

Le modèle d'Ising

La physique statistique permet de déterminer l'état macroscopique du système à une température donnée T . Ainsi, on peut montrer que la probabilité que le système soit dans une configuration de spins $C = \{S_i\}$ d'énergie H_C est donnée par :

$$P_C = \frac{1}{Z(N, T)} e^{-\beta H_C}$$

où $\beta = 1/kT$ est l'inverse de la température et où Z est la fonction de partition du système qui ne dépend que de la température et des interactions J et B :

$$Z(N, T) = \sum_C e^{-\beta H_C}$$

On a bien sûr

Dans le cas du modèle d'Ising, la fonction de partition s'écrit explicitement :

$$Z(N, T) = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} e^{\beta J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j + \beta B \sum_{i=1}^N S_i}$$

Comme nous allons le voir, toute l'information sur les grandeurs macroscopiques décrivant le système à l'équilibre sont obtenues à partir de la fonction de partition. En particulier, l'énergie moyenne et l'aimantation moyenne par spin sont données par :

$$e = \frac{1}{N} \sum_C H_C P_C = \frac{1}{NZ} \sum_C H_C e^{-\beta H_C} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta},$$

$$m = \frac{1}{N} \sum_C \left(\sum_{i=1}^N S_i \right) P_C = \frac{1}{NZ} \sum_C \left(\sum_{i=1}^N S_i \right) e^{\beta J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j + \beta B \sum_{i=1}^N S_i}$$

$$m = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

Malheureusement, il y a peu de situations où le calcul exact de la fonction de partition est possible. En général, il est nécessaire de faire des approximations ou de réaliser des simulations numériques de type Monte-Carlo. Nous verrons que le Hamiltonien peut s'écrire sous la forme d'une somme de Hamiltoniens individuels de particules indépendantes.

Pour mieux comprendre le phénomène de transition de phase, il faut se placer au niveau microscopique et regarder les corrélations qui existent entre les spins du réseau. Pour cela, on introduit la *fonction de corrélation* spin-spin définie par :

$$\Gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = (\mathbf{s}_i - \langle \mathbf{s}_i \rangle)(\mathbf{s}_j - \langle \mathbf{s}_j \rangle)$$

où \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j désignent respectivement la position des sites i et j . Les moyennes sont prises sur l'ensemble canonique. Cela signifie que l'on ne regarde pas un seul réseau mais un ensemble de réseaux ayant tous les mêmes propriétés macroscopiques.

Ainsi $\langle \mathbf{s}_i \rangle$ désigne la moyenne de \mathbf{s}_i prise sur l'ensemble des réseaux considérés. Pour un réseau infini, il y a invariance par translation. Par conséquent, $\langle \mathbf{s}_i \rangle = \langle \mathbf{s}_j \rangle = \langle \mathbf{s} \rangle$ et Γ ne dépend que de la distance relative $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$:

$$\Gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Gamma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \langle \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j \rangle - \langle \mathbf{s} \rangle^2$$

La fonction de corrélation donne une mesure de la dispersion d'une variable autour de sa valeur moyenne.

Dans un système comme le modèle de Ising à deux dimensions, nous avons deux types d'interactions en présence dont les effets sont opposés.

La première est de nature thermique ; c'est la chaleur. À l'équilibre, l'entropie du système est maximum ce qui veut dire que le désordre est maximum. La distribution de spin a donc tendance à être la plus désorganisée possible.

La seconde est donnée par l'équation $V = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ et par le terme correspondant au champ extérieur appliqué ($U = -\mathbf{B} \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$). Ce terme a tendance à aligner les spins avec le champ d'induction magnétique \mathbf{B} .

Selon la température, l'une ou l'autre des interactions l'emportera.

