



HAL
open science

Spectre des fluctuations thermiques a la surface libre d'un cristal liquide nématique

D. Langevin, M. A. Bouchiat

► **To cite this version:**

D. Langevin, M. A. Bouchiat. Spectre des fluctuations thermiques a la surface libre d'un cristal liquide nématique. *Journal de Physique*, 1972, 33 (1), pp.101-111. 10.1051/jphys:01972003301010100 . jpa-00207201

HAL Id: jpa-00207201

<https://hal.science/jpa-00207201>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
Physics Abstracts :
 14.82, 14.83

SPECTRE DES FLUCTUATIONS THERMIQUES A LA SURFACE LIBRE D'UN CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE

D. LANGEVIN et M. A. BOUCHIAT

Université de Paris VI, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E. N. S. (*) Paris, France
 (Reçu le 15 juillet 1971)

Résumé. — Nous calculons le spectre des fluctuations thermiques de la coordonnée verticale des points de la surface libre d'un cristal liquide nématique placé dans un champ magnétique, en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation. La fonction de réponse à une force de pression extérieure de caractère sinusoïdal s'exerçant à la surface est évaluée à partir des équations linéarisées de l'hydrodynamique. Nous avons utilisé la théorie hydrodynamique de Eriksen et Leslie dans laquelle interviennent 5 coefficients de viscosité. Cependant, pour le domaine de fréquences et de vecteurs d'onde qui nous intéresse, le tenseur des contraintes visqueuses a sa partie antisymétrique négligeable et s'exprime uniquement à l'aide de 3 coefficients qui représentent les 3 viscosités cinétiques typiques d'un milieu incompressible uniaxe. Le spectre des fluctuations dépend en outre de la tension superficielle que nous supposons isotrope. Nous indiquons explicitement la répartition spectrale, quelles que soient les conditions d'amortissement et pour plusieurs géométries correspondant à diverses orientations relatives de la direction des molécules vis-à-vis du vecteur d'onde \mathbf{q} des fluctuations. Enfin, nous envisageons l'effet d'une orientation des molécules en volume contraignant l'orientation imposée par la surface libre. La présence près de la surface d'une zone où l'orientation des molécules est distordue a le même effet qu'une viscosité de surface η_s lorsque son épaisseur est petite devant q^{-1} ; η_s peut s'évaluer pour chaque géométrie en fonction de l'épaisseur de la distorsion et des viscosités du liquide.

Abstract. — We derive the power spectrum for thermal fluctuations of the free surface of a nematic liquid crystal in a magnetic field, using the fluctuation-dissipation theorem and the Eriksen-Leslie hydrodynamic theory, and computing the response function of the free surface to an external sinusoidal force. For the range of frequencies and wave vectors of interest the asymmetric part of the Leslie viscous stress tensor is shown to be negligible: one is left with three independent shear viscosities as for any uniaxial incompressible system. A fourth parameter affecting the spectrum shape is the surface tension σ which is supposed isotropic. The theoretical spectrum depends on the orientation of the molecules with respect to the wave vector \mathbf{q} of the fluctuations; its expression is explicitly given in different geometries whatever the damping conditions. Finally, we consider the effect of a molecular order in the bulk which competes with the order imposed at the free surface. The distortion zone is shown to have the same effect as a surface viscosity η_s if its thickness is small compared to q^{-1} ; η_s can be evaluated for any geometry as a function of the thickness of the zone and of the liquid viscosities.

Les molécules d'un liquide nématique [1] sont des molécules de forme allongée qui ont la propriété de s'orienter spontanément parallèlement les unes aux autres. Cette orientation spontanée s'établit sur des distances de l'ordre de 0,1 μ lorsque le liquide n'est soumis à aucune contrainte extérieure. On peut réaliser une orientation complète sur des distances beaucoup plus grandes, en plaçant par exemple le liquide dans un champ magnétique \mathbf{H} . Ce phénomène est dû à la valeur élevée de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ($\chi_a \sim 10^{-7}$ C. G. S.). Si χ_a est positif comme c'est souvent le cas, les molécules s'orientent parallèlement au champ \mathbf{H} .

L'orientation des molécules au voisinage d'une surface libre pose davantage de difficultés. Il semble

qu'un cas fréquent soit celui où la surface libre impose une orientation des molécules parallèle à son propre plan. Dans de telles conditions, l'application d'un champ magnétique horizontal sur un échantillon ayant une surface libre, produira une orientation moyenne uniforme dans tout le volume. Il est d'usage de la repérer à l'aide d'un vecteur unitaire \mathbf{n}_0 (le directeur). Mais il existe aussi des liquides nématiques pour lesquels les molécules à la surface libre se disposent de manière à faire un angle θ fixé vis-à-vis de la normale: pour le M. B. B. A. par exemple, cet angle qui dépend de la température vaut environ 15° [2]. Lorsqu'on applique un champ magnétique horizontal la configuration d'équilibre correspond à un vecteur \mathbf{n}_0 situé dans le plan normal à la surface libre contenant \mathbf{H} avec une orientation qui est fonction de z : pour $z = 0$, \mathbf{n}_0 fait l'angle θ avec la normale, en pro-

(*) Associé au C. N. R. S.

fondeur n_0 est parallèle à \mathbf{H} . (L'épaisseur de la zone sur laquelle l'orientation des molécules varie de manière appréciable est de l'ordre de $\xi = \sqrt{K/H\sqrt{\chi_a}}$, K désignant un coefficient d'élasticité moyen.) Une distorsion dans l'arrangement moléculaire d'un type semblable est à attendre chaque fois que l'orientation en volume (produite par \mathbf{H}) contrarie l'orientation imposée par la surface libre.

Les molécules au voisinage de la surface libre subissent de faibles déplacements du fait de leur agitation thermique. Il en résulte une déformation de la surface à laquelle est couplée une variation locale de l'orientation par rapport à l'orientation moyenne n_0 . La surface déformée est soumise à une force de rappel de capillarité et son retour à l'équilibre s'effectue avec un amortissement dû à la viscosité. Il apparaît ainsi des ondes à la surface du liquide. Nous verrons que la différence essentielle par rapport à un liquide ordinaire tient à l'anisotropie des forces de viscosité. La surface déformée se comporte comme une superposition de réseaux. Chacun d'entre eux produit une diffusion de la lumière dans une direction reliée au pas p du réseau. La répartition spectrale de la lumière diffusée dans cette direction permet d'étudier l'évolution temporelle des ondes de surface de longueur d'onde $\lambda = p$, exactement comme dans le cas d'un liquide ordinaire [3]. Notre problème est celui de l'interprétation détaillée du spectre mesuré.

Etant donnée l'échelle macroscopique de temps et de distance qui caractérise l'évolution des fluctuations, on peut décrire leur évolution à l'aide de la théorie hydrodynamique. Une formulation nouvelle de la théorie de Eriksen et Leslie pour les liquides nématiques a été élaborée récemment [4], [5], [6], [7], [8]. Nous l'avons utilisée pour calculer la fonction de réponse de la surface à une force de pression extérieure ; en appliquant le théorème de fluctuation-dissipation, on peut en déduire la puissance spectrale des fluctuations thermiques de la coordonnée verticale des points de la surface libre. Notons que le problème traité ici avait déjà été partiellement envisagé par Papoular et Rapini [9] qui ont écrit l'équation de dispersion pour les ondes de surface en utilisant la théorie hydrodynamique de Eriksen et Leslie. Cependant, ils n'ont pas calculé la puissance spectrale des fluctuations thermiques. Ce dernier problème ne peut pas se réduire à celui de la détermination des racines de l'équation de dispersion. D'une part, parmi les racines, certaines peuvent être purement parasites, introduites par artifice de calcul et privées de sens physique ; il ne leur correspondra rien de particulier dans le spectre. D'autre part, on a constaté sur le cas du liquide simple [10] que même si on connaît les solutions physiques de l'équation de dispersion, du type $\Omega = 2\pi(-1/\tau \pm i\nu)$ on ne peut pas toujours en déduire le spectre en assimilant les fluctuations à un gaz libre de phonons de surface de fréquence ν et de durée de vie τ , des phénomènes de dissipation en volume pouvant affecter le spectre. L'expression

de la puissance spectrale des fluctuations est indispensable pour l'interprétation correcte des expériences : c'est elle qui relie le signal mesuré aux paramètres du liquide, tension superficielle et viscosités. Le calcul présenté ici aboutit à la forme explicite du spectre théorique quelles que soient les conditions d'amortissement des ondes. Pour y parvenir, nous avons simplifié dès le départ les équations de l'hydrodynamique : nous avons remarqué que dans le domaine de longueur d'onde et de fréquence qui nous intéresse, le tenseur des contraintes visqueuses a sa partie antisymétrique négligeable, il s'exprime uniquement à l'aide des 3 coefficients qui représentent les 3 viscosités cinétiques typiques d'un milieu incompressible uniaxe. Ceci nous a aussi permis de résoudre le problème dans le cas où l'arrangement moléculaire au voisinage de la surface est distordu.

