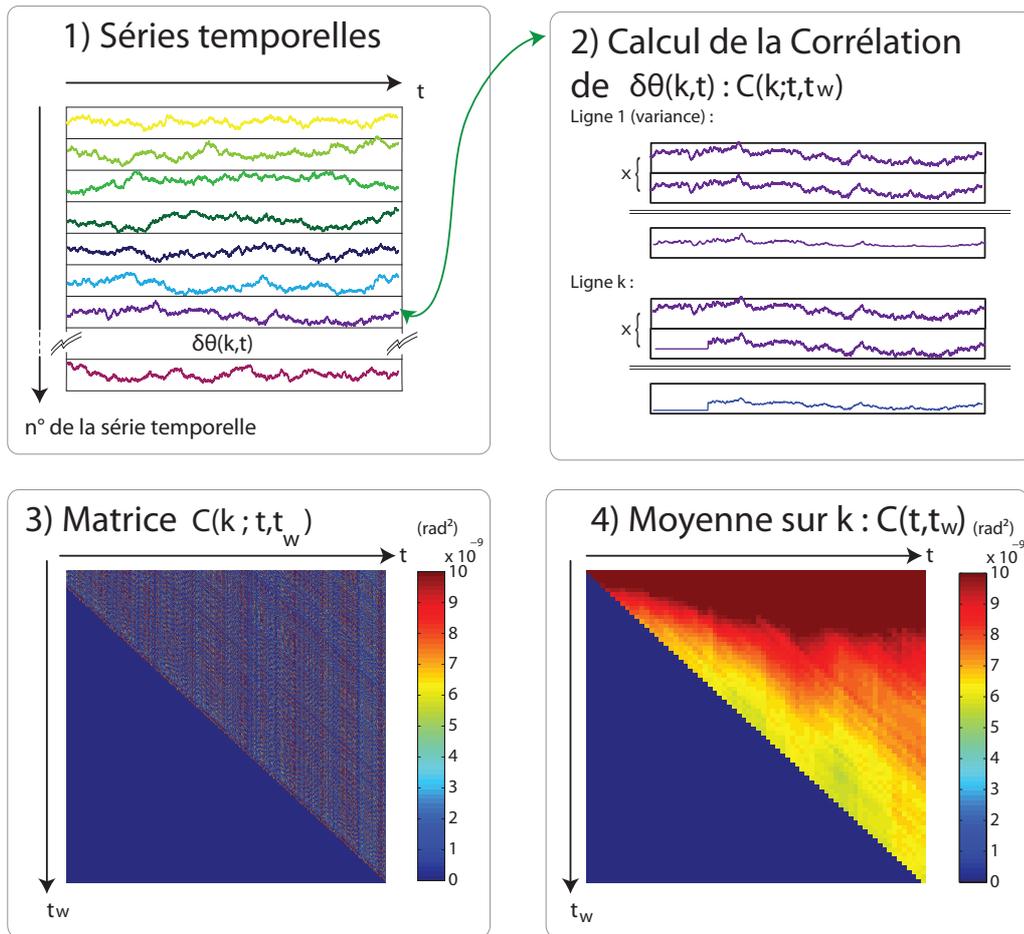


FIGURE 7.12 – Schéma de principe de la construction de la fonction d’auto-corrélation par moyenne d’ensemble illustré sur une acquisition lors de marches descendantes de $\varepsilon_i = 0.3$ à $\varepsilon_f = 0.1$.

Si l'on implémente cette méthode sur un enregistrement stationnaire, on retrouvera l'auto-corrélation $C(0, t)$ en lisant les données contenues sur la diagonale de la matrice $C(t_w, t)$ comme il est illustré sur la figure 7.13 b).

Sur la figure 7.13 a) on trace la fonction de corrélation obtenue par moyenne d'ensemble sur des séries de $N = 90, 450$ et 900 échantillons indépendants à $\varepsilon_0 = 0.1$. On voit que l'on converge correctement vers la fonction d'auto-corrélation obtenue par moyenne d'ensemble sur la première seconde avec $N = 500$. Ensuite, même avec le double de réalisations la convergence aux temps plus longs est mauvaise. Cela signifie qu'avec une moyenne sur 1000 réalisations, l'erreur sur l'estimation de la corrélation est assez importante au delà de 2 temps caractéristiques.

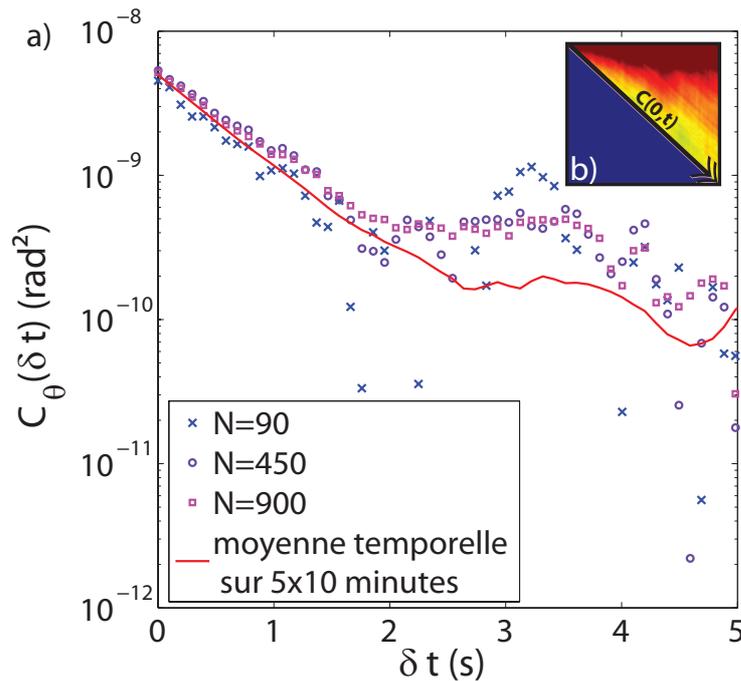


FIGURE 7.13 – a) Comparaison entre la fonction de corrélation calculée par moyenne temporelle et par moyenne d'ensemble ; encart b) Illustration de l'emplacement de $C(0, t)$ dans la matrice précédemment construite

7.3 Rapport de Fluctuation Dissipation hors de l'équilibre

Dans ce paragraphe nous allons étudier les fonctions de corrélation et de réponse lors de la réponse du système à une marche de potentiel décroissante. En particulier, nous chercherons à voir comment ces fonctions diffèrent de leurs homologues à l'équilibre. Nous finirons cette comparaison en regardant l'évolution du rapport de fluctuation dissipation. Nous avons choisi, pour tracer le rapport de fluctuation dissipation, de regarder les choses à t fixé, en faisant varier t_w de t à 0, c'est à dire en remontant le temps.

Dans le manuscrit, les travaux portent sur l'étude de 2 séries de trempes différentes. L'une au point critique et l'une plus éloignée du point critique. Pour chacune de ces trempes on a procédé à l'acquisition d'un certain nombre de fonction de réponses, dans le cas de la trempe au point critique, on dispose d'une réponse toutes les 0.3 secondes

sur 15 secondes, ce qui correspond déjà à plus de trois jours continus d'acquisition. Nous présentons sur cette partie toutes les fonctions (corrélation et réponse) uniquement sur les points pour lesquels nous disposons de la fonction de réponse impulsionnelle car seuls ses points seront utilisables lors du tracé du rapport de fluctuation-dissipation. L'une des conséquences de cette limite en temps est que les fonctions de corrélation lors de la trempe n'auront pas forcément convergé vers une valeur nulle.

7.3.1 Évolution de la fonction de réponse lors des trempes

Nous allons étudier la réponse du système à 2 séries de trempes décrite ci dessous afin de différencier la dynamique lors de trempes au seuil de la simple dynamique hors de l'équilibre dans notre système. Pour regarder les fonctions de réponses, nous allons travailler à t_w fixé, et nous ferons ensuite varier t .

1. Trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$
2. Trempes de $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0$, c'est à dire des trempes au point critique

Nous verrons alors si nous observons une différence entre la marche au voisinage du point critique de celle qui en est plus éloignée. On trace donc sur la figure 7.14 la fonction de réponse intégrée (c'est à dire la fonction de réponse indicielle) lors des trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$ sur la figure 7.14 a) et de $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0$ sur la figure 7.14 b). Les figures sont tracées en fixant différents t et en faisant varier t_w , on porte alors $dt = t - t_w$ en abscisse et $\chi(t, t_w = t - dt)$ en ordonnées. Plus dt augmente, plus l'on somme de points dans le calcul de $\chi(t, t - dt)$ et donc plus la valeur de χ est élevée. On trace donc des fonctions croissantes de dt .

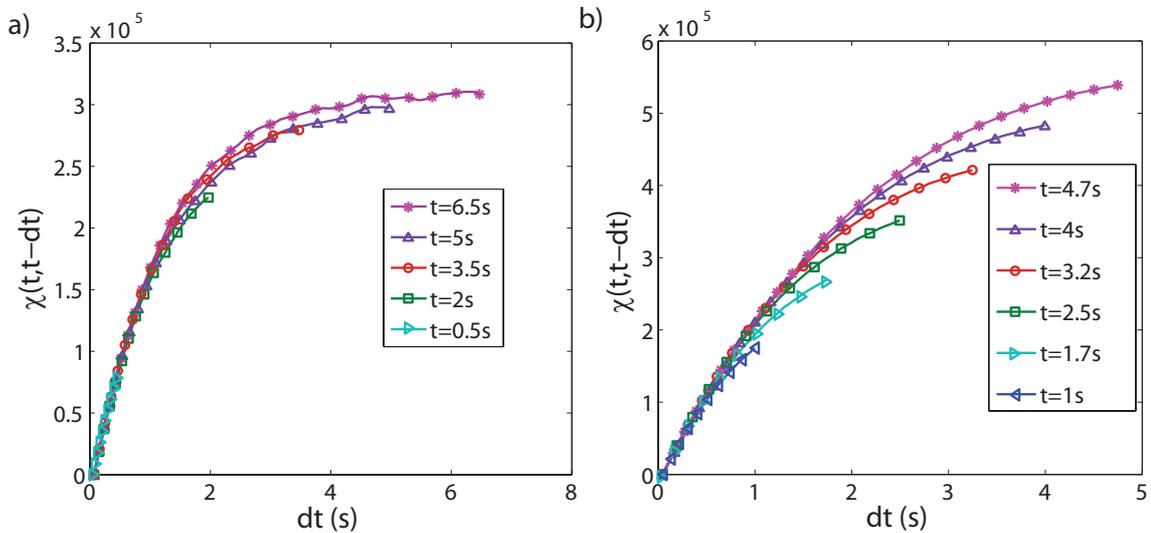


FIGURE 7.14 – a) Fonction de réponse intégrée en fonction de dt lors des trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$ pour différents t ; b) Fonction de réponse intégrée en fonction de dt lors des trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0$ pour différents t

Les courbes les plus courtes sont celles pour lesquelles on n'a pas beaucoup de t_w avant d'arriver à $t_w = 0$, il s'agit donc des temps courts de la trempe (t petit). On voit que sur la figure 7.14 a) les réponses semblent toutes se superposer alors que celles de la trempe au point critique sont très différentes et convergent vers des plateaux différents. Dans le cas de la trempe au point critique, on voit bien que le temps de réponse de la

fonction de réponse indicielle augmente au fur et à mesure du temps, c'est à dire au fur et à mesure que le système est plus proche de son état relaxé. Ce qui est normal car les temps de réponse sont plus grands au voisinage du seuil par rapport à ceux du point de départ.

7.3.2 Évolution de la fonction de corrélation lors des trempes

Corrélations pendues

Pour regarder l'évolution temporelle des corrélations lors des trempes, on choisit de tracer d'une manière inhabituelle mais très visuelle les corrélations lors de la trempe. On détaille la construction de ces fonctions avec la figure 7.15 a) qui rappelle les conventions que nous avons prises pour les temps de la trempe et la figure 7.15 b) qui détaille la construction de la représentation des corrélations pendues.

Ainsi, on commence par tracer l'évolution de la variance au cours de la trempe, il s'agit de la courbe noire avec les étoiles. Nous avons vu au paragraphe précédent que lors d'une marche décroissante, la variance augmentait au cours du temps. La variance est une fonction d'une seule variable car dans son calcul, t doit être égal à t_w . Nous choisirons là de faire porter t_w en abscisse, c'est à dire le temps écoulé depuis le début de la trempe.

Ensuite, à un t_w fixé, on peut se poser la question de la corrélation de ce point avec les temps passés ou futur, c'est à dire $C_-(t_w, dt) = C(t_w, t_w - dt)$ et $C_+(t_w, dt) = C(t_w, t_w + dt)$. À $dt = 0$, $C_+(t_w, 0) = C_-(t_w, 0) = \sigma_{\theta_m}^2$, pour les dt suivant, la corrélation avec les instants passés et futur est forcément plus faible, les fonctions C_+ et C_- apparaîtront donc pendues à la variance.