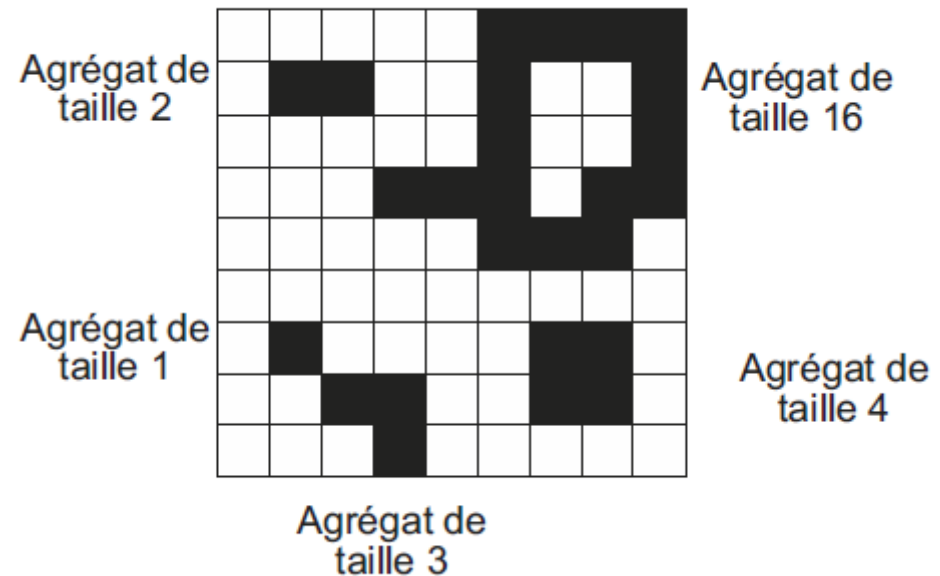
Pour un matériau ferromagnétique, cela se traduit par le phénomène de ferromagnétisme à basse température

et par un comportement paramagnétique à haute température

nous allons représenter le réseau bidimensionnel par une grille où chaque case représente un nœud du réseau.

Lorsque le spin vaut $+1$, la case est noircie alors qu'elle reste blanche lorsque cette projection vaut -1 .

Un agrégat de projections $+1$ est défini comme un ensemble de cases noires tel que chaque case noire est connectée à au moins une autre case noire par un côté (et non par un coin seulement). Pour un système donné, à une température donnée, on observe une distribution d'agrégats et l'un d'entre eux est le plus gros.



Un agrégat ou amas est constitué d'un ensemble de particules de même nature (caractérisées par exemple par $s = +1$) où chacune d'entre-elles a au moins un voisin. La plupart du temps cet amas n'est pas compact et il y a des « trous » à l'intérieur. Dans ces trous, il peut y avoir d'autres amas et ainsi de suite.

BRISURE SPONTANÉE DE SYMÉTRIE

La nature nous donne de nombreux exemples où la symétrie d'un système évolue avec la température :

- C'est le cas de l'eau qui se transforme en glace : le liquide présente des symétries spatiales que la glace n'a pas.
- C'est aussi le cas des matériaux ferromagnétiques puisqu'au dessus de la température de Curie les moments magnétiques des atomes sont disposés au hasard alors qu'une direction particulière, donnée par le vecteur d'aimantation spontanée, apparaît au-dessous de la température de Curie.
- C'est le cas enfin pour certaines interactions fondamentales comme la force électrofaible qui donne naissance, au dessous d'une certaine température de l'ordre de 3×10^{15} K, à la séparation entre la force faible (responsable de la désintégration β des noyaux) et la force électromagnétique. Cette transition de phase se serait produite environ 10^{-12} s après le big-bang ayant donné naissance à l'univers dans lequel nous vivons.

Dans tous les cas cités ci-dessus, il s'est produit une transition de phase qui peut être du premier ordre (le passage de l'eau en glace) ou continue (la transition ferromagnétique). Dans les transitions de phase continues, le changement de symétrie du système au point critique est dénommé « brisure spontanée de symétrie ». Cette dernière s'observe lorsque le potentiel qui décrit un système possède une symétrie que l'état du système ne présente pas.