Nous commençons par présenter la formulation récente [8] de la théorie hydrodynamique de Eriksen et Leslie utilisée dans la suite (I). Nous montrons qu'on peut la simplifier dans un domaine de longueur d'onde et de fréquence correspondant aux ondes de surface détectées optiquement sur un liquide ordinaire de viscosité comparable (II). Nous rappelons la méthode de calcul du spectre des fluctuations (III) et nous l'appliquons pour différentes géométries : champ magnétique horizontal, parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde des fluctuations de surface, champ magnétique vertical (IV). Nous présentons sur un exemple les différences que l'on peut attendre entre ces spectres théoriques et le spectre relatif au liquide ordinaire (V). Enfin nous envisageons l'effet produit par la distorsion dans l'arrangement des molécules au voisinage de la surface dans le cas où le champ magnétique est horizontal et les molécules verticales à la surface libre (VI).

I. Théorie hydrodynamique pour un cristal liquide nématique. — La théorie hydrodynamique de Eriksen [5] et Leslie [6] introduit comme variables d'état la vitesse du fluide \mathbf{v} , sa pression p et l'orientation des molécules représentée par un vecteur unitaire \mathbf{n} . L'évolution de ces variables peut être décrite par les équations fondamentales traduisant la conservation de la masse, de l'impulsion et de l'énergie. Pour un fluide incompressible ces équations s'écrivent :

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (1.a)$$

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.b)$$

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + F \right) \quad (1.c)$$

ρ désignant la densité, σ_{ij} le tenseur des contraintes, F l'énergie libre par unité de volume, qui comprend un terme d'énergie élastique F_d et un terme d'énergie magnétique F_{mag} :

$$F_d = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n}) \quad (2.a)$$

$$F_{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (2.b)$$

Les coefficients K_{ij} sont les coefficients d'élasticité de Frank [4], χ_a la partie anisotrope de la susceptibilité, \mathbf{H} le champ magnétique. Le tenseur des contraintes contient 3 termes : un terme de pression, un terme dissipatif σ'_{ij} et un terme élastique σ_{ij}^0 . Dans le cas où l'on étudie de petits mouvements autour de la position d'équilibre lorsque celle-ci correspond à une orientation uniforme σ_{ij}^0 est une fonction quadratique des fluctuations de \mathbf{n} , nous négligerons ce terme

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij}. \quad (3)$$

En exprimant l'invariance des équations par rotation rigide (rotation simultanée des axes des molécules et de leur centre de gravité) on parvient à démontrer le résultat suivant [8] :

$$\sigma'_{ij} - \sigma'_{ji} = (\mathbf{n} \wedge \mathbf{h})_k \varepsilon_{ijk} \quad (4)$$

(ε_{ijk} = signe de la permutation i, j, k , 0 si 2 indices sont égaux). \mathbf{h} désigne le champ moléculaire, c'est le terme de volume de la dérivée fonctionnelle de F :

$$\delta F = - \int_V \mathbf{h} \cdot \delta \mathbf{n} \, d^3 r. \quad (5)$$

Comme conséquence de ce résultat, l'équation (1.c) peut se mettre sous la forme

$$T \frac{d\mathbf{S}}{dt} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{N} + \sigma'_{ij} A_{ij}, \quad (1.d)$$

où

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

et

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v} \wedge \mathbf{n}.$$

$\hat{\mathbf{A}}$ représente le tenseur des gradients de vitesse et \mathbf{N} la vitesse angulaire relative décrivant la rotation de l'axe d'une molécule vis-à-vis de celle du fluide qui l'entoure.

La fonction dissipative $T dS/dt$ apparaît comme la combinaison linéaire de produits de flux (\mathbf{N} , $\hat{\mathbf{A}}$) et de forces (\mathbf{h} , $\hat{\sigma}'$). Si l'on postule des relations linéaires entre flux et forces $\hat{\sigma}'$ et \mathbf{h} se mettent sous la forme :

$$\sigma'_{ij} = \alpha_1 (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n}) n_i n_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_i n_k A_{kj} + \alpha_6 n_j n_k A_{ki} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 n_j N_i \quad (6.a)$$

$$\mathbf{h} = [\mathbf{n} \wedge (\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n})] \wedge \mathbf{n}. \quad (6.b)$$

La dernière équation est relative à la composante de \mathbf{h} perpendiculaire à \mathbf{n} . Les coefficients α et γ ont tous les dimensions d'une viscosité. En uti-

lisant les relations d'Onsager [11], on montre [7], [8] qu'il existe entre eux les relations suivantes :

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2 = \alpha_6 - \alpha_5.$$

Dans les équations (6.a) et (6.b) il n'intervient donc que 5 coefficients indépendants.

II. Simplification des équations hydrodynamiques pour résoudre le problème des ondes de surface. — Considérons une fluctuation par rapport à l'orientation moyenne \mathbf{n}_0 : $\delta \mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r}) - \mathbf{n}_0$. Soient q et ν le vecteur d'onde et la fréquence caractéristiques de l'évolution de cette fluctuation. Nous allons estimer l'ordre de grandeur des différents termes figurant dans l'équation (6.b)

$$h \sim (Kq^2 + \chi_a H^2) \delta n$$

$$(\alpha_2 + \alpha_3) |\hat{\mathbf{A}} \mathbf{n}| \sim (\alpha_3 - \alpha_2) |\mathbf{N}| \sim 2\pi\nu\gamma\delta n.$$

On a évalué h à partir des équations (5) et (2), K désignant un coefficient d'élasticité moyen. Typiquement les ordres de grandeurs sont les suivants (en C. G. S.) : $K \sim 10^{-6}$, $\gamma \sim 10^{-1}$, $\chi_a \sim 10^{-7}$, $q \sim 300$ (pour les ondes de surface détectées optiquement) et $H \sim 3000$ G. En utilisant ces valeurs on obtient : $Kq^2 \sim 10^{-1}$, $\chi_a H^2 \sim 1$, $2\pi\nu\gamma \sim \nu$ (en Hz). On voit que si la condition $\nu \gg 1$ Hz est satisfaite, on peut très bien négliger h devant les 2 autres termes de l'équation (6.b). Or, on doit s'attendre à retrouver dans le spectre des ondes de surface d'un liquide nématique des fréquences caractéristiques approximativement égales à celles d'un liquide ordinaire de viscosité comparable. L'ordre de grandeur de la viscosité des liquides nématiques (10^{-2} à 10^{-1} poise) nous amène à les comparer à un liquide pour lequel le régime des ondes est périodique mais très amorti :

$$\nu \sim \eta q^2 / \pi \rho \sim 10^3 \text{ Hz}.$$

Nous nous limiterons dans la suite à l'étude de cette partie du spectre pour laquelle la contribution de l'élasticité au mouvement hydrodynamique est entièrement négligeable. L'équation (6.b) s'écrit alors :

$$\mathbf{n} \wedge [\mathbf{n} \wedge (\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n})] = 0.$$

En tenant compte de ce que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ on obtient :

$$\mathbf{N} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} [\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n}) - \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n}]. \quad (7)$$

Le tenseur des contraintes (éq. (5.a)) peut se réécrire sous la forme :

$$\sigma'_{ij} = (\alpha_1 + \gamma_2^2/\gamma_1) (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{A}} \mathbf{n}) n_i n_j + \alpha_4 A_{ij} + (\alpha_5 - \alpha_2 \gamma_2/\gamma_1) n_i n_k A_{kj} + (\alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2/\gamma_1) n_j n_k A_{ki}.$$

On a la relation $\alpha_5 - \alpha_2 \gamma_2/\gamma_1 = \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2/\gamma_1$ et on constate que $\hat{\sigma}'$ est maintenant un tenseur symétrique comme on s'y attendait puisqu'on a négligé le couple élastique $\Gamma = \mathbf{n} \wedge \mathbf{h}$ qui s'exerce sur le fluide du fait de l'orientation des molécules (éq. (4)).