On trace alors pour un t_w fixé les fonctions C_+ (en rouge avec les triangles) et C_- (en bleu avec les ronds) sur la figure 7.15 b).

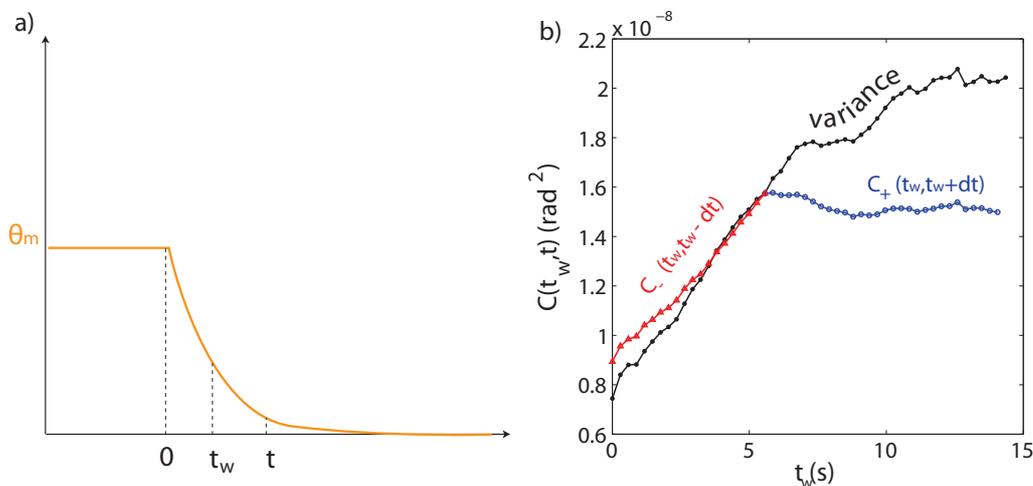


FIGURE 7.15 – Illustration des notations dans les trempes

Sur la figure 7.16 on trace donc dans cette représentation l'évolution des fonctions de corrélation dans le cas de 2 trempes différentes. À gauche sur la figure a) il s'agit de la trempe loin du point critique (entre $\varepsilon_i = 0.15$ et $\varepsilon_f = 0.1$), sur la figure b), il s'agit de la trempe au point critique ($\varepsilon_i = 0.1$ et $\varepsilon_f = 0$). Il faut noter l'amplitude de l'évolution de la variance qui est très différente entre la trempe à 0.1 ($\sigma_{\theta_m}^2 \in [0.6 \cdot 10^{-8} : 0.9 \cdot 10^{-8}]$) et celle de la trempe au point critique ($\sigma_{\theta_m}^2 \in [0.8 \cdot 10^{-8} : 2 \cdot 10^{-8}]$). À la même échelle, la figure de

gauche apparaîtrait toute comprimée sur l'axe des ordonnées. L'échelle temporelle n'est pas non plus la même car dans le cas de la trempe à 0.1 toute la dynamique est terminée au bout d'une dizaine de secondes, alors qu'il faut au moins attendre le triple de temps pour la trempe au point critique.

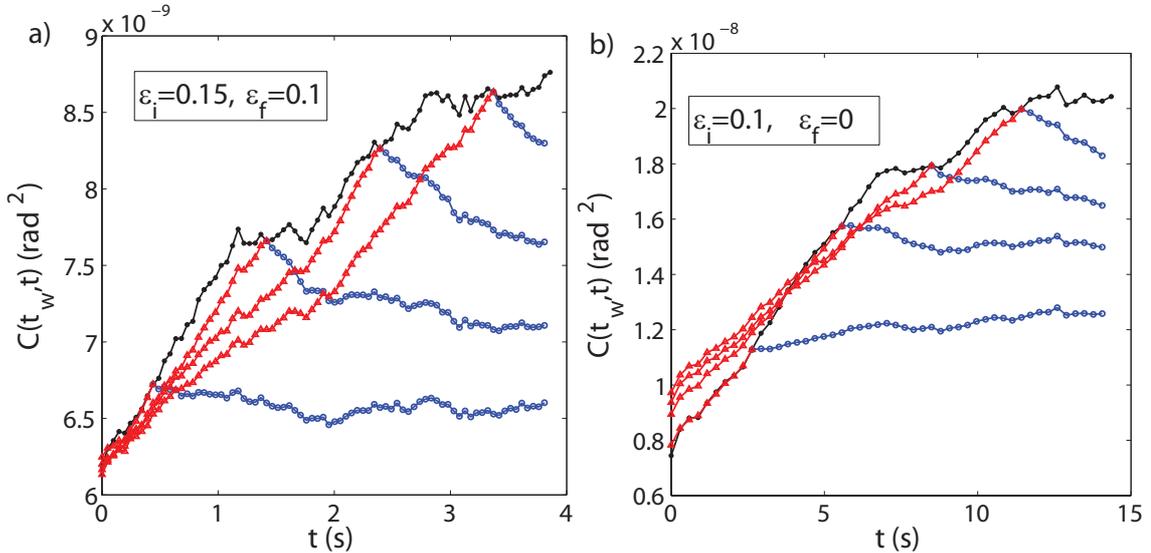


FIGURE 7.16 – Évolution des fonctions de corrélations lors des trempes au point critique et loin du point critique.

On observe que les différentes corrélations en avançant (C_+) semblent avoir un temps caractéristique de plus en plus petit au fur et à mesure que l'on s'approche de la fin de la trempe, ce qui semble contre intuitif avec le fait que le système se rapproche d'un état où l'on a vu que son temps de réponse stationnaire est plus long (plus on se rapproche du point critique, plus les temps de réponse sont longs). Cependant, le fait de tracer les corrélations de cette façon nous permet de bien voir que la corrélation C_+ ne descend pas autant qu'on l'imaginerait car la variance elle augmente au cours de la trempe, ce qui fausse la lecture de la fonction de corrélation. Cependant, aux temps très longs, la corrélation doit tendre vers 0, ce que nous ne voyons pas sur les figures à cause de la fenêtre temporelle qui est de taille finie.

Évolution des corrélations en reculant (C_-)

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux fonctions de corrélation en reculant (C_-), c'est à dire aux fonctions de corrélations à t fixé qui sont celles que nous allons utiliser pour tracer le rapport de fluctuation dissipation. Dans ce cas là, la variance décroît au fur et à mesure que l'on remonte dans le temps, et les temps caractéristiques sont aussi sensés être d'autant plus courts que l'on remonte dans le temps. Les 2 effets vont dans le même sens et on doit donc observer que les fonctions de corrélations pour les t les plus grands sont plus lentes que celles pour les t les plus petits.

On trace donc sur une même figure 7.17 en échelle semi logarithmique les corrélations en reculant, c'est à dire $C_-(t, t_w = t - dt)$ en fonction de dt pour différents t fixés.

On voit que pour la trempe éloignée du point critique, on ne voit quasiment aucune évolution de la fonction de corrélation à t fixé alors que l'évolution est significative dans le cas de la trempe au point critique. On peut se demander si cette différence n'est pas

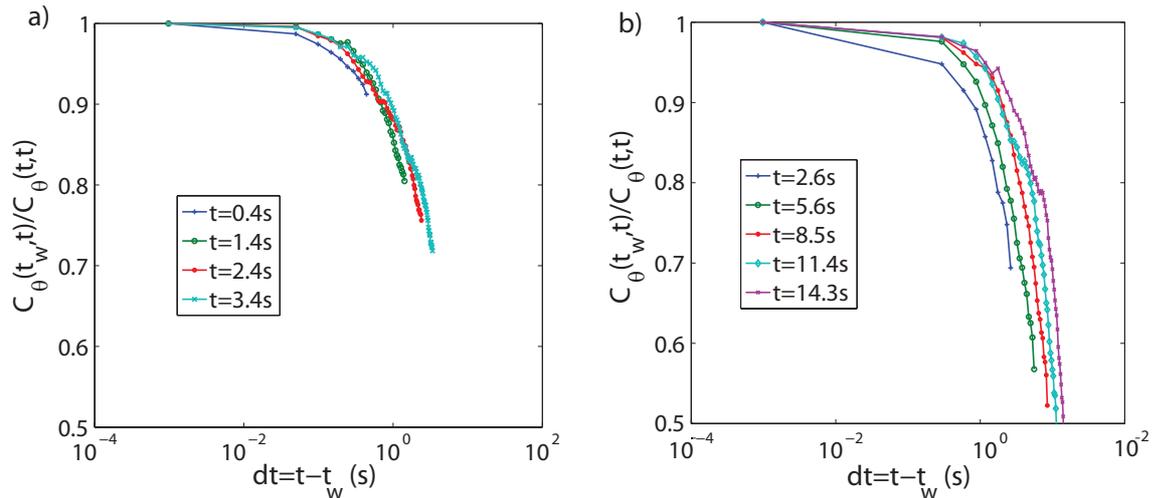


FIGURE 7.17 – Évolution des fonctions de corrélations lors d’une trempe loin du point critique, $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$ (figure a) et lors d’une trempe au point critique, $\varepsilon_i = 0.1$ à $\varepsilon_f = 0$ (figure b). Pour ces figures, on a calculé les fonctions de corrélation pour les temps pour lesquels nous disposons de la fonction de réponse. L’intervalle de temps exploré n’est pas assez grand pour voir la fonction de corrélation redescendre à une valeur nulle.

juste liée au fait que lors de la trempe au point critique l’évolution de la variance est beaucoup plus forte que lors de la trempe à 0.1, alors que l’évolution des temps de réponses n’est pas drastiquement différente (avec l’arrondissement des temps de réponse au voisinage du seuil).

7.3.3 Tracé du rapport de fluctuation dissipation

Sur la figure 7.18, on trace le rapport de fluctuation dissipation comme on l’avait fait dans la partie à l’équilibre au début de ce chapitre. Sur la figure 7.18 a) il s’agit de la trempe de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$ alors que sur la figure 7.18 b), il s’agit de la trempe au point critique.

Sur la figure 7.18 a), on n’observe pas de violation franche du théorème de fluctuation dissipation même si les points sont tous un peu sous la droite de pente 1, ce qui est du je pense à une légère erreur sur l’estimation de la variance dans la mise à l’échelle de la fonction de réponse. Ensuite, on n’observe pas d’évolution franche des courbes, je pense qu’elles sont toutes dans le bruit de la mesure.

Au contraire, sur la figure 7.18 b), on observe une évolution franche des rapports de fluctuation dissipation selon ce qui est prédit par la théorie dans les verres de spin. Sur la figure 7.19, on retrace le rapport de fluctuation dissipation lors de la trempe au point critique, mais l’on rajoute sur cette figure plusieurs droite parallèles entre elles. La pente de cette droite a été obtenue en ajustant une droite sur les points représentés par des gros points verts qui correspondent aux grands dt de la courbe faite pour le plus grand t . Cette droite à une pente de -0.3.

On remarque que sur cette figure les corrélations ne vont pas à 0. En effet, on est en train de regarder les corrélations backwards, c’est à dire celles où l’on fixe t et où l’on fait décroître t_w , il s’agit des corrélations tracées en rouge sur la figure 7.16. La valeur la plus basse des corrélations correspond alors à l’instant initial de la trempe et l’on ne

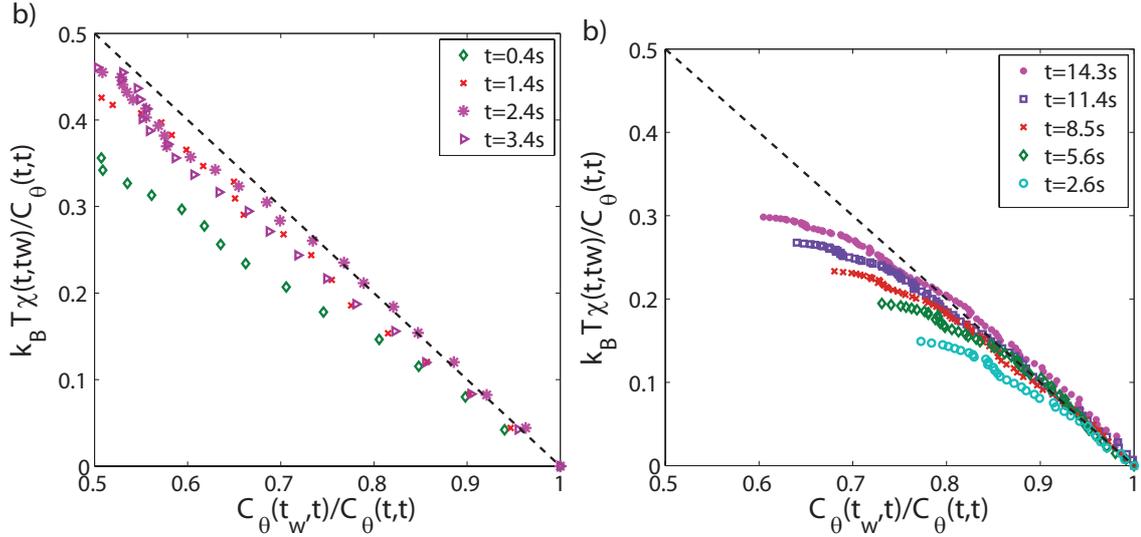


FIGURE 7.18 – Tracé du rapport de fluctuation dissipation a) dans le cas des trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0.1$ b) dans le cas des trempes de $\varepsilon_i = 0.15$ à $\varepsilon_f = 0$

peut donc remonter au delà. Si l'on disposait de réponses supérieures à 15s dans le cas de la série de trempes au point critique, on verrait alors la corrélation tendre vers zéro. Pour pouvoir réaliser des trempes plus longues, c'est à dire dans lesquelles on explore plus de τ_0 sans augmenter de façon considérable le temps de l'acquisition, il faudrait par exemple utiliser une cellule de cristal liquide moins épaisse.