Considérons d'abord un système mécanique très simple, celui d'un point matériel à une dimension soumis à un potentiel pair $V(x) = V(-x)$ par exemple

avec des coefficients α et β constants, $\alpha > 0$ et β pour le moment quelconque. L'équation du mouvement est $\ddot{x} = -V'(x)$, soit ici

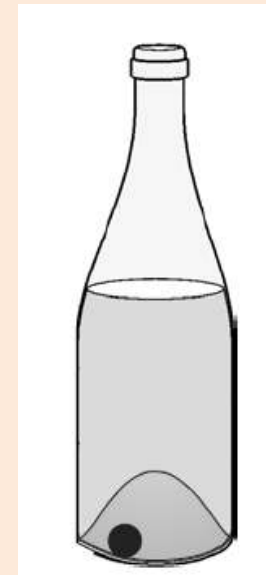
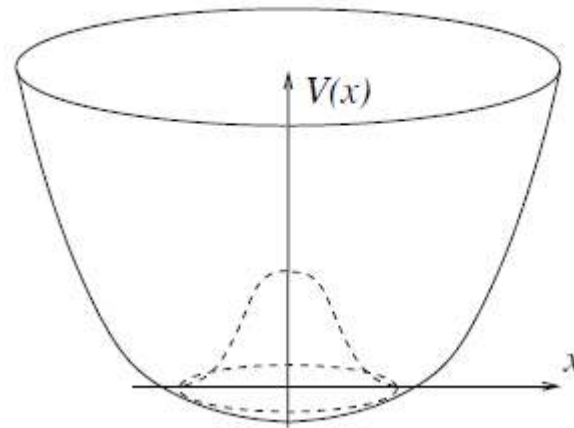
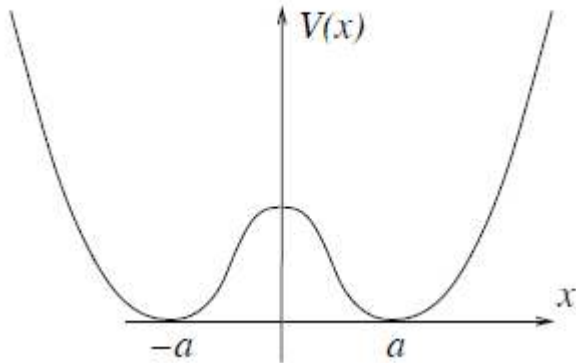
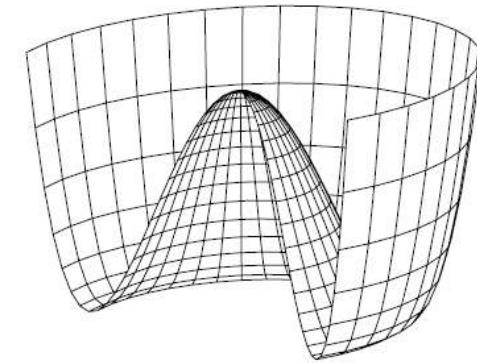
$$V(x) = \alpha x^4 + \beta x^2$$

$$\ddot{x} + (4\alpha x^2 + 2\beta)x = 0$$

et le système est clairement invariant pas la réflexion $x \mapsto -x$, on parlera de symétrie \mathbb{Z}_2 .

Cette réflexion doit s'appliquer aussi aux conditions initiales, et l'assertion correcte et complète

Mexican Hat Potential



Double puits de potentiel. Le potentiel en "chapeau mexicain"

L'énergie des états du système est exprimée par la relation:

$$V = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j$$

En tenant compte des différentes interactions, on aura:

$$E = -J \sum_{(i,j)nn} S_i \langle S_j \rangle - J \sum_{(i,j)nn} S_i (S_j - \langle S_j \rangle)$$

Le premier terme de cette équation est dérivé de l'approximation du champ moyen, alors que le deuxième est produit par les fluctuations des différents spin avec la valeur moyenne. L'approximation du champ moyen équivaut à ignorer les fluctuations. Il est évident que si le nombre des dimensions du système augmente, et avec le nombre des proches voisins de chaque site, l'importance de ces fluctuations diminue, et ils sont négligeables pour un système à dimensions suffisamment élevées. C'est pour cela que chaque système physique possède une dimension critique au-dessus de laquelle l'approximation du champ moyen est invalide.