Nous poserons :

$$2\eta_1 = \alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2 / \gamma_1, \quad \eta_2 = \alpha_4 / 2, \quad \eta_3 = \alpha_1 + \gamma_2^2 / \gamma_1$$

ce qui conduit à :

$$\sigma'_{ij} = \eta_3 (\mathbf{n} \hat{A} \mathbf{n}) n_i n_j + 2\eta_2 A_{ij} + 2(\eta_1 - \eta_2) (n_i n_k A_{kj} + n_j n_k A_{ki}). \quad (8)$$

Simplifié de cette manière le problème hydrodynamique est formulé exactement dans les mêmes termes que si l'on était parti de l'une ou de l'autre des théories hydrodynamiques des cristaux liquides proposées récemment par M. P. S. [12] et F. L. M. P. S. [13]. La correspondance entre les coefficients de viscosité définis par les différents auteurs est rappelée dans le tableau ci-contre.

Leslie [6]	Travail présent	M. P. S. [12]	F. L. M. P. S. [13]
α_4	$2\eta_2$	$2\eta_4$	$2\nu_2$
$\alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3 \gamma_2 / \gamma_1$	$2\eta_1$	$2\eta_5$	$2\nu_3$
$\alpha_1 + 2\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_5$	$\eta_3 + 4\eta_1$	$\eta_4 + \eta_6$	$2(\nu_1 + \nu_2)$

En négligeant les termes d'énergie élastique et magnétique, la fonction dissipative (éq. (1.d)) peut maintenant s'écrire :

$$T \frac{dS}{dt} = \sigma'_{ij} A_{ij} = \eta_3 (\mathbf{n} \hat{A} \mathbf{n})^2 + 2\eta_2 (\hat{A})^2 + 4(\eta_1 - \eta_2) (\mathbf{n} \cdot \hat{A})^2.$$

Sans restreindre la généralité du problème nous pouvons prendre \mathbf{n} parallèle à Ox

$$T \frac{dS}{dt} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) A_{xx}^2 + 4\eta_2 (A_{yy}^2 + A_{zz}^2) + 4\eta_1 (A_{xy}^2 + A_{xz}^2) + 4\eta_2 A_{yz}^2. \quad (9.a)$$

Cette expression est en fait la plus générale qui puisse décrire la fonction de dissipation de l'énergie cinétique dans un *milieu uniaxe incompressible* [12], [13]. Elle doit être toujours positive ce qui impose les conditions :

$$\eta_2 > 0, \quad \eta_1 > 0, \quad \eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2 > 0. \quad (9.b)$$

Les mouvements hydrodynamiques considérés dans la suite seront décrits à l'aide des équations (1.a) et (1.b), les contraintes étant définies par les équations (3) et (8). La seule différence par rapport à un liquide ordinaire incompressible réside dans l'introduction de 3 coefficients de viscosité cinétiques au lieu d'un seul.

REMARQUE. — Les déformations de la surface de vecteur d'onde \mathbf{q} donné entraînent des fluctuations d'orientation de même vecteur d'onde $\delta \mathbf{n}_{\mathbf{q}}$; les fréquences qui caractérisent l'évolution de $\delta \mathbf{n}_{\mathbf{q}}$ en volume [14] sont de l'ordre de $u_s \sim Kq^2/\eta$ et avec les ordres de grandeurs déjà utilisés

$$\frac{u_s}{2\pi} \sim 0,1 \text{ Hz}$$

Du fait du couplage entre l'écoulement et l'orientation, on peut s'attendre à retrouver ces fréquences dans le spectre des ondes de surface. Il faut noter qu'en faisant les approximations précédentes nous renonçons à décrire la partie très basse fréquence du spectre de $\zeta_{\mathbf{q}}$ qui peut résulter du couplage entre $\delta \mathbf{n}_{\mathbf{q}}$ et $\zeta_{\mathbf{q}}$. Cet aspect du problème sera envisagé par ailleurs.

III. **Puissance spectrale des fluctuations de la coordonnée verticale des points de la surface libre.** — La position d'équilibre de la surface du liquide est un plan horizontal que nous désignons par $z = 0$, le liquide de hauteur infinie se situant dans la région $z < 0$; ζ désigne le déplacement vertical d'un petit élément de surface par rapport à sa position d'équilibre; comme on s'intéressera à des déplacements très petits (devant $1/q$, qui caractérise leur périodicité), ζ est relié à la vitesse du fluide à la surface par

$$v_z(z = 0, t) = \frac{\partial \zeta}{\partial t}.$$

Nous écrivons l'énergie libre, par unité de surface, associée à la déformation ζ sous la forme :

$$\mathcal{F}_s = \frac{1}{2} \sigma \left\{ \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right\},$$

σ désignant la tension superficielle. Cette expression implique certaines hypothèses sur les propriétés élastiques de la surface libre (isotropie, absence de modules de compression et de cisaillement) que nous justifions dans la remarque placée à la fin de ce paragraphe.

Il s'exerce une force verticale sur le liquide par unité de surface :

$$P_z = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right).$$

Les conditions aux limites à la surface libre imposent l'égalité entre les composantes de cette force et les forces de viscosité :

$$\sigma_{xz}(z = 0) = 0 \quad (10.a)$$

$$\sigma_{yz}(z = 0) = 0 \quad (10.b)$$

$$\sigma_{zz}(z = 0) = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right). \quad (10.c)$$

Supposons qu'à l'aide d'une source extérieure, on exerce sur la surface une force de pression verticale $\Pi(\mathbf{r}, t)$. Il apparaît dans l'énergie de surface un terme de perturbation $-\int d^2r \zeta(\mathbf{r}, t) \Pi(\mathbf{r}, t)$. L'équation aux limites (10.c) devient :

$$\sigma_{zz}(z = 0) = \sigma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) + \Pi. \quad (10.d)$$

A l'aide des équations de l'hydrodynamique linéarisées (1.a), (1.b) et des conditions aux limites (10.a)

et (10.d) on peut calculer la fonction de réponse linéaire du système à la perturbation Π :

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathcal{S}} d^2\rho \int_0^{\infty} d\tau \chi(\rho, \tau) \Pi(\mathbf{r} - \rho, t - \tau)$$

ou en introduisant les transformées de Fourier sur \mathbf{r} et t :

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \int d^2\mathbf{q} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{\zeta}(\mathbf{q}, t) e^{i\omega t} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

$$\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}}(\omega) = \tilde{\chi}_{\mathbf{q}}(\omega) \tilde{\Pi}_{\mathbf{q}}(\omega).$$

On sait que les fluctuations d'une grandeur physique caractéristiques d'un système à l'équilibre peuvent être reliées au phénomène de dissipation associé à la réponse de ce système lorsqu'il est soumis à une force extérieure, d'après le théorème de fluctuation-dissipation dans la limite classique [15] :

$$P_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \text{Im} \chi_{\mathbf{q}}(\omega). \quad (11)$$

REMARQUE. — On a négligé l'énergie élastique de distorsion et l'énergie magnétique qui accompagnent l'apparition de la déformation ζ . Montrons que ceci est bien justifié. Comme nous le verrons dans la suite, les conditions aux limites imposent que les molécules restent parallèles à la surface déformée, ou encore $|\delta\mathbf{n}| \sim q\zeta$; ce qui entraîne pour variation d'énergie élastique :

$$\mathcal{F}_d \sim \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 K(\Delta\mathbf{n})^2 dz \sim \frac{Kq}{2} [\delta\mathbf{n}(z=0)]^2 \sim \frac{Kq}{\sigma} \mathcal{F}_s$$

K désigne un coefficient d'élasticité moyen, avec $K \sim 10^{-6}$, $q \sim 300$, $\sigma \sim 30$ C. G. S. on trouve

$$F_d \sim 10^{-5} F_s.$$

On peut aussi estimer la variation d'énergie magnétique

$$F_{\text{mag}} \sim \frac{\chi_a H^2}{\sigma q} F_s \sim 10^{-4} F_s.$$

L'énergie de la surface n'est donc pratiquement pas modifiée par l'application d'un champ magnétique. En l'absence de champ, la surface a la symétrie axiale autour de la normale si on l'observe à une échelle de l'ordre de $1/q$, grande devant la portée des corrélations d'orientation en surface.