Pour analyser plus en détail la figure 7.18 b), on l'a retracée sur la figure 7.19. On a réalisé un ajustement linéaire de la partie de la courbe violant le théorème de fluctuation dissipation sur la courbe correspondant au t le plus élevé. On a ensuite reproduit des droites de même coefficient directeur que l'on a disposé sur les courbes correspondant à des t plus faibles. On observe bien la correspondance.

À partir de l'ajustement réalisé sur la courbe correspondant à $t = 15s$, on voit qu'il y a environ un rapport 3 entre la température mesurée par ce thermomètre pour les modes qui ont relaxé et pour ceux qui n'ont pas encore relaxé. Pour savoir si cette température des modes qui n'ont pas encore relaxé est réellement une température, il faudrait pouvoir trouver une deuxième observable sur laquelle il soit possible de mesurer la fonction de réponse et la fonction de corrélation. Dans ce système, nous n'avons pas cette deuxième observable de disponible.

Une perspective intéressante pour poursuivre ce travail serait de considérer les travaux de Verley et al. [81] qui généralise une relation reliant la fonction de réponse et la fonction de corrélation d'un système décrit par une équation de Langevin évoluant hors de l'équilibre. Dans le cadre de cette étude, ces deux quantités sont reliées au travers de la variance lors de la trempe et d'une intégrale qui ne dépend que de l'évolution de la raideur du potentiel dans l'équation de Langevin lors de la trempe. Dans notre cas, dès que $t > 0$, ce potentiel effectif n'évolue plus et l'intégrale doit donc être simple à calculer. C'est actuellement l'objet du travail d'un post-doctorant sur le sujet et les premiers résultats devraient être connus rapidement.

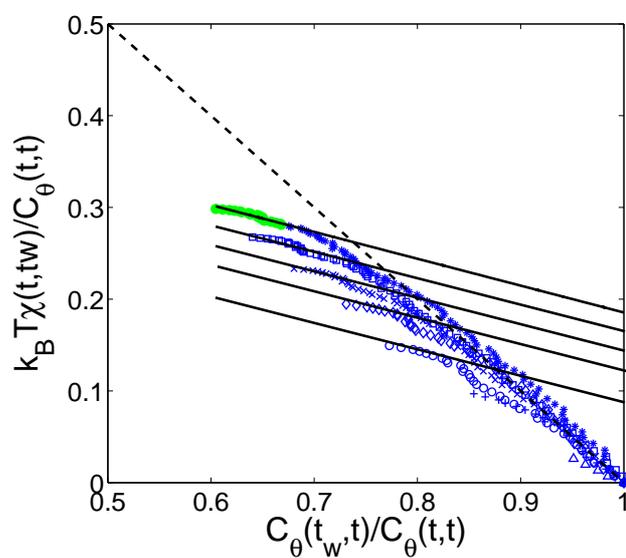


FIGURE 7.19 – Reprise du tracé du rapport de fluctuation dissipation dans le cas de la trempe au point critique (voir figure 7.18b), la pente des droites noires, -0.3 , est obtenue en réalisant un ajustement linéaire sur les points pleins verts de la courbe la plus haute.

Conclusions sur la deuxième partie

Dans cette deuxième partie, nous avons étudié les propriétés statistiques de ce système, en régime stationnaire, puis lors de marches de potentiel.

Nous avons montré en régime stationnaire la difficulté de faire des mesures de variance sur un système lent, ce qui justifierait *a posteriori* d'utiliser des cellules moins épaisses, entre 6 et 10 microns par exemple pour pouvoir réaliser des moyennes d'ensemble plus conséquentes. Nous avons ensuite montré que cette variance était bien maximale au seuil de la transition de Fréedericksz comme l'indiquait le développement de l'énergie libre au voisinage du seuil, ainsi que par exemple les travaux de San Miguel [45, 59]. Cette mesure nous permet par ailleurs de déterminer très précisément le seuil de l'instabilité de Fréedericksz sans avoir à utiliser de paramètres tels que l'énergie d'ancrage ou l'épaisseur de la cellule pour ajuster une solution numérique.

Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la variance du système lors d'évolution hors de l'équilibre, et en particulier lors de marches du paramètre de contrôle. Nous avons montré que la variance avait une évolution tout à fait classique lors des marches de potentiel décroissantes mais qu'elle présentait un maximum inattendu lors des marches de potentiel croissantes suffisamment importantes. Afin de mieux comprendre cet effet, il faudra étudier la dynamique des fluctuations sur des simulations numériques de marches croissantes, simulations que nous n'avons pas eu le temps d'implémenter au cours de cette thèse. Il sera aussi possible de regarder la formulation des relations de fluctuation-dissipation dans le cas des marches croissantes, la variance présentant un comportement non monotone, cela présentera une bonne occasion de tester ces relations dans un cas apparemment moins évident.

Pour finir nous avons détaillé la construction des fonctions de réponse et de corrélation dans un système évoluant hors de l'équilibre et rapporté le protocole finalement choisi pour enregistrer et traiter les données qui vont permettre de construire les fonctions pour vérifier le théorème de fluctuation dissipation lors des trempes. Nous avons ainsi tracé le rapport de fluctuation-dissipation. De la même manière que dans les travaux de Joubaud [3, 30] on observe une violation du théorème de fluctuation dissipation. Si l'on accepte la définition de température posée au travers de la mesure du rapport de fluctuation-dissipation, alors on peut dire que lors des trempes, les modes rapides du système thermalisent avec le bain thermique, alors que les modes plus lent évoluent dans un bain thermique effectif de température environ trois fois plus élevée. Cette notion de température aurait du sens si nous étions capables de mesurer la violation du rapport de fluctuation-dissipation sur une autre observable, ce que nous ne sommes pas en mesure de faire. Il est donc plus raisonnable de ne parler que de violation du rapport de fluctuation dissipation tel qu'il est établi à l'équilibre, dans notre cas, cette violation est

due à un déficit de réponse. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en regardant une formulation entropique du théorème de fluctuation-dissipation qui étend la notion de théorème de fluctuation-dissipation à des situations hors équilibre comme on peut le voir par exemple dans l'article de Verley et al. [81]. C'est l'objet d'un travail de post-doctorat en cours actuellement.

Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons, au travers d'une étude expérimentale et numérique, étudié le désaccord observé dans la littérature pour le comportement dynamique du paramètre d'ordre de la transition de Fréedericksz au voisinage du seuil de l'instabilité. Nous avons montré que celui-ci n'était pas dû à la non-prise en compte des effets des recirculations hydrodynamiques comme il est parfois avancé dans la littérature, mais qu'il était dû aux non-linéarités qui sont négligées dans le développement de l'énergie libre au voisinage du seuil. Cependant, pour de plus fortes valeurs du paramètre de contrôle, c'est à dire de la tension, alors il faut, en plus des non-linéarités, tenir compte des effets hydrodynamiques qui tendent à accélérer le système. Dans ce cadre, nous avons montré que la réponse à une petite marche de potentiel, même éloignée du seuil, se comportait comme celle prédite par la théorie développée au voisinage du seuil, à condition que l'on remplace le temps de réponse théorique par celui mesuré expérimentalement dans le cadre de la réponse linéaire. Plus la marche est haute, moins le comportement du système se rapprochera de ce que prédit le développement, en partie car on ne pourra plus, sur ces valeurs du paramètre de contrôle, considérer que l'inverse du temps de réponse évolue linéairement avec ce dernier.

Cette étude minutieuse a occupé la majeure partie de la thèse et ne nous a pas laissé assez de temps pour conduire une étude aussi détaillée que nous l'aurions souhaité sur les propriétés statistiques de la transition de Fréedericksz. La deuxième partie de ce manuscrit était donc consacrée à cette étude statistique, d'une part lors d'un régime stationnaire, puis lors de la réponse à des marches.

Nous avons tout d'abord réalisé l'étude de l'amplitude des fluctuations en fonction de la tension (paramètre de contrôle) en relatant son évolution en dessous et en dessus du seuil de la transition de Fréedericksz, vérifiant ainsi que leur amplitude est maximale à la transition de Fréedericksz. Cette mesure est possible car nous pouvons mesurer les fluctuations du signal qui sont 4 ordres de grandeur plus petites que le signal moyen avec une sensibilité constante. Nous n'avons pas trouvé d'autre étude présentant des mesures exploitables des deux côtés du seuil dans la littérature. Cette mesure nous permet alors de proposer une nouvelle méthode pour mesurer le seuil de l'instabilité de Fréedericksz qui ne nécessite pas la connaissance de paramètres tels que l'énergie d'ancrage ou l'angle de pré-tilt.

Nous avons ensuite présenté une étude de l'évolution de la variance lors de la réponse à un échelon de tension, positif ou négatif. Lors des marches décroissantes ($\varepsilon_f < \varepsilon_i$), quelque soit la hauteur de la marche, la variance semble se comporter de manière monotone, en croissant jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre. Au contraire, lors de marches croissantes, à partir d'une certaine hauteur de la marche, la variance présente un maximum lors de sa décroissance ; ce comportement n'a jamais été observé jusqu'alors,

mais nous n'avons pas pour le moment d'éléments d'explication à ce sujet, la réalisation de simulations numériques nous permettrait sûrement de discriminer la nécessité d'introduire de nouveaux ingrédients dans le modèle ; en particulier un couplage semblerait nécessaire, avec les effets des re-circulations hydrodynamiques par exemple.

Nous avons poursuivi cette étude avec une mesure des fonctions de réponses et de corrélations lors de marches de potentiel décroissantes, dans lesquelles la variance se comporte de manière civilisée. Dans ces trempes, nous observons que le ralentissement des fluctuations lié à l'approche du seuil de la transition de Fréedericksz est bien la cause d'une violation du théorème de fluctuation-dissipation telle qu'elle est prédite par la théorie dans le modèle d'Ising.

Enfin, la motivation de cette thèse était aussi d'étudier la distribution spatio-temporelle des fluctuations comme il est rapidement présenté dans l'annexe de l'article de Corberi et Cugliandolo [82]. Pour cela, nous avons implémenté deux dispositifs expérimentaux différents :

- l'un consistait en la mesure directe de l'intensité lumineuse résultante de l'observation entre polariseurs croisés de la cellule de cristal liquide
- l'autre consistait en une mesure d'ombroscopie

Nous avons détaillé ces deux montages ainsi que les résultats obtenus dans l'annexe B. Ces deux montages sont limités par le contraste de la mesure qui est une fonction de la distribution spatiale moyenne dans la cellule selon \vec{u}_z , et nous n'avons pas trouvé de manière convaincante de déconvoluer ce contraste. Nous proposons donc un troisième montage qui devrait permettre de s'affranchir de ce problème de contraste en utilisant l'interféromètre que nous avons utilisé tout au long de cette thèse pour balayer sur une ligne la cellule de cristal liquide. Ce dispositif nous paraît particulièrement prometteur et fait actuellement l'objet des recherches d'un post-doctorant recruté sur ce sujet.

En conclusion, cette thèse nous a permis de revisiter la transition de Fréedericksz, sujet de recherche assez ancien, à l'aide d'un appareil de mesure moderne et très sensible qui nous a permis de mieux définir les limites du modèle habituellement utilisé pour décrire le voisinage du seuil de cette instabilité. Une fois que notre système a été bien compris, nous avons entrepris l'étude de sa statistique et ainsi nous avons trouvé une nouvelle méthode afin de mesurer très précisément le seuil de l'instabilité de Fréedericksz, sans devoir prendre en compte la valeur de l'énergie d'ancrage finie ainsi que l'angle de pré-tilt. Enfin, nous avons retrouvé les résultats de Joubaud [30] et mieux compris les raisons de la violation du théorème de fluctuation-dissipation dans notre système.

Annexes

A Notations

Les valeurs sont données à $\Delta T = 6.65\text{K}$, il s'agit de l'écart à la température de transition nématique-isotrope dans notre cellule.