La solution exacte du modèle d'Ising à 2D a été présentée par Onsager (1944).
Landau et Lifshitz ont proposé par la suite une version à la solution beaucoup plus succincte et simple.

Quelques arguments qualitatifs pour analyser les transitions de phase dans le modèle d'Ising 2D.

Nous désirons analyser le rôle de l'énergie E et de l'entropie S dans les transitions de phase ordre-désordre. On considère donc l'énergie libre de Helmholtz $F = E - TS$.

Pour toutes les températures, l'état stable correspond à la valeur minimale de F .

À basse température l'énergie E joue le rôle principal et son minimum correspond à l'état ordonné.

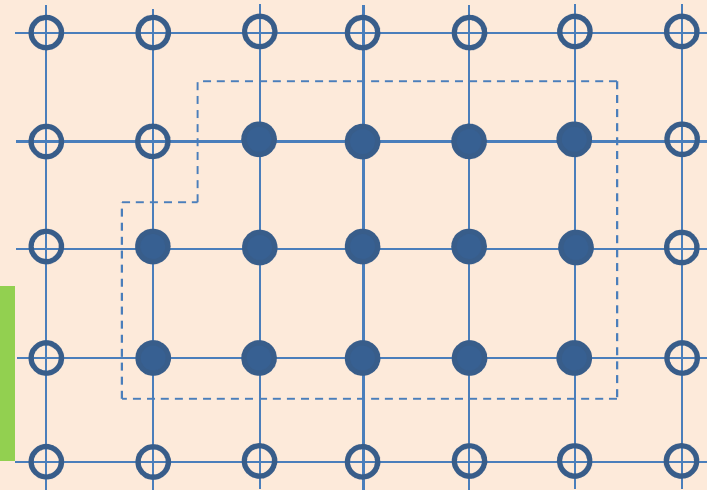
À haute température, l'entropie S domine, et le minimum de F est atteint lorsque S est maximal.

Alors, à une température intermédiaire $T = T_c$ l'influence de l'énergie et de l'entropie respectivement sur l'ordre et le désordre est compensée, ce qui permet d'estimer qualitativement la température critique T_c comme étant:

$$T_c \approx \frac{\Delta E}{\Delta S}$$

Dans le but d'appliquer cette équation au modèle d'Ising à 2D, on considère les deux états de la maille d'Ising en compétition montrés sur la figure;

Maille carrée du modèle d'Ising 2D, avec un îlot de spin opposé (cercles noirs délimités en pointillés) de périmètre L .



L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).

La question qui se pose est de savoir si l'état **1** le plus ordonné est capable de se transformer spontanément en l'état **2** qui renferme un îlot de spins opposés et de périmètre **L**

Pour voir quand est-ce ceci ait lieu, considérons les changements d'énergies et d'entropies quand de tels îlots de spins opposés sont formés.

Le nombre w de possibilités microscopiques pour créer un tel îlot est approximativement 3^L , puisque à partir de chaque site on peut continuer le périmètre à partir de trois directions différentes, alors la variation de l'entropie est $\Delta S \approx \ln(3^L N)$, où le facteur **N** provient de l'évaluation de l'approximation du nombre de manières avec laquelle le point initial est choisi.

Pour que ceci ait lieu, il faut que l'énergie libre de l'état **2** soit inférieure à celle de l'état **1**.

Puisque l'énergie de chaque site contenu dans l'îlot est augmenté de $2J$, l'énergie nécessaire pour former l'îlot est $\Delta E = (2J)L$

Dans cette approximation, la variation de l'énergie libre du système est:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = L[2J - kT\ln 3] - kT\ln N$$

Pour **L** d'ordre **N**, le terme $\ln N$ dans cette équation est négligé.

Donc, l'état désordonné est favorisé si $T > T_c$, où

$$kT_c = 2J / \ln 3$$

Ceci n'est pas une mauvaise approximation du résultat exact trouvé par Onsager

$$kT_c = 2J / \ln(1 + \sqrt{2})$$

Cette analyse montre clairement comment la transition de phase survient comme le résultat de la compétition entre l'énergie et l'entropie.