IV. Calcul explicite de $P_{\mathbf{q}}(\omega)$ en l'absence de distorsion d'orientation au voisinage de la surface libre. —

On s'intéresse aux fluctuations du déplacement vertical, de vecteur d'onde \mathbf{q} donné. Dans la suite on choisit l'axe Ox parallèle au vecteur d'onde \mathbf{q} . En utilisant les transformées de Fourier par rapport à x et t les équations de volume (1.a) et (1.b) s'écrivent :

$$iq\tilde{v}_x + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z = 0 \quad (12.a)$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_x = iq\tilde{\sigma}'_{xx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{xz} - iq\tilde{p} \quad (12.c')$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_y = iq\tilde{\sigma}'_{yx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{yz} \quad (12.b)$$

$$-i\omega\rho\tilde{v}_z = iq\tilde{\sigma}'_{zx} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\sigma}'_{zz} - \frac{\partial}{\partial z} \tilde{p}. \quad (12.d')$$

L'élimination de la pression conduit à :

$$\begin{aligned} -i\omega\rho\left(\frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_x - iq\tilde{v}_z\right) &= \\ &= iq\frac{\partial}{\partial z} (\tilde{\sigma}'_{xx} - \tilde{\sigma}'_{zz}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right)\tilde{\sigma}'_{zx}. \end{aligned} \quad (12.c)$$

Les conditions aux limites (éq. (10)) deviennent :

$$\tilde{\sigma}'_{xz}(z=0) = 0 \quad (13.a)$$

$$\tilde{\sigma}'_{yz}(z=0) = 0 \quad (13.b)$$

et

$$\tilde{\sigma}'_{zz}(z=0) - \tilde{p}(z=0) = -\sigma q^2 \tilde{\zeta} + \tilde{\Pi}.$$

Nous récrivons la dernière en exprimant p en fonction de la vitesse à l'aide de (12.d') :

$$-i\omega\rho \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz - iq \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz + \sigma q^2 \tilde{\zeta} = \tilde{\Pi}. \quad (13.c)$$

Il faut y ajouter la condition qui exprime que tous les déplacements considérés s'annulent en profondeur

$$\mathbf{v} \rightarrow 0 \text{ quand } z \rightarrow -\infty. \quad (13.d)$$

Pour poursuivre le calcul, il est nécessaire d'explicitier $\hat{\sigma}'$, donc de préciser l'orientation moyenne par rapport à \mathbf{q} . Nous considérons plusieurs cas géométriques simples.

1) CHAMP MAGNÉTIQUE HORIZONTAL PARALLÈLE A Ox ET MOLÉCULES PARALLÈLES A LA SURFACE LIBRE. — On est dans une situation où l'orientation \mathbf{n}_0 est en tout point parallèle à Ox . Pour de petites fluctuations $\delta\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r}) - \mathbf{n}_0$ on peut remplacer \mathbf{n} par \mathbf{n}_0 dans le tenseur $\hat{\sigma}'$ (éq. (7)) :

$$\tilde{\sigma}'_{xx} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \tilde{A}_{xx} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) iq\tilde{v}_x$$

$$\tilde{\sigma}'_{yy} = 2\eta_2 \tilde{A}_{yy} = 0$$

$$\tilde{\sigma}'_{zz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{zz} = 2\eta_2 \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z$$

$$\tilde{\sigma}'_{zx} = 2\eta_1 \tilde{A}_{zx} = \eta_1 \left(iq\tilde{v}_z + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_x \right) \quad (14)$$

$$\tilde{\sigma}'_{yx} = 2\eta_1 \tilde{A}_{yx} = \eta_1 iq\tilde{v}_y$$

$$\tilde{\sigma}'_{yz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{yz} = \eta_2 \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_y.$$

L'équation (12.b) compte tenu de (14) est une équation différentielle linéaire par rapport à $\tilde{v}_y(z)$ et on

vérifie facilement que la seule solution satisfaisant les conditions (13. b) et (13. d) est identiquement nulle.

Si on élimine \tilde{v}_x entre les équations (12. a) et (12. c) et si l'on pose $u = \tilde{v}_z(z)$ on obtient :

$$\eta_1 u'''' - \{q^2(\eta_3 + 2\eta_1) - i\omega\rho\} u'' + (\eta_1 q^2 - i\omega\rho) q^2 u = 0. \quad (15. a)$$

Cette équation différentielle linéaire d'ordre 4 admet pour solution générale une superposition d'exponentielles e^{mz} où m est racine de l'équation :

$$i\omega\rho m^4 + \{q^2(\eta_3 + 2\eta_1) - i\omega\rho\} m^2 - (\eta_1 q^2 - i\omega\rho) q^2 = 0. \quad (15. b)$$

Il existe 2 solutions pour m^2 vérifiant :

$$m_1^2 m_2^2 = q^4 - \frac{i\omega\rho}{\eta_1} q^2$$

$$m_1^2 + m_2^2 = -\frac{i\omega\rho}{\eta_1} + (A + 2) q^2 \quad \text{avec} \quad A = \frac{\eta_3}{\eta_1}.$$

Parmi les 4 valeurs de m satisfaisant l'équation (15. b), on ne gardera que celles m_1 et m_2 à partie réelle positive, pour satisfaire la condition aux limites (13. d). On peut montrer (*) que ceci revient à choisir m_1 et m_2 satisfaisant l'ensemble des conditions suivantes :

$$m_1 m_2 = \varepsilon q^2 \sqrt[+]{1 - i\omega\rho/\eta_1 q^2}, \quad (16. a)$$

$$m_1 + m_2 = q \sqrt[+]{2 + A - i\omega\rho/\eta_1 q^2 + 2\varepsilon \sqrt[+]{1 - i\omega\rho/\eta_1 q^2}} \quad (16. b)$$

avec $\sqrt[+]{}$ désignant la détermination de la racine à partie réelle positive et ε tel que :

$$\varepsilon = \text{signe Re} \left\{ \sqrt[+]{2 + A + 2S + 2\sqrt[+]{1 + 2S}} - \sqrt[+]{2 + A + 2S - 2\sqrt[+]{1 + 2S}} \right\}_{S = -i\omega\rho/2\eta_1 q^2} \quad (16. c)$$

\tilde{v}_z est de la forme :

$$\tilde{v}_z = A_1 e^{m_1 z} + A_2 e^{m_2 z}$$

(*) Pour simplifier les notations, nous poserons :

$$m_1 m_2 = \varepsilon X, \quad m_1^2 + m_2^2 = Z$$

$$(m_1 + m_2)^2 = Z + 2\varepsilon X \quad \text{et} \quad (m_1 - m_2)^2 = Z - 2\varepsilon X$$

donc

$$m_1 + m_2 = \sqrt[+]{Z + 2\varepsilon X} \quad \text{car} \quad \text{Re}(m_1 + m_2) > 0.$$

Si l'on décide de désigner les racines de telle sorte que $\text{Re } m_1 > \text{Re } m_2$

$$m_1 - m_2 = \sqrt[+]{Z - 2\varepsilon X}.$$

La condition $\text{Re } m_2 > 0$ conduit à

$$\varepsilon = \text{signe Re} \left\{ \sqrt[+]{Z + 2X} - \sqrt[+]{Z - 2X} \right\}.$$

Elle est équivalente à l'équation (16. c).