Symbole	signification	valeur
---------	---------------	--------

Cristal liquide – Propriétés optiques

ϵ_0	permittivité diélectrique du vide	$8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
ϵ_{\perp}	permittivité diélectrique relative $\perp \vec{n}$	7.0047
ϵ_{\parallel}	permittivité diélectrique relative $\parallel \vec{n}$	19.033
$\epsilon_a = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}$	anisotropie diélectrique	11.99
$\gamma = \epsilon_a / \epsilon_{\perp}$	anisotropie diélectrique	1.7
n_o	indice optique ordinaire (à $T=25^{\circ}$)	1.5
n_e	indice optique extraordinaire (à $T=25^{\circ}$)	1.7
Δn	Différence des indices optiques	0.1614
$\nu = \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2}$	anisotropie optique	0.2457

Cristal liquide – Propriétés élastiques [55]

k_1	constante élastique des déformations de type éventail	$5.35 \cdot 10^{-12} \text{ N}$
k_3	constante élastique des déformations de type flexion	$7.2 \cdot 10^{-12} \text{ N}$
$\kappa = \frac{k_3 - k_1}{k_1}$	anisotropie élastique	0.346

Cristal liquide – divers

γ	viscosité rotationnelle [57]	0.081 Pas^{-1}
T_{N-I}	température de clarification	35.3°C
w	énergie d'ancrage avec PVA	$3.2 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2$

Cristal liquide – notations

\vec{n}	directeur du cristal liquide	
θ	angle fait par \vec{n} avec l'axe du brossage	$\in [0 \pi/2] \text{ rad}$
θ_m	angle fait par \vec{n} avec l'axe du brossage au centre de la cellule	$\in [0 \pi/2] \text{ rad}$
ψ	angle fait par \vec{n} avec le plan $\{Oxz\}$	$\in [0 \pi/2] \text{ rad}$

Paramètres de la cellule

L	épaisseur de la cellule	$14.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
A	aire moyenne du faisceau laser	de rayon $r \approx 0.3 \text{ mm}$
U	différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule	$\in [0 \ 6] \text{ V}_{rms}$
$U_c = \sqrt{\frac{\pi^2 k_1}{\epsilon_0 \epsilon_a}}$	tension seuil de la transition de Fréedericksz	0.720 V_{rms}
$\varepsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2}$	paramètre de contrôle	$\in [0 \ 3]$

Système de mesure

λ	longueur d'onde du laser	$632,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
ϕ	déphasage subit par un faisceau laser traversant une fois la cellule de cristal liquide	$\in [0 \ 50] \text{ rad}$
ϕ_0	déphasage dans la limite $U \rightarrow \infty$	$\approx 250 \text{ rad}$

Dynamique et statistique

Γ	couple appliqué à \vec{n} (élastique, électrique ou visqueux)	N.m
$\tau_0 = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 k_1}$	temps caractéristique du système	$\approx 0.3 \text{ s}$
$\frac{1}{\omega_c} = T_{rep} = \frac{\tau_0}{2\varepsilon}$	temps de réponse du système	$\approx \in [0 \ 3] \text{ s}$
ξ_1	bruit thermique homogène à des radians	
$S_X(\omega)$	densité spectrale de la grandeur X	
$C_X(t)$	fonction de corrélation de la grandeur X	

B Construction d'une cellule de cristal liquide

La construction d'une cellule de cristal liquide comporte les étapes suivantes :

1. Découpage de lames de verre pour microscope déjà recouverte d'une couche d'ITO (Indium Tin Oxyde : électrode conductrice)
2. Pour les premières cellules, on faisait un dépôt de chrome suivi d'un dépôt d'or pour pouvoir souder les contacts sur l'ITO. Dans la dernière cellule on a utilisé un poste de soudure avec ultra sons
3. Après décapage de la lame de verre dans l'acide sulfochromique, dépôt par spin-coating de la couche de polymère : PVA (1,25g de PVA pour 1L d'eau, dissolution à chaud (50°) sous agitation magnétique)
4. Séchage de la couche de polymère sous vide pour ne pas avoir de dépôt d'impuretés sur la surface de polymère.
5. Rubbing des différentes lames
6. Assemblage de la cellule en utilisant comme spacers un film d'épaisseur connue, en mettant une cale d'une vingtaine de grammes dessus et en collant les 4 coins à la colle UV. On vérifie ensuite le parallélisme de la cellule, si il n'est pas bon, on jette la cellule. Si la cellule est bonne on scelle les grands côtés de la cellule avec de la colle UV.
7. On remplit ensuite la cellule par capillarité avec le cristal liquide qui aura été emmené délicatement au dessus de sa température de clarification. On vérifie entre polariseurs croisés la qualité de l'ancrage.
8. On finit de sceller la cellule avec de l'araldite
9. On soude les contacts avec le poste à soudure avec ultra-sons.

Fabrication d'une cellule de cristal liquide

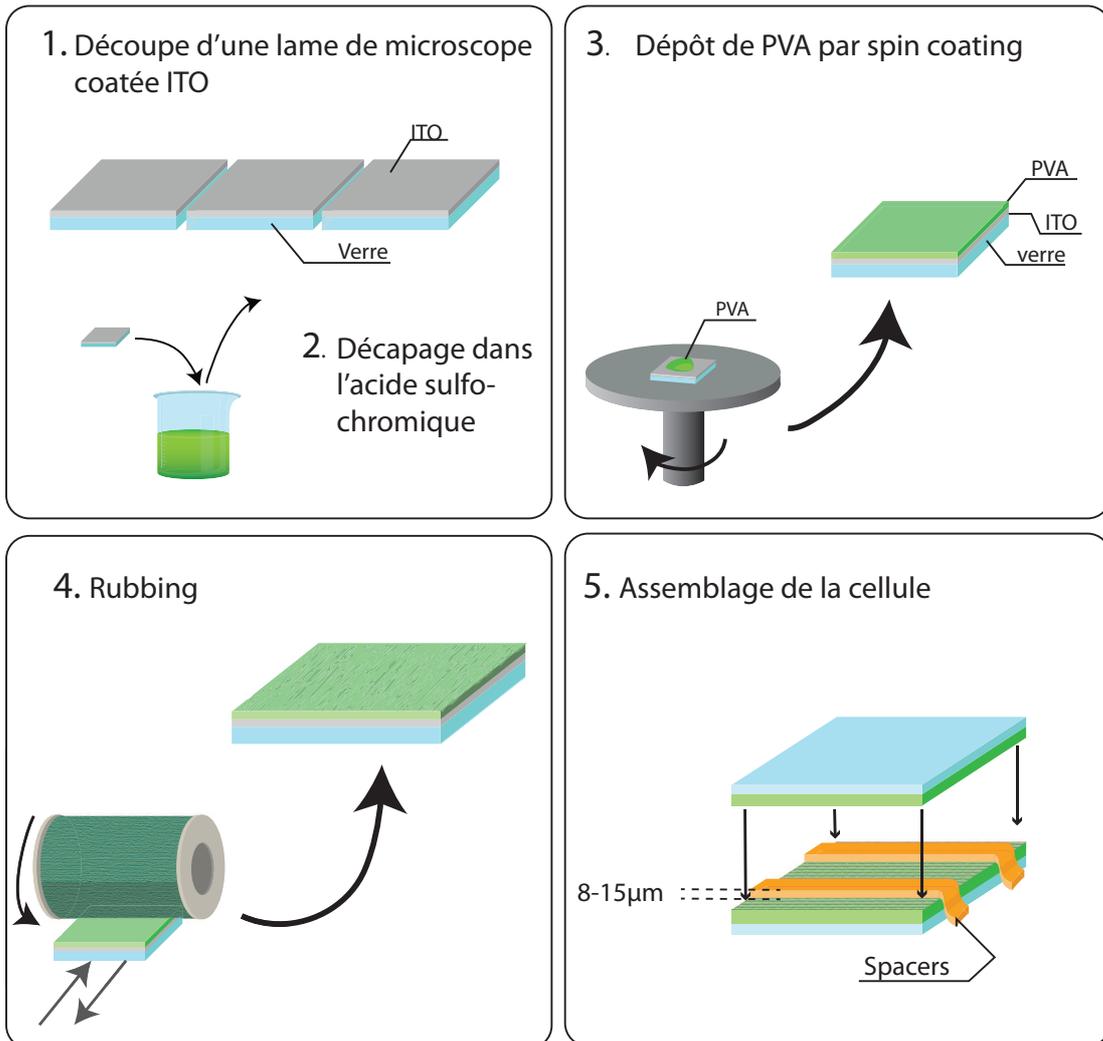


FIGURE 20 – Schéma de principe de l'assemblage de la cellule de cristal liquide

Visualiser la transition de Fréederickz

Motivations et bibliographie

Motivations

Le but de cette annexe est de réaliser l'étude expérimentale spatio-temporelle des fluctuations à l'équilibre dans l'idée de développer une méthode permettant de mener cette même étude hors de l'équilibre et vérifier alors certains résultats récents de physique statistique hors équilibre, en particulier deux points :

1. la mesure des fonctions de corrélations à 4 points qui doivent permettre de retrouver la trace d'une longueur caractéristique, dont l'existence et la divergence sont activement recherchées dans le cadre de la transition vitreuse [16, 17]
2. Une étude numérique [27] a montré que lors d'une trempe au point critique dans un modèle d'Ising, les domaines qui croissent ont alors des frontières fractales.

L'étude théorique des fluctuations spatio-temporelles sous le seuil de l'instabilité de Fréederickz a été menée par San Miguel (1985 [59]). Cette étude montre entre autre que l'on doit observer une divergence de la longueur de corrélation ξ lorsque l'on s'approche du point critique $\varepsilon = 0$.

Les différents dispositifs expérimentaux

Dans la littérature, on trouve différentes méthodes permettant d'étudier la distribution spatiale du paramètre d'ordre dans la transition de Fréederickz que l'on rappelle dans la liste ci dessous. La plupart ont été développés pour étudier le phénomène d'électroconvection .

- Visualisation entre polariseurs croisés sous microscope : sensible à $\sin(\phi)$ [83, 84]
- Diffusion de la lumière [85] : sensible à ∇n
- Interférométrie de speckle, dans l'étude [86], l'auteur montre que le signal d'interférométrie de speckle est en quadrature de phase avec le déphasage moyen mesuré entre polariseurs et analyseurs croisés, ce qui montre que cette technique est limitée par son contraste qui dépend de la valeur moyenne du déphasage.
- Ombroscopie [74] : sensible à Δn

Ces méthodes se distinguent par plusieurs points :

- Elles permettent ou non de suivre une évolution moyenne parallèlement à l'étude des fluctuations.
- Elles donnent directement des informations dans l'espace réel ou dans l'espace de Fourier.
- L'analyse quantitative est a priori plus ou moins compliquée.

Dans ce chapitre nous avons choisi d'étudier deux méthodes expérimentales :

1. La visualisation entre polariseurs croisés qui permettrait de suivre un régime hors équilibre grâce à la mesure de $\langle \sin(\phi) \rangle$ en mesurant en parallèle les fluctuations de ϕ .
2. La mesure par ombroscopie qui est sensible au gradient de l'indice de réfraction ∇n dans le but de mesurer l'évolution de la longueur de corrélation, en régime statique et lors des trempes.

C Dispositif expérimental à polariseurs

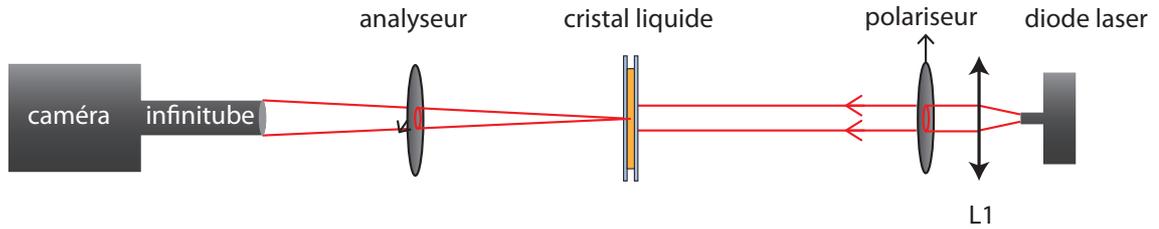


FIGURE 21 – Montage entre polariseurs et analyseurs croisés. Avec la ligne infinitube, on image le centre de la cellule

Historiquement, la majorité des mesures réalisées sur la transition de Fréderickz ont été faites en mesurant l'intensité d'un faisceau laser traversant une cellule de cristal liquide entre polariseurs et analyseurs croisés. Pour étudier la distribution spatiale du déphasage $\phi(x, y)$, il est donc naturel de penser en premier lieu à élargir le faisceau incident et à l'imager à l'aide d'un microscope.

Cette technique a beaucoup été utilisée pour observer les structures se développant au seuil de l'instabilité d'électro-convection voir par exemple les travaux de Winkler et al (1991) [74]. Cette technique a aussi été utilisée pour étudier les corrélations spatiales en dessous du seuil (2001) [83], pour observer la distribution spatiale de l'ancrage à partir du taux de croissance de l'instabilité par Stannarius et al. [87].