Ce résultat nous permet de retrouver fortuitement le résultat déjà obtenu pour 1D, au lieu de l'îlot de périmètre L on a le changement de la direction de spin en juste un point, pour que $\Delta E = 2J$. D'une autre manière, puisque ce point peut être n'importe où, $w = N$, pour que

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = 2J - kT \ln N$$

Qui peut être négative seulement si $kT_c = 2J / \ln N$, pour que $T_c \rightarrow 0$ quand $N \rightarrow \infty$

Ceci est en agrément avec notre précédente conclusion qui pour un système à 1D infini, la transition de phase peut se produire seulement à $T = 0$.

A partir de cette analyse du modèle d'Ising à 2D on peut tirer une conclusion générale très importante.

Les deux calculs le précédent et celui de Onsager (qui est plus exact) montrent que kT_c est proche de J .

Considérons une maille élémentaire contenant 4 sites.

Puisque pour chaque le spin peut être up ou down, on a seulement $4^2 = 16$ configurations de spins possibles pour chaque maille.

configurations	a	b	c	d
E	-4J	4J	0	0
N	2	2	4	8

Différentes configurations d'une maille élémentaire carrée constituant une cellule à 2D Ising, qu'on divise en 4 groupes en fonction de leur énergie **E** et leur nombre de configurations **N**.

On a deux types d'états ordonnés, avec une énergie $\pm 4J$, chacun d'eux possède une dégénérescence double (spin up ou down), et 12 autres états désordonnés avec une énergie nulle.

Les termes ordre et désordre sont liés avec le fait que en mettant ensemble l'un ou l'autre des deux premières configurations ordonnées on peut construire une maille à 2D Ising isotrope à l'infini, alors que ceci ne peut pas être le cas pour les configurations désordonnées.

En tenant compte de la compétition entre les états ordonnés et désordonnés, on peut voir que la transition de phase ait lieu quand la fonction de partition des états ordonnés,

$$2 \exp\left(\frac{4J}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{-4J}{kT}\right)$$

Est égale à celle de l'état désordonné, i.e, 12, quand $x^2 + x^{-2} = 6$, où $x = \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)$.

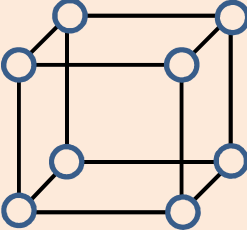
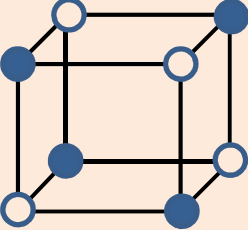
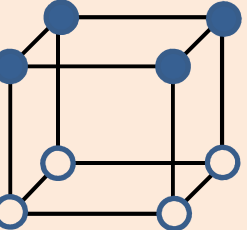
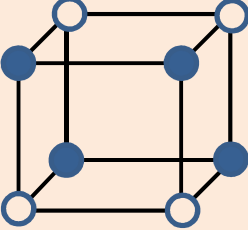
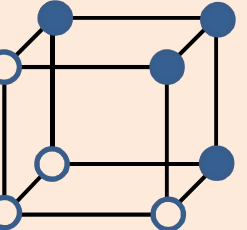
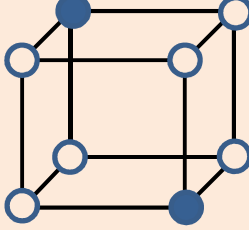
La solution de cette équation est $x = 1 + \sqrt{2}$, pour que $kT_c = \frac{2J}{\ln(1+\sqrt{2})}$, qui est exactement la solution donnée par Onsager.