A_1 et A_2 sont déterminés par les conditions aux limites (13. a) et (13. c) :

$$\left[-\frac{\omega^2 \rho}{m_1} - i\omega\eta_1 \frac{m_1^2 + q^2}{m_1} + \sigma q^2 \right] \frac{A_1}{i\omega} + \left[-\frac{\omega^2 \rho}{m_2} - i\omega\eta_1 \frac{m_2^2 + q^2}{m_2} + \sigma q^2 \right] \frac{A_2}{i\omega} = \tilde{\Pi}$$

$$(m_1^2 + q^2) A_1 + (m_2^2 + q^2) A_2 = 0.$$

En résolvant ce système on obtient :

$$A_1 = -i\omega \frac{m_2^2 + q^2}{D_1(\omega)} \tilde{\Pi}, \quad A_2 = i\omega \frac{m_1^2 + q^2}{D_1(\omega)} \tilde{\Pi}$$

avec

$$D_1(\omega) = -\omega^2 \rho \left(\frac{m_2^2 + q^2}{m_1} - \frac{m_1^2 + q^2}{m_2} \right) - i\omega\eta_1 (m_1^2 + q^2) (m_2^2 + q^2) \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) + \sigma q^2 (m_2^2 - m_1^2) \quad (17. a)$$

m_1 et m_2 vérifiant les relations (16).

$D_1(\omega) = 0$ représente l'équation de dispersion des ondes de surface. On en déduit la fonction de réponse du système :

$$\tilde{\chi}_1(\omega) = \frac{\tilde{\zeta}}{\tilde{\Pi}} = -\frac{1}{i\omega} \frac{A_1 + A_2}{\tilde{\Pi}} = \frac{m_2^2 - m_1^2}{D_1(\omega)}. \quad (17. b)$$

Si on introduit les paramètres réduits :

$$y = \frac{\sigma\rho}{4\eta_1^2 q}, \quad \tau_0 = \frac{\rho}{2\eta_1 q^2}, \quad A = \frac{\eta_3}{\eta_1}, \quad S = -i\omega\tau_0$$

on obtient finalement d'après l'équation (11), la puissance spectrale des fluctuations :

$$P_1(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2 q}{\rho} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\mathcal{D}_1(-i\omega\tau_0)} \right\} \quad (18. a)$$

avec

$$\mathcal{D}_1(S) = y + \frac{S^2 + \varepsilon[S + (2 + A/2)] S \sqrt[+]{1 + 2S}}{\sqrt[+]{2 + A + 2S + 2\varepsilon \sqrt[+]{1 + 2S}}} \quad (18. b)$$

$$\varepsilon = \text{signe Re} \left\{ \sqrt[+]{2 + A + 2S + 2\sqrt[+]{1 + 2S}} - \sqrt[+]{2 + A + 2S - 2\sqrt[+]{1 + 2S}} \right\}_{S = -i\omega\tau_0}. \quad (18. c)$$

On peut montrer que $\varepsilon = +1$ quel que soit ω si $A > -2$ ou encore si $\eta_2 > \eta_1$ (compte tenu des inégalités (9. b) que doivent satisfaire les coefficients η). Il se trouve que la condition $\eta_2 > \eta_1$ est satisfaite pour les liquides nématiques sur lesquels les mesures de viscosité ont été faites (P. A. A., P. A. P. et M. B. B. A. [16], [17]).

A ce stade on peut faire plusieurs remarques :

— La condition aux limites (13. a) implique que les molécules restent parallèles à la surface déformée. En effet $\sigma_{xz}(z=0) = 0$ entraîne $A_{xz}(z=0) = 0$.

Si on évalue N_z en utilisant l'équation (7) on trouve :

$$N_z = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} A_{zx}.$$

La condition (13.a) entraîne donc $N_z(z=0) = 0$. Evaluons N_z :

$$N_z = i\omega n_z + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - iqv_z \right) = i\omega n_z - A_{zx} - iqv_z.$$

Pour $z=0$ on obtient : $i\omega n_z(z=0) = i\omega q\zeta$ soit encore $n_z(z=0) = \partial\zeta/\partial x$ qui exprime bien le fait que \mathbf{n} reste parallèle à la surface déformée.

— La fonction de réponse de la surface considérée comme fonction analytique de la variable complexe ω possède le même type de singularités qu'un liquide ordinaire, deux pôles et un point de branchement sur l'axe imaginaire (pour $\omega = -i/2 \tau_0$) ; elle n'a pas d'autre singularité, car on constate qu'il n'existe aucune valeur de ω telle que

$$m_1 + m_2 = 0.$$

Dans le cas d'un liquide ordinaire, on peut décrire le mouvement du fluide associé à la perturbation $\tilde{H}(\omega)$ comme la superposition de deux écoulements, l'un de type potentiel $\tilde{v}_{z,1} = A_1 e^{qz}$, l'autre de type rotationnel $\tilde{v}_{z,2} = A_2 e^{mz}$ ($m = q\sqrt{1 - 2i\omega\tau_0}$) ; seul le second présente un déphasage par rapport à l'écoulement en surface, auquel correspond une dissipation d'énergie [10]. Pour le liquide nématique dans le cas où \mathbf{q} est parallèle à \mathbf{n}_0 notre calcul montre que ce résultat n'est plus valable, les deux écoulements $\tilde{v}_{z,1} = A_1 e^{m_1 z}$ et $\tilde{v}_{z,2} = A_2 e^{m_2 z}$ sont de type rotationnel si $\eta_3 \neq 0$; $\tilde{v}_{z,1}$ et $\tilde{v}_{z,2}$ sont déphasés par rapport à la vitesse en surface. On voit donc qu'il n'existe pas de composante spécifique d'un liquide nématique, seules sont modifiées les propriétés de dissipation en volume qui se reflètent assez indirectement sur le spectre, et les propriétés d'amortissement en surface.

— L'équation de dispersion $D_1(\omega) = 0$ (voir éq. (17.a)) admet comme solution évidente les valeurs de ω telles que $m_1 - m_2 = 0$, ce qui a fait conclure à tort qu'il existait à ces fréquences une composante spécifique des liquides nématiques [9]. En fait pour ces valeurs particulières de ω , la solution de l'équation (15.a) devient du type $\tilde{v}_z = e^{mz}(A_1 + A_2 z)$ et l'équation de dispersion n'a plus de sens. Il n'est pas nécessaire de développer le calcul dans ce cas particulier on vérifie directement sur l'expression de $\chi_1(\omega)$, (éq. (17.b)) que ces valeurs de ω ne correspondent à aucune singularité de la fonction de réponse et à rien de particulier dans le spectre.

2) CHAMP MAGNÉTIQUE HORIZONTAL PARALLÈLE A OY ET MOLÉCULES PARALLÈLES A LA SURFACE LIBRE. — Dans ce cas \mathbf{n}_0 est parallèle à Oy dans tout le volume

de l'échantillon. La relation entre $\hat{\sigma}$ et \hat{A} est la même que dans le cas précédent (éq. (14)) à condition d'intervertir x et y . Comme précédemment, on montre que \tilde{v}_y est identiquement nul. Ecrivons l'expression des seules contraintes visqueuses intervenant dans la suite du problème :

$$\tilde{\sigma}'_{xx} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xx}, \quad \tilde{\sigma}'_{zz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{zz}, \quad \tilde{\sigma}'_{xz} = 2\eta_2 \tilde{A}_{xz}.$$

On remarque que \mathbf{n}_0 étant normal à la vitesse et à son gradient il n'existe aucun couplage entre l'orientation et l'écoulement. Les propriétés de viscosité du fluide nématique deviennent alors identiques à celles d'un liquide ordinaire de viscosité η_2 . Nous ne détaillerons pas la suite du calcul en tout point identique à celui relatif au liquide ordinaire [10], ou encore au précédent, si l'on fait $\eta_3 = 0$ et $\eta_1 = \eta_2$.