Nous réalisons le montage présenté sur la figure (21). La cellule de cristal liquide est placée sur une platine de translation $\{x, y, z\}$ entre polariseurs et analyseurs croisés à 45° de l'axe du frottement (rubbing), c'est à dire à 45° des lignes neutres de la lame. La cellule est éclairée par un faisceau parallèle issu d'une diode, l'image de la cellule est ensuite faite sur le capteur d'une caméra CCD au travers de la ligne infinitube de chez Thorlabs qui permet en fait la réalisation d'un microscope éclaté.

C.1 Intensité moyenne

Dans ce paragraphe nous allons commencer par une simple étude sur l'intensité moyenne en fonction du paramètre de contrôle ε qui permettra de calibrer l'évolution de système. En effet, entre polariseurs et analyseurs croisés, on mesure une intensité qui est proportionnelle au cosinus du déphasage subi par le faisceau lumineux traversant la cellule comme le montre la formule (29) dans laquelle ϕ_0 correspond au déphasage en l'absence de champ électrique.

$$I \propto I_0(1 + \cos(\phi + \phi_0)) \quad (29)$$

Au chapitre 2 nous avons montré que dans la limite des petites déformations le déphasage était proportionnel au paramètre d'ordre θ_m^2 et que de manière générale, il y avait une relation bijective entre le déphasage et le paramètre d'ordre, relation que l'on peut calculer numériquement. Il était alors justifié d'étudier ϕ pour étudier la transition de Fréderickzs.

Ici, le système de mesure est sensible au sinus du déphasage, et on perd donc la bijectivité entre ϕ et θ_m , et donc entre ϕ et ε . Cependant, si l'on évolue dans une région de ε telle que le déphasage ne varie pas de plus de 2π , on pourra tout de même suivre l'évolution du système. Pour cela, on trace sur la figure (22) l'intensité moyenne en fonction

du paramètre de contrôle ε . Le fait que l'on n'observe pas un simple sinus partant de (0,0) est dû à 2 raisons :

- L'intensité lumineuse à champ nul est liée au déphasage dans la cellule à champ nul qui n'est pas 0. Il dépend aussi de l'orientation des polariseurs et analyseurs.
- Pour $\varepsilon \leq 0$, la phase ϕ varie très lentement avec ε , puis après le seuil, le taux de croissance de $\phi(\varepsilon)$ est maximum, pour diminuer ensuite, ce qui explique l'allure étirée du sinus.

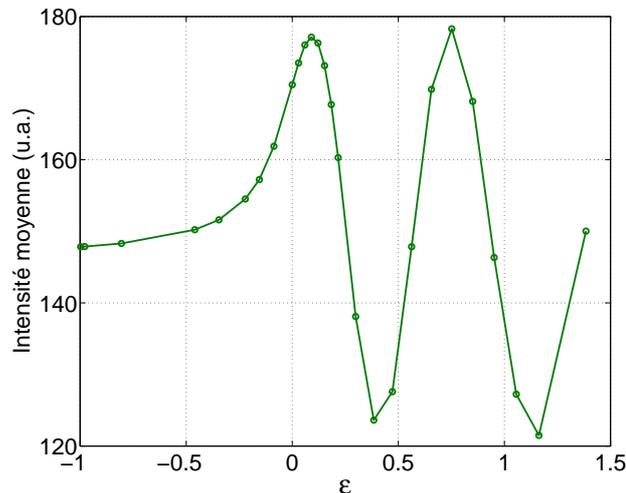


FIGURE 22 – Intensité moyenne en fonction de ε . L'arrondissement est très prononcé au voisinage du point critique car nous avons travaillé pour ces mesures avec la cellule industrielle dont l'ancre est de moins bonne qualité que celui de nos cellules artisanales

C.2 Fluctuations spatiales

On a tracé sur la figure (23a) l'image que l'on acquiert à la caméra entre polariseurs et analyseurs croisés pour une valeur du paramètre de contrôle de $\varepsilon = 0.17$ après lui avoir soustrait sa valeur moyenne sur un film (pour s'affranchir de la distribution spatiale moyenne du faisceau laser). On observe bien une distribution spatiale de fluctuations dont la taille caractéristique est de l'ordre d'une dizaine de microns. Pour comprendre ce que l'on regarde exactement, on choisit de regarder les propriétés statistiques de ces images en fonction de ε . Pour cela, on a appliqué un traitement d'image visant à séparer les fluctuations en domaines dont on pourrait étudier la taille caractéristique par exemple. On a donc utilisé une procédure en 3 temps qui est illustrée sur la figure (23) :

1. Seuillage à la valeur moyenne (on ne garde que les pixels au dessus d'un certain seuil et on leur attribue la valeur 1. On attribue la valeur 0 aux autres)
2. Lissage en convoluant avec un filtre en forme de croix (matrice 3x3 dont la ligne du milieu et la colonne du milieu sont remplies de 1, le reste est 0), puis de nouveau seuillage de manière à accentuer le contraste
3. Exclusion des petites aires

À partir de la dernière image, IM3, on extrait le contour des aires et on regarde son évolution en fonction du paramètre de contrôle ε comme on peut le voir sur la figure (24).

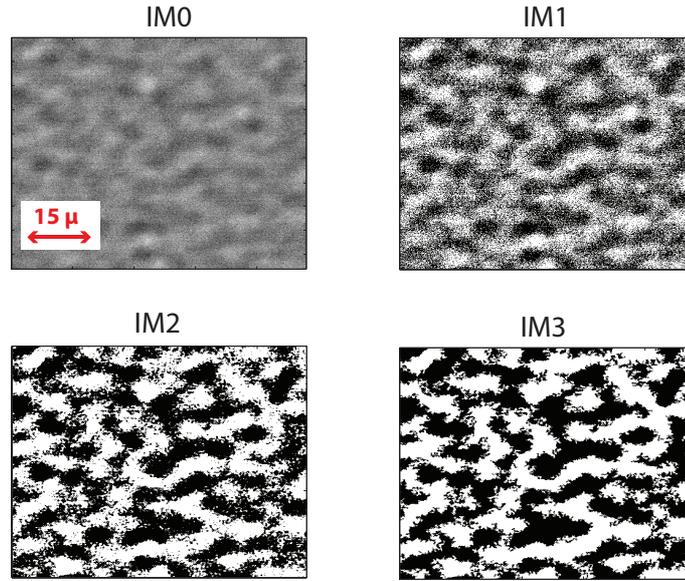


FIGURE 23 – *IM0* correspond à l'image brute entre polariseurs et analyseurs croisés à $\varepsilon = 0.17$ obtenue à la caméra avec l'objectif X20; *IM1* correspond à *IM0* à laquelle on a soustrait sa valeur moyenne; *IM2* correspond à *IM1* sur laquelle on a opéré un seuillage à la médiane suivi d'un filtrage spatial; *IM3* correspond à *IM2* après un seuillage sur les aires

On voit alors une évolution de l'allure de la distribution spatiale en fonction de ε avec des structures dont la taille caractéristique n'est pas maximale au seuil comme l'on pourrait s'y attendre pour une transition de phase du second ordre. Plusieurs raisons à cela :

- La cellule utilisée pour ces mesures est une cellule industrielle dont l'ancrage n'est pas aussi bon que celui de nos cellules artisanales. L'arrondissement au point critique peut être la cause de la non divergence de la longueur de corrélation.
- On mesure là une variable quadratique du paramètre d'ordre ($\phi \propto \theta_m^2$), ce qui déplace le maximum de la longueur de corrélation comme on le verra dans le détail au paragraphe (6.2).

On peut chercher à créer un paramètre qui caractériserait ce que l'on observe à l'œil en regardant par exemple le rapport aire sur contour (Il s'agit, d'une part, comme l'image est binarisée, de regarder le nombre de pixels noirs pour obtenir l'aire (ce qui doit être très proche de la moitié de la surface de l'image vu que l'on a seuillé à la moyenne), et d'autre part, de sommer le nombre de pixels impliqués dans le dessin du contour. Ce rapport, homogène à une longueur, sera petit quand l'image définit un très grand nombre de zone et sera maximal quand il y aura le moins de zones contiguës. C'est une longueur caractéristique de notre système que nous appelons ζ .

$$\zeta = \frac{\text{Aire des pixels de valeur 0}}{\text{longueur du contour}} \quad (30)$$

Sur la figure (25a), nous avons alors tracé ζ en fonction de ε . On observe que notre paramètre ζ non seulement augmente au passage du seuil, mais qu'en plus il oscille avec une périodicité qui rappelle celle de l'intensité moyenne. Nous avons donc tracé sur la même figure l'évolution de l'intensité moyenne en fonction de ε . Nous observons alors que les 2 grandeurs semblent en quadrature de phase, ce qui est bien illustré par la figure

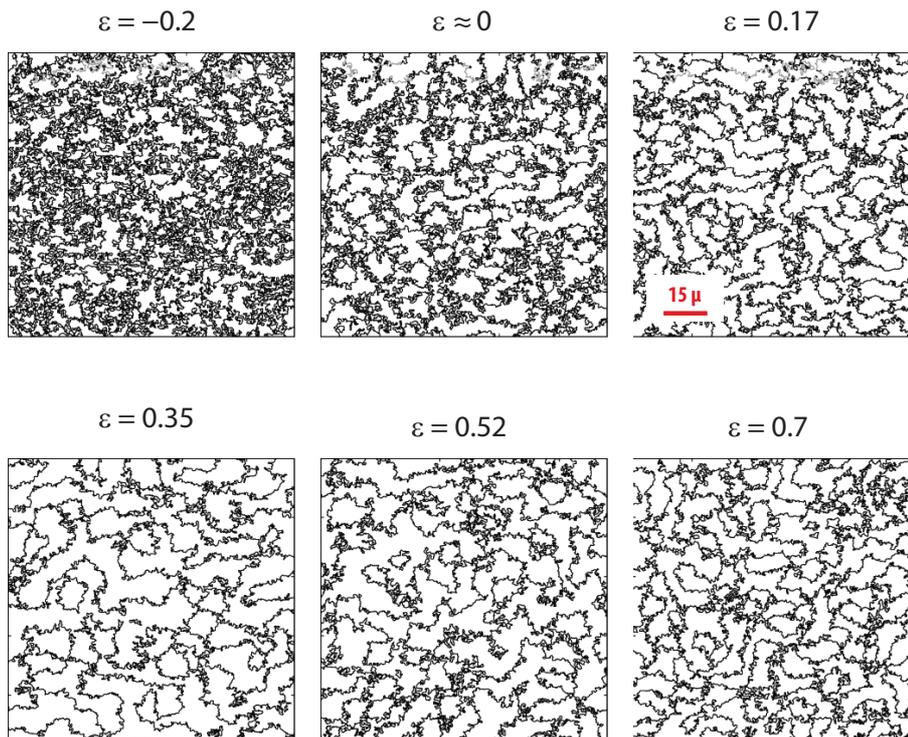


FIGURE 24 – Évolution des contours avec les mêmes paramètres de traitement d'image en fonction de ε

(25b) sur laquelle on a tracé ζ renormalisé par sa valeur moyenne en fonction de l'intensité, elle aussi renormalisée par sa valeur moyenne. Nous avons tracé ces 2 grandeurs uniquement au dessus du seuil : $\varepsilon > 0.1$

On comprend ce phénomène en réalisant que la sensibilité s de notre système de mesure est en fait une fonction de ε ; s est minimale quand la dérivée de l'intensité en fonction de ε est minimale, c'est à dire quand l'intensité est extrémale. C'est bien ce que l'on observe. Ainsi dans les zones de forte sensibilité les zones paraissent très grandes alors que dans les zones de faible sensibilité elles apparaissent toutes petites ; ce phénomène a déjà été observé sans être commenté dans l'article de Sierakowski (2010) où l'auteur travaille par interférométrie de Speckle [86].

C'est exactement cette difficulté que nous avons contournée avec notre interféromètre à quadrature de phase (voir chapitre 3) qui nous permet de mesurer simultanément le sinus et le cosinus du déphasage ϕ .

Nous avons alors essayé de contourner le problème en renormalisant les histogrammes d'intensité à un ε donné par $\frac{\partial I(\phi)}{\partial \phi} |_{\phi_0}$. Après cette manipulation un peu brutale des données, ζ présentait des oscillations nettement moins grandes, mais oscillait quand même. Nous avons donc abandonné l'idée d'étudier les fluctuations avec cette méthode.