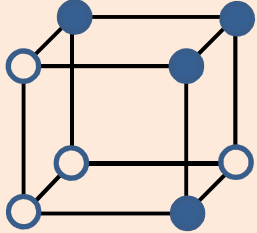
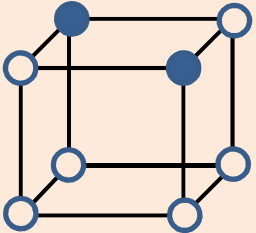
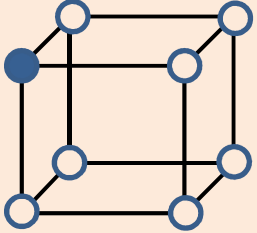
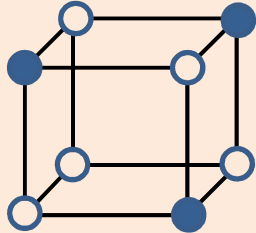
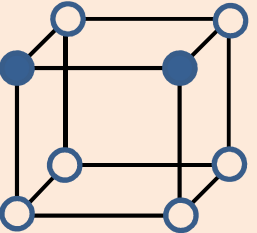
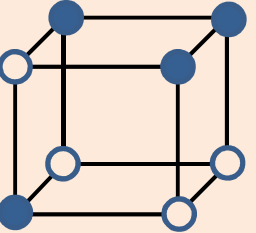
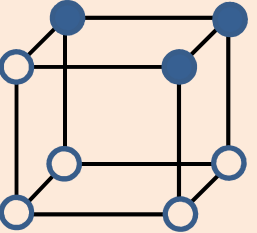
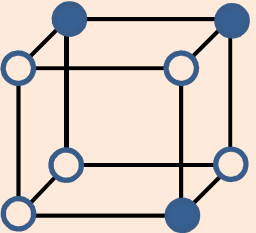
Toutefois, cette méthode présentée ne peut s'appliquer à la maille 3D Ising.

Modèle Ising à 3D

Il est intéressant d'appliquer la méthode décrite plus haut au modèle Ising pour une maille 3D, et trouver la température critique de ces mailles en considérant juste une seule maille.

Considérons une maille cubique contenant sur chaque sommet un site qui possède donc $2^8 = 256$ configurations d'avoir des spins up ou down.

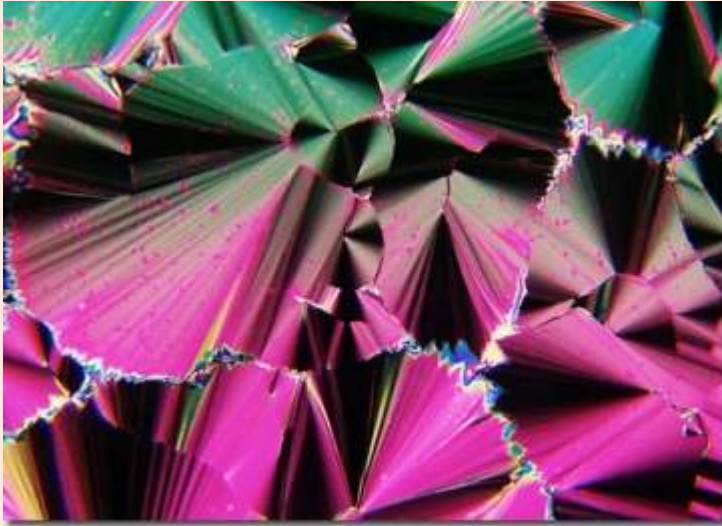
	Configuration	N	E		Configuration	N	E
a		2	-12J	b		2	12J
c		6	-4J	d		6	4J
e		8	0	f		8	0

	Configuration	N	E		Configuration	N	E
g		24	0	h		24	0
i		16	-6J	j		16	6J
k		24	-4J	l		24	4J
m		48	-2J	n		48	2J

V. La transition isotrope-nématique

LES CRISTAUX LIQUIDES

<http://departements.imtatlantique.fr/data/optique/images/cristauxliquides.jpg>



La technologie cristal liquide a connu un succès considérable au cours des années 70, dans le domaine de l'affichage, puis dans les années 90, dans celui des écrans plats (~100% des écrans de PC sont à cristal liquide). Cette technologie a largement pénétré de nos jours de nombreux autres secteurs industriels et de la vie courante, notamment celui très High-Tech des télécommunications, avec la réalisation de filtres accordables, de commutateurs et de composants permettant de contrôler la polarisation de la lumière.