On obtient pour la puissance spectrale des fluctuations :

$$P_2(\omega) = \frac{k_B T}{\pi\omega} \frac{\tau_0^2 q}{\rho} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{D_2(-i\omega\tau_0)} \right\} \quad (19)$$

avec

$$D_2(S) = y + (1 + S)^2 - \sqrt{1 + 2S}.$$

En utilisant les paramètres réduits :

$$y = \frac{\sigma\rho}{4\eta_2^2 q}, \quad \tau_0 = \frac{\rho}{2\eta_2 q^2}, \quad S = -i\omega\tau_0.$$

3) CHAMP MAGNÉTIQUE VERTICAL ET MOLÉCULES VERTICALES A LA SURFACE LIBRE. — On considère maintenant le cas où \mathbf{n}_0 serait parallèle à Oz en tout point de l'échantillon. En pratique comme nous le montrerons dans la suite (VI) le résultat que nous allons obtenir est aussi valable lorsque la surface libre impose aux molécules d'être horizontales et que l'application d'un champ vertical crée une zone distordue pourvu que l'épaisseur ξ de cette zone soit suffisamment faible pour que la condition $q\xi \ll 1$ soit réalisée. La nouvelle expression de $\hat{\sigma}'$ se déduit simplement de celle que nous avons écrite (éq. (14)) dans le cas où \mathbf{n}_0 était parallèle à Ox : les rôles de x et z sont échangés. Comme précédemment, on peut encore montrer que \tilde{v}_y est identiquement nul et les contraintes qui interviennent dans le problème s'écrivent :

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}'_{xx} &= 2\eta_2 \tilde{A}_{xx} = 2\eta_2 iq\tilde{v}_x \\ \tilde{\sigma}'_{zz} &= (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \tilde{A}_{zz} = (\eta_3 + 4\eta_1 - 2\eta_2) \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} \\ \tilde{\sigma}'_{xz} &= 2\eta_2 \tilde{A}_{xz}. \end{aligned}$$

D'où on déduit

$$\tilde{\sigma}'_{xx} - \tilde{\sigma}'_{zz} = -(\eta_3 + 4\eta_1) \frac{\partial}{\partial z} \tilde{v}_z.$$

(compte tenu de $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$).

On remarque que cette expression et celle de $\tilde{\sigma}'_{xz}$

sont les mêmes que dans le cas $\mathbf{n}_0 // \text{Ox}$. L'équation (12.c) conduit donc à la même équation différentielle en $\tilde{v}_z(z)$ (15.a), avec mêmes conditions aux limites.

La puissance spectrale des fluctuations est donc donnée par $P_1(\omega)$ (éq. (18)) comme dans le cas du champ magnétique horizontal parallèle au vecteur d'onde \mathbf{q} .

V. Comparaison des spectres relatifs à un liquide simple et à un liquide nématique. — Nous avons tracé sur la figure 1 deux spectres $P_1(\omega)$ correspondant

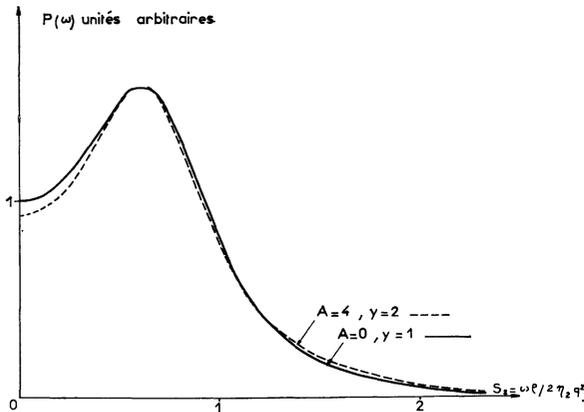


FIG. 1. — Comparaison entre le spectre théorique caractéristique d'un liquide nématique ($A = \eta_3/\eta_1 = 4, y = \sigma\rho/4\eta_1^2 q = 2$) pour $\mathbf{n}_0 // \mathbf{q}$ et le spectre d'un liquide ordinaire

$$(A = 0, y = \sigma\rho/4\eta_1^2 q = 1),$$

susceptibles de rendre compte d'un même spectre expérimental. En abscisse, l'échelle des pulsations est la même pour les deux spectres ; on a choisi pour unité $2\eta_2 q^2/\rho$.

aux valeurs $A = 0$ (liquide simple) et $A = 4$ (liquide nématique pour lequel $\eta_3 = 4\eta_1$). Nous avons choisi les valeurs de y pour ces deux spectres de telle sorte que le rapport de la fréquence de leur maximum à leur largeur soit le même, ce qui signifie qu'ils sont les mieux adaptés à décrire la même courbe expérimentale. Si on choisit :

$$y = \frac{\sigma\rho}{4\eta_1^2 q} = 1 \quad \text{pour le premier}$$

ceci conduit à prendre une valeur de y très différente pour le second :

$$y = \frac{\sigma\rho}{4\eta_1^2 q} = 2.$$

Sur la figure, nous avons réduit les abscisses de l'un par rapport à l'autre dans le rapport $S_1/S_2 = 0,75$, ainsi que les hauteurs, de manière à faire coïncider leur maximum et à mieux comparer leur forme. On voit qu'il apparaît des différences significatives entre les deux spectres sur l'aile et au voisinage de la fréquence 0. L'examen de cette figure permet de conclure que la forme de raie est un peu sensible à la valeur de A et surtout que les valeurs des paramètres y et τ_0

associées à une courbe dépendent de manière très appréciable de la valeur de A . Si l'on possède une donnée supplémentaire, par exemple la valeur de $y\tau_0^2 = \sigma q^3/\rho$ il devient possible de déduire A du rapport de la fréquence du maximum du spectre à sa demi-largeur, sans analyser la forme de raie de manière détaillée. Les spectres expérimentaux sont obtenus en faisant l'analyse spectrale de la lumière diffusée par la surface au voisinage de la direction de réflexion régulière [3], [18]. On peut espérer en tirer les valeurs de σ et η_2 en champ magnétique horizontal $\mathbf{H}_\perp \mathbf{q}$, η_3 et η_1 en champ magnétique horizontal $\mathbf{H} // \mathbf{q}$ ou en champ vertical. Donc au total la tension superficielle et les 3 coefficients de viscosité. Rappelons qu'il existe d'autres procédés de mesure de ces coefficients. La diffusion en volume permet en principe la mesure des 5 coefficients de Leslie [14], [19]. L'étude de l'absorption ultrasonore permet d'obtenir η_1 et η_2 [17]. Enfin, la mesure à l'aide d'un viscomètre à capillaire fournit un coefficient η'_1 voisin de η_1 (dans l'hypothèse $\gamma_2 \sim -\gamma_1$ où les molécules s'orientent parallèlement à l'écoulement) :

$$2\eta'_1 = \alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_3.$$

La même mesure faite en présence d'un champ magnétique [16] destiné à orienter les molécules dans une direction autre que celle de l'écoulement permet d'atteindre $\eta_2 = \alpha_4/2$ (molécules orientées perpendiculairement à la vitesse et au gradient) ainsi que γ_1 et en principe α_1 . Toutefois, avec ce procédé, il est difficile de contrôler de façon sûre les conditions d'orientation.

VI. Influence d'une configuration d'orientation distordue au voisinage de la surface libre. — On peut imaginer de nombreuses configurations dans lesquelles l'orientation imposée par la surface libre est distincte de l'orientation en profondeur que détermine le champ magnétique appliqué. Le résultat des calculs étant toujours analogue, nous allons présenter ici un des cas les plus simples : nous supposons que les molécules sont verticales à la surface libre et le champ magnétique horizontal et perpendiculaire au vecteur d'onde \mathbf{q} .

Nous adopterons une variation de \mathbf{n}_0 avec z du type :

$$n_{0z} = e^{z/2\xi}, n_{0y} = \pm \sqrt{1 - e^{z/\xi}}, n_{0x} = 0 \quad (H // \text{Oy}).$$

Si l'on suppose qu'à une échelle de distance de l'ordre de $1/q$ les 2 valeurs de n_{0y} sont équiprobables on pourra remplacer dans le tenseur des contraintes (éq. (8)) les produits $n_i n_j$ par 0 si $i \neq j$.

Le mouvement suivant Oy est alors entièrement découplé du mouvement dans le plan $x\text{Oz}$. De même que dans les cas déjà étudiés, on montre que v_y est $\equiv 0$.

Les contraintes qui nous intéressent s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}\sigma'_{xx} &= 2 \eta_2 A_{xx} \\ \sigma'_{zz} &= [\eta_3 n_{Oz}^4 + 2 \eta_2 - 4(\eta_2 - \eta_1) n_{Oz}^2] A_{zz} \quad (20) \\ \sigma'_{zx} &= [2 \eta_2 - 4(\eta_2 - \eta_1) n_{Oz}^2] A_{zx}.\end{aligned}$$

Le problème hydrodynamique peut être résolu dans le cas où $q\xi$ est petit devant 1, ce qui correspond à une situation physique intéressante : par exemple si $q \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ et $\xi = \sqrt{K/H} \sqrt{\chi_a} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $q\xi \approx 10^{-1}$. Le calcul est détaillé dans l'appendice au premier ordre en $q\xi$.