Conclusion

L'observation entre polariseurs et analyseurs croisés est très simple de mise en œuvre et permet de suivre avec une bonne précision l'évolution de la phase moyenne sur une évolution de moins de 2π . Plus la cellule sera mince, plus on pourra étudier l'évolution

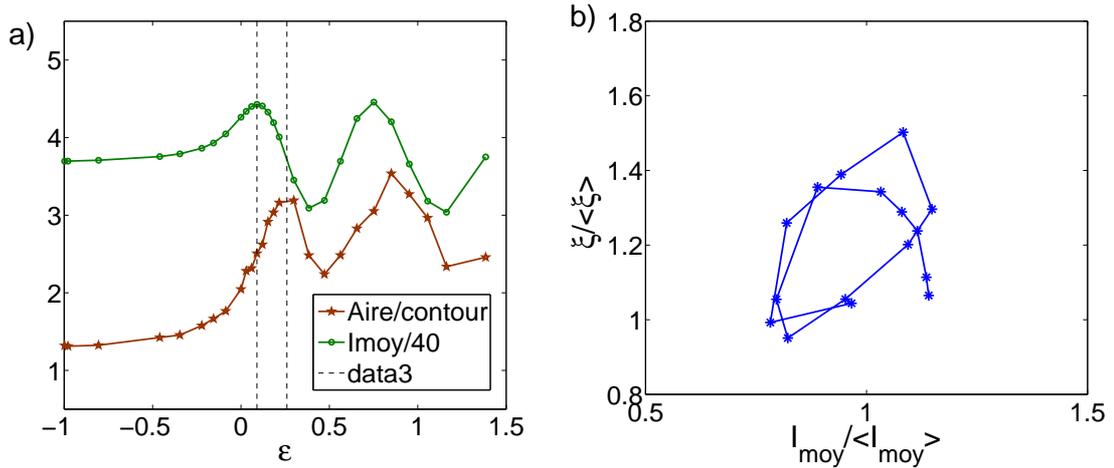


FIGURE 25 – a) Comparaison entre l'intensité moyenne mesurée précédemment (cf figure (24)) et le rapport contour sur aire. b) Tracé en mode XY pour voir la quadrature

sur une grande plage de ϵ . Cependant cette méthode ne permet pas de remonter, même qualitativement, à l'évolution de la longueur de corrélation en fonction du paramètre de contrôle (ou à toute autre propriété des fluctuations).

D Dispositif expérimental sans polariseurs

Dans la littérature nous avons vu que certains auteurs faisaient des mesures d'ombroscopie [54, 85, 88, 89], mais c'est accidentellement que nous sommes tombés sur le bon montage. En effet, à l'inverse des expériences d'ombroscopie de mécanique des fluides dans lesquelles les variations d'indice se font sur une distance de l'ordre du centimètre et le plan d'observation de l'image est à une distance de l'ordre du mètre de la cellule de convection, ici les variations d'indice se font sur une distance de l'ordre du micron et le plan où se forme l'image est en fait à moins d'un millimètre du centre de la cellule, dans l'épaisseur du verre constituant les parois de la cellule. Si l'on remet les polariseurs, on ne voit plus qu'une texturation très floue.

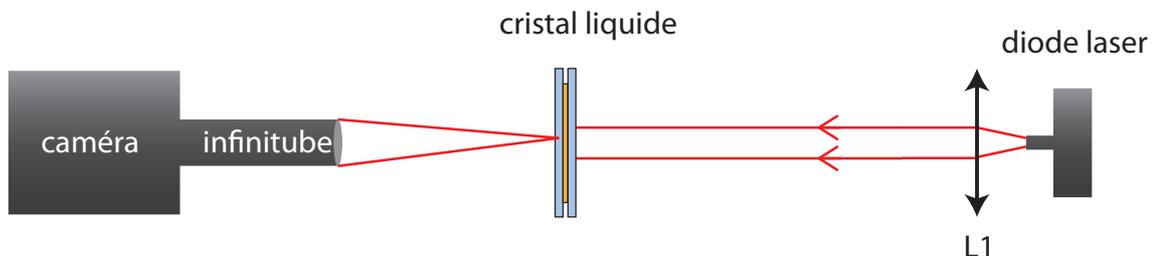


FIGURE 26 – Montage sans polariseur ; avec la ligne infinitube on image un plan situé à quelques dixième de millimètre du centre de la cellule

D.1 Ombroscopie

On a tracé sur la figure (27) deux exemples d'images d'ombroscopie faite à 2ε différents, on a soustrait à chacune des images sa moyenne sur le film pour faire ressortir les fluctuations. Il faut noter que l'échelle de couleur n'est pas la même pour les 2 images, ce qui traduit que l'amplitude des fluctuations est beaucoup plus grande dans la figure b) que dans la figure a). L'intensité moyenne des films est la même quelle que soit la valeur de ε , en effet, comme il n'y a pas de polariseurs, on n'est pas sensible à la déformation moyenne du champ de θ .

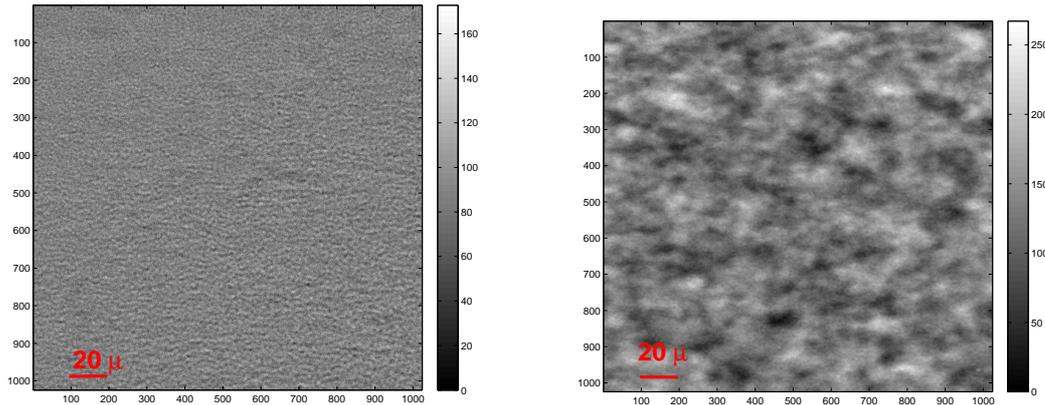


FIGURE 27 – Exemple d'images obtenues en ombroscopie en soustrayant la moyenne sur un film à une image. Figure a) $\varepsilon = 0.15$, figure b) $\varepsilon = 0.4$

Pour définir le plan où l'image d'ombroscopie est la meilleure, à une valeur fixée de ε , on translate la cellule selon l'axe vertical et on mesure la longueur ζ définie au paragraphe précédent. On trace alors ζ en fonction de la distance au centre de la cellule sur la figure 28. On voit que l'on a deux points de contraste maximum de part et d'autre du centre de la cellule de cristal liquide. On choisit de travailler au point de contraste maximum en aval de la cellule.

On a vu sur la figure 27 que la distribution spatiale des fluctuations de l'image était différente en fonction de ε . Pour étudier l'évolution de la valeur de ζ en fonction de ε , on trace donc sur la figure (29) ζ en fonction de ε .

On observe l'existence d'un maximum de ζ autour de $\varepsilon = 0.7$ alors que l'on se serait attendu à observer une divergence de la longueur d'auto-corrélation au voisinage du point critique. Le décalage du maximum n'est pas du au fait que l'on mesure une variable quadratique comme c'était le cas au chapitre 2 au paragraphe (6.2), d'autant plus qu'à ce moment là, le maximum était décalé à $\varepsilon = 0.1$.

Dans la littérature, on retrouve un phénomène similaire dans l'article de Winckler et al (1991) [74] lorsqu'ils mesurent la dépendance en ε du contraste de l'image obtenue par ombroscopie. Dans l'article théorique de Richter et al (1991) [89], les auteurs montrent que dans le cadre de la transition de Fréedericksz, en écrivant la distribution de θ dans la cellule comme la somme de la solution stationnaire numérique $\theta_F(z)$ et d'un bruit $\theta_D(z, x)$ tels que :

$$\theta(z, x) = \theta_F(z) + \theta_D(z, x) \quad (31)$$

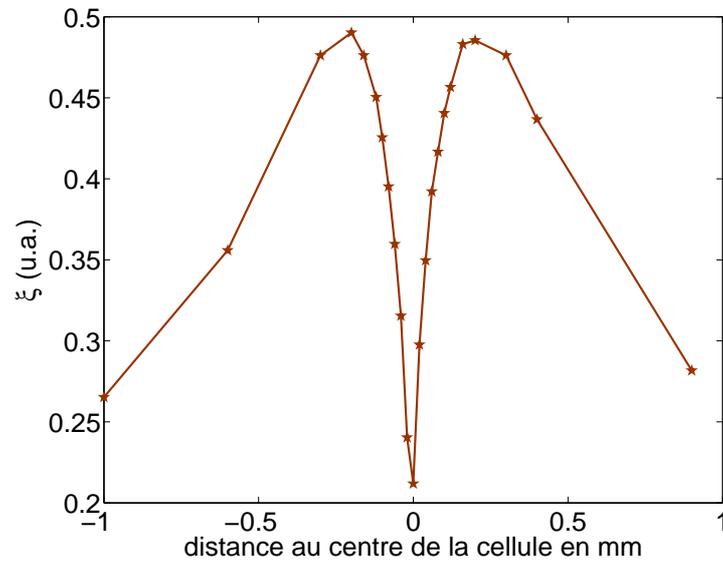


FIGURE 28 – ξ en fonction de la distance au centre de la cellule ; $\varepsilon = 0.27$

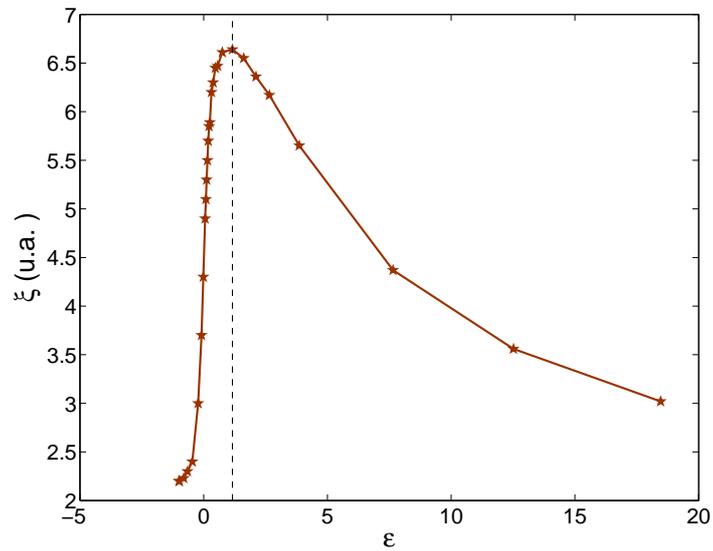


FIGURE 29 – Longueur de corrélation apparente mesurée par ombroscopie en fonction de ε

$$\theta_D(z, x) = \theta_0 \sin\left(\frac{\pi}{d}z\right) \cos(kx) \quad (32)$$

alors dans l'espace de Fourier, en définissant A comme étant l'amplitude du mode fondamental, la sensibilité s est définie telle que :

$$A \approx s \cdot \theta_0 \quad (33)$$

Alors la sensibilité s se comporte comme notre longueur de corrélation ξ comme on peut le voir sur une copie de leur article présentée en figure (30). Ceci suggère que lors de notre mesure, comme dans le paragraphe précédent, nous soyons en fait totalement limité par la sensibilité variable de notre dispositif de mesure. Plus le dispositif est sensible, plus les fluctuations semblent grandes, et de grande étendue, au contraire, plus les fluctuations apparaissent petites (en terme d'amplitude et de taille), plus le contraste est faible. Il faudrait pouvoir calibrer totalement la fonction de transfert du système pour pouvoir réaliser des mesures, même seulement qualitatives.

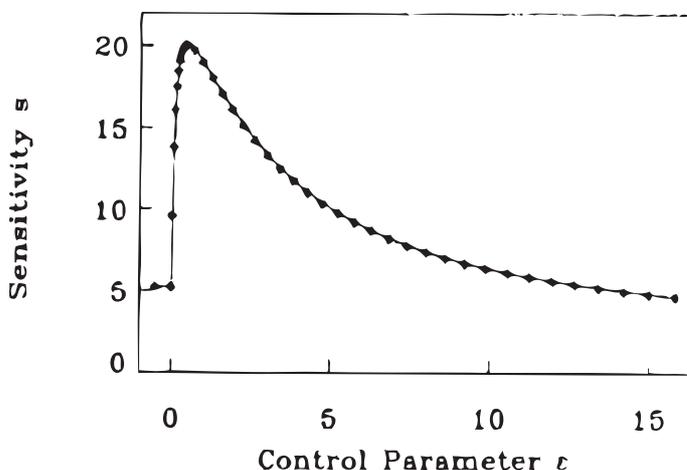


Figure 3: The symbols denote the numerically obtained sensitivity s . The line is a guide for the eye.