V. La transition isotrope-nématique

LES CRISTAUX LIQUIDES

Un cristal fond lorsque l'énergie thermique qui tend à créer le désordre, devient supérieure à l'énergie d'interaction intermoléculaire qui stabilise la structure périodique du cristal, en assurant sa cohésion. La structure est alors brisée et l'ordre de positionnement moléculaire est détruit. Les molécules sont alors libres de se déplacer d'une manière aléatoire. En revanche, si les molécules ont une forme du type bâtonnet, on peut observer un processus différent. À une certaine température (température de fusion du cristal), l'énergie thermique peut être suffisante pour détruire l'ordre de positionnement, mais encore insuffisante pour s'opposer aux forces intermoléculaires responsables de l'ordre d'orientation. On obtient alors une phase mésomorphe : les molécules peuvent conserver une orientation privilégiée au sein du liquide. Enfin, à une température plus élevée (température de fusion de la phase mésomorphe), cette phase liquide ordonnée donnera naissance à la phase isotrope du liquide normal, lorsque l'énergie thermique sera suffisante pour supplanter la contribution de l'énergie potentielle qui favorise l'alignement des molécules.

Dans les cristaux formés de molécules de forme quasi sphérique, chaque molécule occupe une place bien définie dans le réseau ; les centres de gravité des molécules sont situés sur un réseau périodique tridimensionnel : les molécules ont un ordre de positionnement. Dans un cristal, des molécules ayant une forme de bâtonnet auraient aussi un ordre de positionnement, mais, en plus, elles auraient en tout point la même direction ; il y aurait donc en plus un ordre d'orientation. C'est la rupture de l'ordre de positionnement qui provoque l'apparition d'une phase cristal liquide.

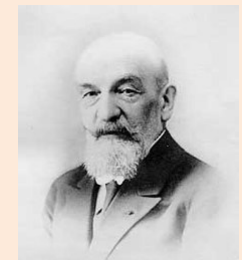
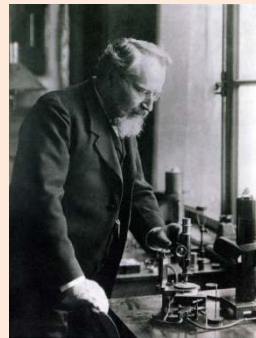
Les phases mésomorphes, appelées communément cristaux liquides, sont donc des phases intermédiaires entre la phase liquide et la phase solide.

Le physicien allemand Lehmann, qui travaillait sur la fusion, identifia, en 1888, l'état cristal liquide. Reinitzer avait commencé à caractériser ce produit en étudiant son point de fusion et il avait noté un phénomène inhabituel : ce composé semblait avoir deux points de fusion. En chauffant, le cristal fondait à 145,5 °C pour former un liquide trouble ; mais il fallait atteindre 178,4 °C pour que le liquide se clarifie subitement.

Lors du refroidissement, les phénomènes inverses se produisaient. Alors que les cristaux qui ont une structure tridimensionnelle, bien définie à l'échelle atomique, sont souvent biréfringents, en revanche les liquides, dont les molécules sont distribuées aléatoirement, sont caractérisés par un indice de réfraction unique. Lehmann et Reinitzer, surpris d'observer, de la biréfringence dans la phase liquide intermédiaire du benzoate de cholesteryl, décidèrent d'appeler cette phase, cristal liquide. Cette dénomination fut reprise, ultérieurement, par G. Friedel.

Suivant la géométrie moléculaire, le système, initialement à l'état de cristal, peut passer par une ou plusieurs phases mésomorphes avant de se transformer en liquide isotrope. Les transitions peuvent s'effectuer, soit en faisant varier la température (mésomorphisme thermotropique), soit sous l'influence d'un solvant (mésomorphisme lyotropique). Nous ne nous intéresserons qu'aux cristaux liquides thermotropiques.

C'est Vorländer qui montra que les matériaux présentant une phase cristal liquide sont constitués de molécules ayant la forme de bâtonnets, alors que les molécules de forme ou de configuration plutôt sphérique ne donnent pas ce type de phase.