On montre en particulier que \tilde{v}_z se met sous la forme $\tilde{v}_z(z) + \delta\tilde{v}_z(z)$.

$$\begin{aligned}\delta\tilde{v}_z(z) &= e^{qz} \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{nz/\xi} + e^{mz} \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{nz/\xi}, \\ m &= q \sqrt{1 - \frac{i\omega\rho}{\eta_2 q^2}}\end{aligned}$$

et

$$\tilde{v}_z = A_0 e^{qz} + B_0 e^{mz}$$

\tilde{v}_z a la forme trouvée en l'absence de distorsion (IV, 2) et $\delta\tilde{v}_z$ s'annule pratiquement pour z_0 tel que

$$\xi \ll z_0 \ll q^{-1}.$$

La présence de la zone d'épaisseur ξ ajoute au voisinage de la surface une cause supplémentaire de variation en fonction de z aux composantes de \mathbf{v} et des diverses contraintes. On montre que $\delta\tilde{v}_z$ la variation apportée à \tilde{v}_z est de l'ordre de $(q\xi)^3$; $\delta\tilde{v}_x$ est donc (*) de l'ordre de $(q\xi)^2$ (puisque $\text{div } \mathbf{v} = 0$) et $\delta\tilde{\sigma}'_{xx}$, $\delta\tilde{\sigma}'_{zz}$ sont également de l'ordre de $(q\xi)^2$, tandis que $\delta\tilde{\sigma}'_{zx}$ est de l'ordre de $q\xi$. Par suite la dérivée par rapport à z de $\tilde{\sigma}'_{zx}$ présente une discontinuité à la surface ce qui équivaut à une force s'exerçant par unité de surface selon Ox. L'influence de la zone de distorsion présente donc une analogie avec celle d'un film déposé à la surface d'un liquide. De manière plus précise, les ordres de grandeur précédents permettent de vérifier que les modifications apportées par la distorsion aux différents termes de l'équation aux limites (13.c) :

$$\int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz, \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz, \tilde{\zeta},$$

sont respectivement de l'ordre de $(q\xi)^4$, $(q\xi)^2$ et $(q\xi)^3$ donc négligeables au premier ordre en $q\xi$. A cet ordre il n'y a donc à apporter de modification

(*) Chaque fois que l'on dérive par rapport à z , on diminue l'ordre en $q\xi$ d'une unité.

qu'à la deuxième équation aux limites (éq. (13.a)). Le calcul développé en appendice et la comparaison avec le problème des fluctuations à la surface d'un film recouvrant un liquide [20] donnent le résultat suivant : tout se passe comme si se trouvait déposé à la surface du liquide nématique non distordu un film ayant la viscosité de surface

$$\eta_s = \left(\frac{\eta_3}{2} - 4\eta_2 + 4\eta_1 \right) \xi.$$

On peut noter que $\eta_s = 0$ pour $\eta_3 = 0$ et $\eta_2 = \eta_1$, ce qui correspond au liquide ordinaire. Signalons toutefois une différence essentielle par rapport au problème du film : η_s peut être négatif dans certaines configurations.

Ceci signifie en fait que l'orientation des molécules en surface par rapport aux vitesses et aux gradients de vitesse est telle que la dissipation produite dans la zone distordue est plus faible que celle qui se produirait si les molécules étaient orientées parallèlement au champ dans cette zone.

On constate numériquement qu'une viscosité de surface n'apporte de modifications appréciables au spectre que si $\eta_s q/\eta_2 \gtrsim 2$, c'est-à-dire

$$\frac{\eta_3 - 8\eta_2 + 8\eta_1}{2\eta_2} q\xi \gtrsim 1.$$

Pour les liquides nématiques connus, l'anisotropie de la viscosité est insuffisante pour que cette condition soit réalisée lorsque $q\xi$ est petit devant 1. On peut alors négliger l'influence de la zone d'orientation distordue.

Conclusion. — Nous avons calculé la partie du spectre des fluctuations thermiques de la surface libre d'un liquide nématique qui correspond à des fréquences suffisamment élevées pour que la contribution des forces élastiques au mouvement hydrodynamique soit entièrement négligeable. La différence par rapport au cas d'un liquide ordinaire tient alors à l'existence de 3 coefficients de viscosité et se traduit par une anisotropie du spectre. Ces résultats permettent l'interprétation détaillée des spectres expérimentaux obtenus en faisant l'analyse spectrale de la lumière diffusée par l'interface pour différentes positions relatives du vecteur d'onde et de l'orientation moyenne des molécules, et la détermination de la tension superficielle et des 3 viscosités cinétiques sans apporter de perturbation extérieure [18].

Remerciements. — Nous sommes très reconnaissants à P. G. de Gennes pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- [1] Voir par exemple CHISTYAKOV (I. G.), *Soviet Physics Uspekhi*, 1967, **9**, 551.
- [2] BOUCHIAT (M. A.), LANGEVIN (D.), *Phys. Letters*, 1971, **34**, 331.
- [3] BOUCHIAT (M. A.), MEUNIER (J.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **266** série B, 255 et 301.
- [4] FRANK (F. C.), *Disc. Faraday Soc.* 1958, **25**, 19.
- [5] ERIKSEN (J. L.), *Arch. Ratl. Mech. Anal.*, 1960, **4**, 231 ; 1962, **9**, 371.
- [6] LESLIE (F. M.), *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 1966, **19**, 357.
- [7] PARODI (O.), *J. Physique*, 1970, **31**, 581.

- [8] DE GENNES (P. G.) et PARODI (O.), Communications privées et notes de cours.
 [9] PAPOULAR (M.) et RAPINI (A.), *J. Physique*, 1969, **4**, 54.
 [10] BOUCHIAT (M. A.) et MEUNIER (J.), *J. Physique*, 1971, **32**, 561.
 [11] DE GROOT (S. R.) and MAZUR (P.), Non equilibrium thermodynamics, North. Holland, Amsterdam, 1962.
 [12] MARTIN (P. C.), PERSHAN (P. S.), SWIFT (J.), *Phys. Rev. Letters.*, 1970, **25**, 844.
 [13] FORSTER (D.), LUBENSKI (T. C.), MARTIN (P. C.), SWIFT (J.), PERSHAN (P. S.), *Phys. Rev. Letters.*, 1971, **26**, 1016.
 [14] Groupe d'Etudes des Cristaux Liquides (Orsay), *J. Chem. Phys.*, 1968, **51**, 816.
 [15] LAUDAU (L. D.), Physique statique, Moscou 1967, Chap. XII.
 [16] MIESOWICZ *Nature*, 1946, **27**, 158.
 [17] MARTINOTY (P.), CANDAU (S.), Proceedings of 3rd Int. Conf. on liquid Crystals, à paraître.
 [18] LANGEVIN (D.), *J. Physique*, 1972, à paraître.
 [19] Orsay Liquid Crystal Group, *Phys. Rev. Letters.*, 1969, **22**, 1361.
 [20] LANGEVIN (D.), BOUCHIAT (M. A.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1971, **272** série B, 1422.