FIGURE 30 – Copie de la figure 3 de l'article de Richter et al [89]

D.2 Microscopie différentielle dynamique

Afin de caractériser la dynamique du système, nous avons souhaité essayer une deuxième technique sur ces images, directement inspirée de l'article de Cerbino et Trappe [90], la microscopie différentielle dynamique (differential dynamic microscopy). Cette technique permet d'accéder aux mêmes informations qu'en diffusion de la lumière en utilisant les outils de la microscopie classique ainsi que les outils de l'optique de Fourier.

Dans l'espace réel

Pour étudier la dynamique des fluctuations en s'affranchissant du fond lumineux, on va soustraire aux images contenues dans un film $I(x, y; \Delta t)$ la première image du film

$I(x, y; 0)$ (au paragraphe précédent, on soustrayait la moyenne temporelle sur le film), et on construit donc la grandeur D telle que :

$$D(x, y; \Delta t) = I(x, y; \Delta t) - I(x, y; 0) \quad (34)$$

Lorsque l'on regarde l'évolution des images D en fonction de Δt , on observe une augmentation du contraste de l'image D due au fait que l'on soustrait deux images de moins en moins corrélées. Au dessus d'un certain Δt , l'allure visuelle de D n'évolue plus. Pour étudier plus précisément cet effet, on construit la variance de Cerbino $\sigma_c^2(\Delta t)$ selon l'équation (35).

$$\sigma_c^2(\Delta t) = \int |D(x, y; \Delta t)|^2 dx dy \quad (35)$$

On trace alors sur la figure (31a) la variance de Cerbino en fonction de Δt pour différentes valeurs de ε . On observe une croissance similaire à celle observée par Cerbino dans le cas de la diffusion brownienne, mais dont la hauteur du plateau dépend de ε .

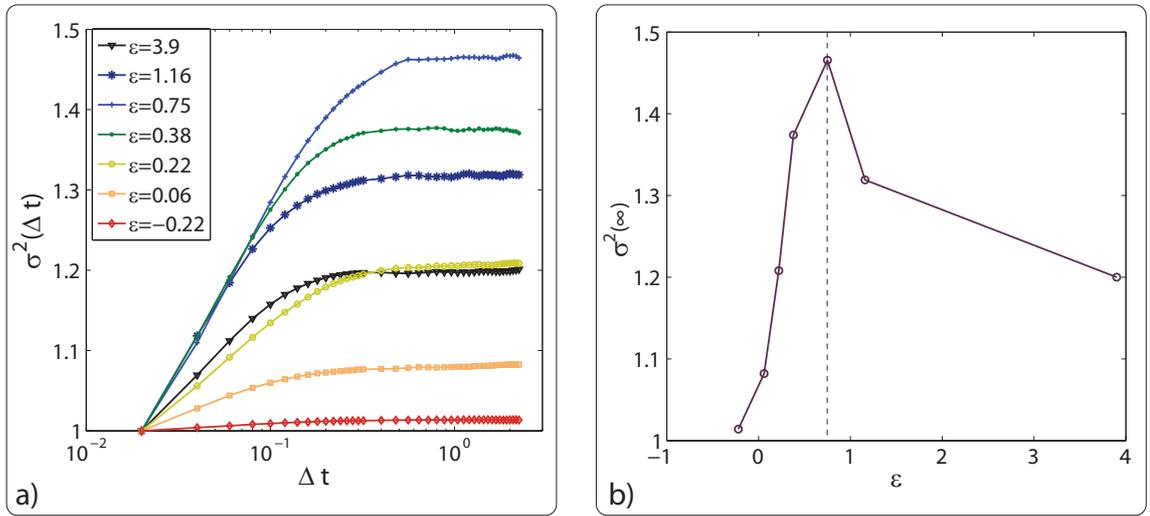


FIGURE 31 – a) Variance de cerbino en fonction de ε ; b) plateau de la variance de cerbino en fonction de ε

On trace donc sur la figure (31b) l'évolution du plateau final de la variance σ_c^2 en fonction de ε . On trouve alors une courbe dont l'allure rappelle très nettement celle de la figure (29). Nous réalisons en fait avec la variance stationnaire une mesure de l'amplitude des fluctuations spatiales, ce qui n'est finalement pas si éloigné de la mesure de ξ si l'on suppose que les fluctuations occupent un espace d'autant plus grand que leur amplitude est élevée.

D.3 Conclusion et perspectives

Les deux méthodes que nous avons mises en œuvre ne permettent donc pas d'étudier les fluctuations spatio-temporelles de notre système, et nous n'avons donc pas pu trancher quand à l'existence ou non d'une divergence de la longueur caractéristique des fluctuations au voisinage du point critique de la transition de Fréedericksz.

Nous proposons donc un nouveau montage que nous n'avons pas eu le temps de réaliser lors de la thèse : il s'agit de reprendre le système de mesure développé au chapitre 2 avec l'interféromètre à quadrature de phase, en changeant deux paramètres :

1. En fabriquant un télescope, on réduit le diamètre du faisceau laser à la traversée de la cellule, ce qui permet d'effectuer une mesure quasi locale du déphasage
2. On remplace le miroir fixe par un miroir disposé sur un dispositif galvanométrique de façon à réaliser un balayage dans la cellule.

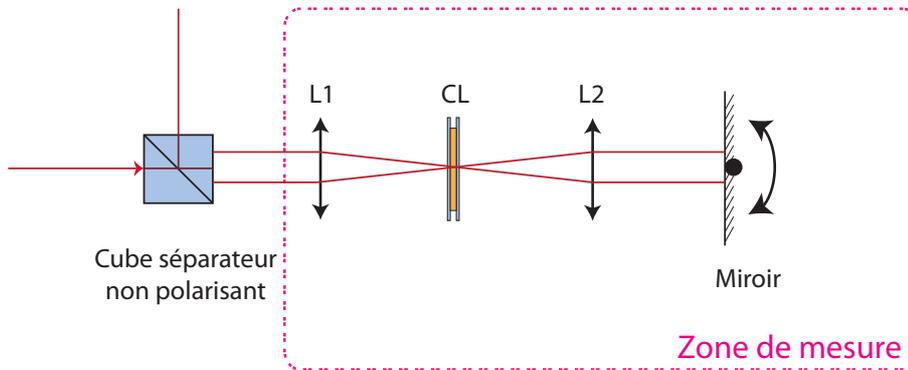


FIGURE 32 – Partie mesure modifiée avec le miroir tournant et le télescope du montage avec l'interféromètre présenté à la figure 3.3

De cette manière, on pourra avoir une mesure locale du déphasage ϕ sur une ligne de la cellule de cristal liquide, sans avoir de problème lié à la sensibilité de l'appareil de mesure. Ce dispositif est préférable à celui plus intuitif qui consisterait à monter la cellule sur une translation reliée à un piezo-électrique, car on s'affranchit dans notre cas de tout effet inertiel pouvant entraîner des recirculations hydrodynamiques.

E Spectre des fluctuations $S_{\delta\theta}$, fonction d'auto-corrélation $C_{\delta\theta}$ et normalisation du bruit

Par construction l'équation (6.3) rappelée ci-dessous est linéaire et nous pouvons donc utiliser l'analyse de Fourier. Pour cela, je rappelle les conventions de transformée de Fourier² que nous utilisons ainsi que la définition du spectre d'une grandeur g et le théorème de Wiener-Khintchine.

$$\gamma \mathcal{V} \frac{d\delta\theta}{dt} = -K\delta\theta + \xi \quad (36)$$

Conventions pour la transformée de Fourier

Si $g(t)$ est une fonction définie dans l'espace réel et $\widehat{g}(\omega)$ sa transformée de Fourier, alors ces 2 fonctions sont reliées au travers des relations suivantes :

$$g_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \exp(i\omega t) dt \quad (37)$$

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_\omega \exp(-i\omega t) d\omega \quad (38)$$

Définition du spectre d'une grandeur g

Le spectre d'une grandeur g est noté $S_g(\omega)$ et est défini par :

$$S_g(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \left| \int_{-T}^T g(t) \exp(i\omega t) dt \right|^2 \quad (39)$$

Théorème de Wiener-Khintchine

Le théorème de Wiener-Khintchine relie la fonction d'autocorrélation au spectre par la relation suivante :

$$\langle g(0)g(\tau) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_g(\omega) \exp(-i\omega\tau) d\omega \quad (40)$$

2. Dans le livre de Kubo et al. [91], les auteurs utilisent la convention inverse

Pour obtenir le spectre des fluctuations de θ_m , on commence donc par transformer l'équation (6.3) en passant dans l'espace de Fourier, ce qui donne l'équation (41) :

$$i\omega\gamma\mathcal{V}\delta\theta = -K\delta\theta + \xi(\omega) \quad (41)$$

On calcule alors le **spectre des fluctuations** de $\delta\theta$, $S_{\delta\theta}(\omega)$:

$$S_{\delta\theta}(\omega) = \frac{S_{\xi}(\omega)}{K^2 + (\gamma\mathcal{V}\omega)^2} \quad (42)$$

Pour obtenir l'expression de **la fonction d'auto-corrélation** et utiliser le théorème de Wiener-Khintchine on fait l'hypothèse d'un bruit blanc, c'est à dire que son spectre ne dépend pas de ω ($S_{\xi}(\omega) = S_{\xi}$). On trouve alors :

$$\langle \delta\theta(0)\delta\theta(\tau) \rangle = \frac{1}{2\pi} \frac{S_{\xi}}{(\omega_0\gamma\mathcal{V})^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\omega\tau)}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^2} d\omega \quad (43)$$

On fait le changement de variable $u = \omega/\omega_0$ et donc $du = d\omega/\omega_0$, et on trouve l'expression (44) où $\delta(\tau)$ représente la fonction delta de Dirac.

$$C_{\delta\theta}(\tau) = \frac{1}{2} \frac{S_{\xi}}{\omega_0(\gamma\mathcal{V})^2} \delta(\tau) = \frac{1}{2\gamma\mathcal{V}K} S_{\xi} \delta(\tau) \quad (44)$$

À $\tau = 0$ la fonction d'auto-corrélation est égale à la variance et on peut alors utiliser la formule tirée de l'équipartition de l'énergie (6.6). Cette égalité va nous permettre d'une part d'écrire une normalisation simple de la fonction d'auto-corrélation et d'autre part de **normaliser le bruit** dans l'espace de Fourier (47).

$$\sigma_{\theta_m}^2 = \frac{k_B T}{K} \quad (45)$$

$$C_{\delta\theta}(\tau) = \frac{k_B T}{K} \delta(\tau) \quad (46)$$

$$S_{\xi} = 2\gamma k_B T \mathcal{V} \quad (47)$$

Pour obtenir la normalisation du bruit dans l'espace réel, il faut réutiliser le théorème de Wiener-Khintchine. Comme le bruit est blanc dans l'espace de Fourier, alors il s'agit d'un delta de Dirac dans l'espace réel. On a donc :

$$\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = 2k_B T \gamma \mathcal{V} \delta(t) \quad (48)$$

Bibliographie

- [1] L. C. E. Struik. Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer engineering and science*, 17 :165–172, 1977.
- [2] A. Gambassi. Relaxation phenomena at criticality. *European Physical Journal B*, 64 :379–386, 2008.
- [3] S. Joubaud. *Fluctuations dans les systèmes hors d'équilibre*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, 2008.
- [4] S. Joubaud, G. Huillard, A. Petrosyan, and S. Ciliberto. Work fluctuation in a nematic liquid crystal. *Journal of statistical mechanics - theory and experiment*, page 01033, 2009.
- [5] L. C. E. Struik. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. Elsevier, 1978.
- [6] P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410 :259–267, 2001.
- [7] C. Monthus and J.P. Bouchaud. Models of traps and glass phenomenology. *Journal of Physics A*, 29 :3847–3869, 1996.
- [8] L.F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Physical Review E*, 55 :3898–3914, 1997.
- [9] P.C. Hohenberg and B.I. Shraiman. Chaotic behavior of an extended system. *Physica D*, 37 :109–115, 1989.
- [10] M. Caponeri and S. Ciliberto. Thermodynamics aspects of the transition to spatio-temporal chaos. *Physica D*, 58 :365–383, 1992.
- [11] L.F. Cugliandolo and J. Kurchan. Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Physical Review Letter*, 71 :173–176, 1993.
- [12] L.F. Cugliandolo, J. Kurchan, P. Le Doussal, and L. Peliti. Glassy behaviour in disordered systems with non-relaxional dynamics. *Physical Review Letters*, 78 :350–353, 1997.
- [13] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Violation of the fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloid glass. *Europhysics Letters*, 53 :511–517, 2001.
- [14] H. Oukris and N.E. Israeloff. Nanoscale non-equilibrium dynamics and the fluctuation dissipation relation in an ageing polymer glass. *Nature Physics*, 6 :135–138, 2010.
- [15] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, 476 :51–124, 2009.
- [16] L. Berthier, G. Biroli, J.P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct evidence of a growing lengthscale accompanying the glass transition. *Science*, 267 :1615, 1995.

- [17] C. Chamon, P. Charbonneau, L. F. Cugliandolo, D. R. Reichman, and M. Sellitto. Out of equilibrium dynamical fluctuations in glassy systems. *Journal of chemical physics*, 121 :10120, 2004.
- [18] P. Monod and H. Bouchiat. Equilibrium magnetization of a spin glass : is mean field theory valid ? *Journal de physique*, 43 :45–53, 1982.
- [19] M. Alba, M. Ocio, and J. Hamman. Aging process and response function in spin-glasses - an analysis of the thermoremanent magnetization decay in Ag-Mn. *Europhysics letters*, 2 :45–52, 1986.
- [20] L. Lundgren, P. Svedlinh, P. Norblad, and O. Beckman. Dynamics of the relaxation-time spectrum in CuMn spin-glass. *Physical Review Letters*, 51 :911–914, 1983.
- [21] G. Parisi. Toward a mean field theory for spin-glasses. *Physics Letters A*, 73 :203–205, 1979.
- [22] M. Mezard, G. Parisi, N. Sourlas, G. Toulouse, and M. Virasoro. Nature of the spin-glass phase. *Physical Review Letters*, 52 :1156–1159, 1984.
- [23] K. Binder and A.P. Young. Spin glasses : Experimental facts, theoretical concepts and open questions. *Review of modern physics*, 58 :801, 1986.
- [24] C. Godrèche and J.M. Luck. Response of non-equilibrium systems at criticality : Exact results for the Glauber Ising chain. *Journal of physics A*, 33 :1151, 2000.
- [25] F. Corberi, E. Lipiello, and M. Zannetti. Fluctuation dissipation relations far from equilibrium. *Journal of statistical mechanics*, page P07002, 2007.
- [26] S. Abriet and D. Karevski. Off equilibrium dynamics in the 2d-xy system. *EuroPhysics journal B*, 37 :47–53, 2004.
- [27] L. Berthier, P.C.W. Holdsworth, and M. Sellitto. Nonequilibrium critical dynamics of the two-dimensional xy model. *Journal of Physics A*, 34 :1805–1824, 2001.
- [28] P. Calabrese and A. Gambassi. Two loop critical fluctuation dissipation ratio for the relaxational dynamics of the O(N) Landau Ginzburg Hamiltonian. *Physical Review E*, 66 :066101, 2002.
- [29] P. Calabrese, A. Gambassi, and F. Krzakala. Critical ageing of ising ferromagnets relaxing from an ordered state. *journal of statistical mechanics*, page 06016, 2006.
- [30] S. Joubaud, B. Percier, A. Petrosyan, and S. ciliberto. Aging and effective temperatures near a critical point. *Physical Review Letters*, 13 :130601, 2009.
- [31] V. Freedericksz and V. Zolina. Forces causing the orientation of an anisotropic liquid. *Trans. Faraday Soc.*, 29 :919, 1933.
- [32] G. I. Blake, T. Mullin, and S. J. Tavener. The Freedericksz transition as a bifurcation problem. *Dynamics and Stability of Systems*, 14 :299–331, 1999.
- [33] F. M. Leslie. Continuum theory for nematic liquid crystals. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 4 :167–175, 1992.
- [34] J. L. Ericksen. Equilibrium theory of liquid crystals. *Advances in liquid crystals*, 2 :233–298, 1976.
- [35] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1974.
- [36] P. Oswald and P. Pieranski. *Nematic and cholesteric liquid crystals*. Taylor and Francis, 2005.

- [37] I.W. Stewart. *The static and dynamic continuum theory of liquid crystals*. Taylor, Francis, 2004.
- [38] H.J. Deuling. Deformation of nematic liquid crystal in an electric field. *Molecular crystals and liquid crystals*, 19 :123–131, 1972.
- [39] H. Gruler and G. Meier. Electric field induced deformations in oriented liquid crystal of nematic type. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 16 :299–, 1972.
- [40] J. Prost and P.S. Pershan. Flexoelectricity in nematic and smectic-a liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, 47 :2298, 1976.
- [41] P. Pieranski, F. Brochard, and E. Guyon. The static and dynamic behavior of a nematic liquid crystal in a magnetic field. part i : Static results. *Le journal de physique*, 33 :681–685, 1972.
- [42] P. Pieranski, F. Brochard, and E. Guyon. The static and dynamic behavior of a nematic liquid crystal in a magnetic field. part ii : Dynamics. *Le journal de physique*, 34 :35–48, 1973.
- [43] C.J. Gerritsma, C. Van Doorn, and P. Van Zanten. Transient effects in electrically controlled light transmission of a twisted nematic layer. *Physics letters A*, 48 :263–264, 1974.
- [44] M.G. Clark and F.M. Leslie. A calculation of orientational relaxation in nematic liquid crystal. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 361 :463–485, 1978.
- [45] F. Sagués and M. San Miguel. Dynamics of Freedericksz transition in a fluctuating magnetic field. *Physical Review A*, 32 :1843, 1985.
- [46] E. Dubois-Violette, P.G. de Gennes, and P. Parodi. Electrohydrodynamique des nématiques. *J. Phys.*, 32 :305–317, 1971.
- [47] P. Manneville. The transition to turbulence in nematic liquid crystals. *Molecular crystals and liquid crystals*, 70 :223–250, 1980.
- [48] C.A.R. Yednak, R.N. Igarashi, E.K. Lenzi, and L.R. Evangelista. Exact dynamical reorientation in nematic liquid crystals : Green s function approach. *Physical Review A*, 358 :31–36, 2006.
- [49] G. Napoli. Weak anchoring effects in electrically driven Freedericksz transition. *Journal of Physics A*, 39 :11–31, 2006.
- [50] I. Abdulhalim and D. Menashe. Approximate analytic solutions for the director profile of homogeneously aligned nematic liquid crystals. *Liquid Crystals*, 37 :233–239, 2012.
- [51] M. Grinfeld, M. Langer, and N.J. Mottram. Nematic viscosity estimation using director kickback dynamics. *Liquid crystals*, 38 :981–987, 2011.
- [52] F. Da Costa, M. Grinfeld, M. Langer, N.J. Mottram, and J.T. Pinto. Kickback in nematic liquid crystals. *Quarterly of applied mathematics*, 70 :99–110, 2012.
- [53] N. Eber, S.A. Rozanski, S. Nemeth, and A. Buka. Decay of spatially periodic patterns in a nematic liquid crystal. *Physical Review E*, 70 :061706, 2004.
- [54] I. Rehberg, F. Horner, and G. Hartung. The measurement of subcritical electroconvection. *Journal of statistical physics*, 64 :1017–1023, 1991.
- [55] A. Bogi and S. Faetti. Elastic, dielectric, optical constants of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl. *Liquid Crystals*, 28(5) :729–739, 2001.

- [56] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi, and T.J. Sluckin. Almost critical behavior of the anchoring energy at the interface between a nematic liquid crystal and a sio substrate. *Physical Review Letters*, 55 :1681–1684, 1985.
- [57] S. T. Wu and C. S. Wu. Experimental confirmation of the Osipov-Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 42(4) :2219–2227, 1990.
- [58] S. Joubaud, B. Percier, A. Petrosyan, and S. Ciliberto. Aging and effective temperatures near a critical point. *Physical Review Letters*, 102 :130601, 2009.
- [59] M. San Miguel. Nematic liquid crystal in a stochastic magnetic field : spatial correlations. *Physical Review A*, 32(3811) :3811–3813, 1985.
- [60] F.C. Franck. On the theory of liquid crystals. *Discuss. Faraday Soc*, 25 :19–28, 1958.
- [61] J. Cognard. Alignment of liquid crystals, their mixtures. *Molecular crystals, liquid crystals supplement series*, 1(1) :1–78, 1982.
- [62] K. Takatoh, M. Hasegawa, M. Koden, N. Itoh, R. Hasegawa, and M. Sakamoto. *Alignment technologies and applications of liquid crystal devices*. Taylor and Francis, 2005.
- [63] P. Chatelain. *Bulletin de la société française des minéraux*, 66(105), 1943.
- [64] S. Frunza, R. Molodvan, T. Beica, D.N. Stoenscu, and M. Tintaru. Orientational properties of PVA coated SiO films. *Liquid Crystals*, 14 :293, 1993.
- [65] D. N. Stoenescu, S. Frunza, Y. Roques, J. Farenc, and J. P. Traverse. Anchoring energy of some nematic liquid crystals at aligment layers of different topography. *Cryst. Res. Technol.*, 31(8) :1095–1099, 1996.
- [66] R. H. Self, C. P. Please, and T. J. Sluckin. Deformation of nematic liquid crystals in an electric field. *European Journal of Applied Mathematics*, 13 :1–23, 2002.
- [67] A. Rapini and M. Papoular. Surface waves in nematic liquid crystals. *Journal de Physique*, 30 :4–54, 1969.
- [68] J. Nehring, A.R. Kmetz, and T.J Scheffer. Analysis of weak-boundary-coupling effects in liquid-crystal displays. *Journal of applied physics*, 47 :3, 1975.
- [69] J. Kedierski, M.A. Kodjecki, Z. Raszewski, and J. Zielinski. Fréedericksz transitions in nematic liquid crystals as boundary eingenvalue problems. *Phase transition*, 80 :675–685, 2007.
- [70] E.K. Lenzi and G. Barbero. Influence of the anchoring energy on the relaxation of the nematic deformation. *Euro Physics Letters*, 88 :58003, 2009.
- [71] D. Meyerhofer. Field induced distorsions of a liquid crystal with various surface alignments. *Physics Letters*, 51A :7, 1975.
- [72] L. Bellon. *Intermittence pendant le vieillissement et rapport fluctuation dissipation*. PhD thesis, École normale supérieure de Lyon, 2003.
- [73] L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, and L. Guyon. Differential interferometry with a complex contrast. *Optics communication*, 207(49-56) :49–56, 2002.
- [74] B. L. Winkler, H. Richter, I. Rehberg, W. Zimmermann, L. Kramer, and A. Buka. Nonequilibrium patterns in the electric-field-induced splay Fréedericksz transition. *Physical Review A*, 43 :1940–1951, 1991.
- [75] H. Knepe and F. Schneider. Rotational viscosity in liquid crystals : A molecular dynamics study. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 16 :512–515, 1983.
- [76] W. Appeal. *Mathématiques pour la physique*. H et K éditions, 2002.

- [77] C. Vena, C. Versace, G. Starangi, S. D Elia, and R. Bartolino. Light depolarization effects during the Freedericksz transition in nematic liquid crystals. *Optics Express*, 15 :17063–17071, 2007.
- [78] J. M. Hind, A. A. T. Smith, and C. V. Brown. Transient capacitance study of switching in the nematic freedericksz transition. *Journal of Applied Physics*, 100 :094109, 2006.
- [79] A. Papoulis and S. Pillai. *Probability, Random Variables, Stochastic Processes*. McGraw-Hill Science, 1965.
- [80] L.F Cugliandolo, J. Kurchan, and G. Parisi. Off equilibrium dynamics and aging in unfrustrated systems. *Journal de Physique I*, 4 :1641–1656, 1994.
- [81] G. Verley, K. Mallick, and D. Lacoste. Modified fluctuation-dissipation theorem for non-equilibrium steady states and applications to molecular motors. *Europhysics Letters*, 93 :10002, 2011.
- [82] F. Corberi and L.F. Cugliandolo. Fluctuations and effective temperatures in coarsening. *Journal of Statistical Mechanics*, page P05010, 2009.
- [83] H. Orihara, A. Sakai, and T. Nagaya. Direct observation of the orientational fluctuations in a nematic liquid crystal with a high speed camera. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 366 :143–149, 2001.
- [84] M. Nespoulous, C. Blanc, and M. Nobili. Orientational quenched disorder of a nematic liquid crystal. *Physical review letters*, 48 :3818–3821, 1993.
- [85] S-Q. Zhou and G. Alhers. Fluctuations of a homeotropically aligned nematic liquid crystal in the presence of an applied voltage. *arXiv*, page nlin/040915, 2004.
- [86] M.W. Sierakowski. Measurements of the director fluctuations in nematic by speckle interference. *Photonics letters of poland*, 2 :122–124, 2010.
- [87] U. Kühnau, H. Schmiedel, and R. Stannarius. Spatially resolved study of the Fréedericksz transition in thin nematic cell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 261 :293–301, 1995.
- [88] X-L Qiu and G. Alhers. Dynamics of fluctuations below a stationary bifurcation to electroconvection in the planar nematic liquid crystal N4. *Physical Review Letters*, 94 :087802, 2005.
- [89] H. Richter, S. Rasenat, and I. Rehberg. The shadowgraph method at the Fréedericksz transition. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 222 :219–228, 1992.
- [90] R. Cerbino and V. Trappe. Differential dynamic microscopy : Probing wave vector dependent dynamics with a microscope. *Physical Review Letters*, 100(188102) :188102, 2008.
- [91] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitdume. *Statistical Physics II*. Springer, 2004.