Appendice. — Nous calculons ici l'effet d'une distorsion au voisinage de la surface dans le cas particulier où le champ magnétique est horizontal perpendiculaire à \mathbf{q} et où les molécules sont verticales à la surface libre (c'est pratiquement le cas pour le M. B. B. A. au voisinage de sa température de transition nématique \rightarrow isotrope [2]). En utilisant pour les contraintes l'expression [20] on peut récrire l'équation (12. c) sous la forme :

$$-i\omega\rho\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2\right)v_z = -q^2\frac{\partial}{\partial z}\left[\eta_3 n_{0z}^4 + 4\eta_2 + 4(\eta_1 - \eta_2)n_{0z}^2\right]\frac{\partial v_z}{\partial z} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right)\left[\eta_2 + (\eta_1 - \eta_2)n_{0z}^2\right]\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right)v_z \quad (\text{A.1})$$

soit avec $n_{0z}^2 = e^{z/\xi}$ et en posant $\eta_2 - \eta_1 = \eta_4$

$$\left[-i\omega\rho\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2\right) - \eta_2\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2\right)^2\right]\tilde{v}_z = + e^{z/\xi}\left\{4\eta_4 q^2\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{\xi}\right) + -\eta_4\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + q^2\right)\left[\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{\xi}\right)^2 + q^2\right]\right\}\tilde{v}_z - e^{2z/\xi}\eta_3 q^2\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{2}{\xi}\right)\tilde{v}_z.$$

La solution générale de cette équation différentielle est

$$\tilde{v}_z = \sum_v \sum_{n=0}^{\infty} A_n^v e^{m_v z + nz/\xi}$$

\sum_v désignant la somme sur l'ensemble des racines m_v de l'équation $f(m) = 0$, où

$$f(m) = -i\omega\rho(m^2 - q^2) - \eta_2(m^2 - q^2)^2.$$

Pour satisfaire l'équation aux limites (13. d) on peut accepter que deux de ces racines, celles qui ont une partie réelle positive :

$$m_1 = q, \quad m_2 = q\sqrt[4]{1 - i\omega\rho/\eta_2 q^2}.$$

Les coefficients A_n vérifient la relation de récurrence

$$f\left(m_v + \frac{n+2}{\xi}\right)A_{n+2}^v = g\left(m_v + \frac{n+1}{\xi}\right)A_{n+1}^v + h\left(m_v + \frac{n}{\xi}\right)A_n^v \quad (\text{A.2})$$

où

$$g(m) = 4\eta_4 q^2 m\left(m + \frac{1}{\xi}\right) - \eta_4(q^2 + m^2)\left[\left(m + \frac{1}{\xi}\right)^2 + q^2\right] \\ h(m) = -\eta_3 q^2 m\left(m + \frac{2}{\xi}\right).$$

A_1^v et A_0^v sont liés par la relation

$$f\left(m_v + \frac{1}{\xi}\right)A_1^v = g(m_v)A_0^v. \quad (\text{A.3})$$

La solution obtenue dépend des 2 paramètres A_0^1 et A_0^2 . Ils sont déterminés par les conditions aux limites en $z = 0$ (13. a) et (13. c).

$$\left\{\begin{array}{l} -i\omega\rho \int_{-\infty}^0 \tilde{v}_z dz - iq \int_{-\infty}^0 \tilde{\sigma}'_{zx} dz + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \tilde{v}_z(z=0) = \tilde{\Pi} \\ \tilde{\sigma}'_{zx}(z=0) = 0. \end{array}\right.$$

Soit ici :

$$\sum_v \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{-i\omega\rho}{m_v + \frac{n}{\xi}} + \eta_2 \left[\left(m_v + \frac{n}{\xi}\right) + \frac{q^2}{m_v + \frac{n}{\xi}} \right] - \eta_4 \frac{\left(m_v + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2}{m_v + \frac{n+1}{\xi}} + \frac{\sigma q^2}{-i\omega} \right\} A_n^v = \tilde{\Pi} \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_v \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(m_v + \frac{n}{\xi}\right)^2 + q^2 \right] A_n^v = 0. \quad (\text{A.5})$$

Nous allons supposer $q\xi \ll 1$ et faire un développement limité de ces équations à l'ordre 1 en $q\xi$.

Dans cette approximation la relation de récurrence (A.2) devient pour $n \geq 1$

$$\begin{aligned}
& -\eta_2 \left(m_v + \frac{n+2}{\xi} \right)^4 A_{n+2}^v = \\
& = -\eta_4 \left(m_v + \frac{n+2}{\xi} \right)^2 \left(m_v + \frac{n+1}{\xi} \right)^2 A_{n+1}^v
\end{aligned}$$

soit, en posant

$$\begin{aligned}
B_n^v &= \left(m_v + \frac{n}{\xi} \right)^2 A_n^v \\
\eta_2 B_{n+1}^v &= \eta_4 B_n^v \text{ pour } n \geq 2.
\end{aligned}$$

Les coefficients B_n forment donc une série géométrique : $B_n^v = (\eta_4/\eta_2)^{n-2} B_2^v$; B_1^v est déterminé d'après l'équation (A.3) :

$$\begin{aligned}
& -\eta_2 \left(m_v + \frac{1}{\xi} \right)^2 B_1^v = \\
& = \left\{ 4 \eta_4 q^2 m_v \left(m_v + \frac{1}{\xi} \right) - \eta_4 (m_v^2 + q^2) \left(m_v + \frac{1}{\xi} \right)^2 \right\} A_0^v
\end{aligned}$$

soit

$$B_1^v = \frac{\eta_4}{\eta_2} (m_v^2 + q^2) A_0^v - \frac{4 \eta_4 q^2 m_v \xi A_0^v}{\eta_2}$$

et B_2^v d'après l'équation (A.2) :

$$B_2^v = \frac{\eta_4}{\eta_2} B_1^v + \frac{\eta_3}{2 \eta_2} q^2 m_v \xi A_0^v.$$

La condition aux limites (A.5) s'écrit alors :

$$\sum_v \left\{ (m_v^2 + q^2) A_0^v + \sum_{n=1}^{\infty} B_n^v \right\} = 0$$

or

$$\sum_{n=2}^{\infty} B_n^v = \frac{B_2^v}{1 - \frac{\eta_4}{\eta_2}}$$

(si la raison de la série est telle que $|\eta_4/\eta_2| < 1$) finalement on trouve :

$$\sum_v (m_v^2 + q^2) A_0^v + \left(\frac{\eta_3 - 8 \eta_4}{2 \eta_2} \right) \xi q^2 m_v A_0^v = 0. \quad (\text{A.6})$$

La condition (A.4) s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \sum_v \left\{ -i\omega \rho \frac{A_0^v}{m_v} + \eta_2 \frac{m_v^2 + q^2}{m_v} A_0^v \right. \\
& \quad \left. + \sigma q^2 \frac{A_0^v}{-i\omega} - \eta_4 \frac{(m_v^2 + q^2)}{m_v + \frac{1}{\xi}} A_0^v \right. \\
& \quad \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\eta_2 \left(m_v + \frac{n}{\xi} \right) - \eta_4 \frac{\left(m_v + \frac{n}{\xi} \right)^2}{\left(m_v + \frac{n+1}{\xi} \right)} \right] A_n^v \right\} = \tilde{\Pi}.
\end{aligned}$$

Or :

$$A_n^v = \frac{B_n^v}{\left(m_v + \frac{n}{\xi} \right)^2} = \left(\frac{\eta_4}{\eta_2} \right)^{n-1} \frac{B_1^v}{\left(m_v + \frac{n}{\xi} \right)^2}$$

au 1^{er} ordre

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \left[\eta_2 \left(m_v + \frac{\eta}{\xi} \right) - \eta_4 \frac{\left(m_v + \frac{\eta}{\xi} \right)^2}{\left(m_v + \frac{n+1}{\xi} \right)} \right] \times \\
& \quad \times \left(\frac{\eta_4}{\eta_2} \right)^{n-1} \frac{B_1^v}{\left(m_v + \frac{n}{\xi} \right)^2} = \eta_2 B_1^v \frac{1}{m_v + \frac{1}{\xi}}.
\end{aligned}$$

Au premier ordre, il suffit de remplacer

$$B_1^v \text{ par } \frac{\eta_4}{\eta_2} (m_v^2 + q^2) A_0^v.$$

On obtient finalement :

$$\sum_v \left\{ -i\omega \rho \frac{A_0^v}{m_v} + \eta_2 \frac{m_v^2 + q^2}{m_v} A_0^v + \sigma q^2 \frac{A_0^v}{-i\omega} \right\} = \tilde{\Pi}. \quad (\text{A.7})$$

L'ensemble des conditions aux limites (A.6) et (A.7) permet de calculer la fonction de réponse du système à la perturbation extérieure Π et par suite le spectre des fluctuations.

Ce problème est identique au calcul du spectre dans le cas d'un liquide de viscosité η_2 recouvert par un film [20] de viscosité de surface

$$\eta_s = \left[\frac{\eta_3}{2} - 4(\eta_2 - \eta_1) \right] \xi.$$