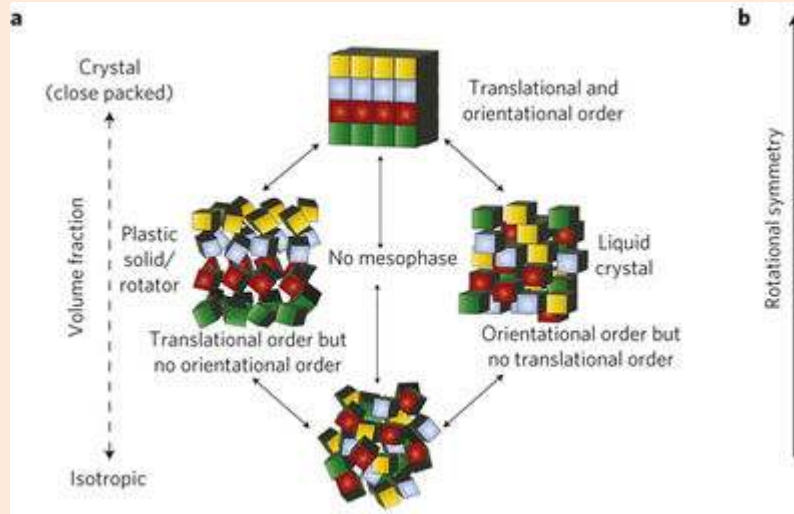


Définition de l'ordre dans l'état cristal liquide

• Ordre de positionnement

L'ordre de positionnement peut être caractérisé par la fonction de corrélation de densité de particules, définie par :

Mesopase behaviour of polyhedral particles. U. Agrawal & F. A. Escobedo. Nat. Mater. 10, 230-235 (2011).



• Ordre d'orientation

Pour des molécules en forme de bâtonnet la direction d'orientation d'une molécule, \mathbf{a} , est celle de l'axe du bâtonnet qui la schématise. Si celles-ci ont un axe d'orientation préférentiel $\pm \mathbf{n}$, la fonction de distribution d'orientation peut être définie par $f(\theta, \varphi)$ où θ et φ sont les angles d'Euler dans le référentiel $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ où l'axe \mathbf{z} est parallèle à \mathbf{n} .

L'axe \mathbf{a} d'une molécule est alors défini par ;

Deux types d'ordre doivent être considérés : un ordre de positionnement et un ordre d'orientation.

$$F(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle$$

où $\rho(\mathbf{x})$ est la densité locale de particule, $\langle \rangle$ représentant une moyenne d'ensemble. Dans une phase homogène, quelle qu'elle soit, $\langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle$ ne dépend que de $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$.

Dans un cristal, $\langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle$ est une fonction périodique de $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ les périodes étant les vecteurs de base, $\{\mathbf{a}_i\}$ du réseau.

Dans un liquide isotrope, en revanche, $\langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle$ ne dépend que de $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ et atteint une valeur constante, égale à $\langle \rho \rangle^2$ dès que $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ devient supérieur à quelques distances intermoléculaires. La taille du domaine des valeurs de $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ sur lequel $\langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle - \langle \rho \rangle^2 \neq 0$ définit la longueur de corrélation ξ . Dans un liquide normal, ξ , est indépendant de la direction considérée, le système étant isotrope. Dans une phase mésomorphe nous verrons que d'autres situations peuvent se rencontrer.

$$a_x = \sin\theta \cos\varphi$$

$$a_y = \sin\theta \sin\varphi$$

et

$$a_z = \cos\theta$$

$f(\theta, \varphi) d\Omega$ est alors la probabilité de trouver des molécules avec une orientation \mathbf{a} dans un angle solide élémentaire $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, au voisinage de la direction (θ, φ) .

Compte tenu de la symétrie cylindrique, $f(\theta, \varphi)$ doit être indépendant de φ , de sorte que $f(\theta, \varphi) = f(\theta)$. Par ailleurs, l'équivalence entre \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ implique que $f(\theta) = f(\pi - \theta)$.

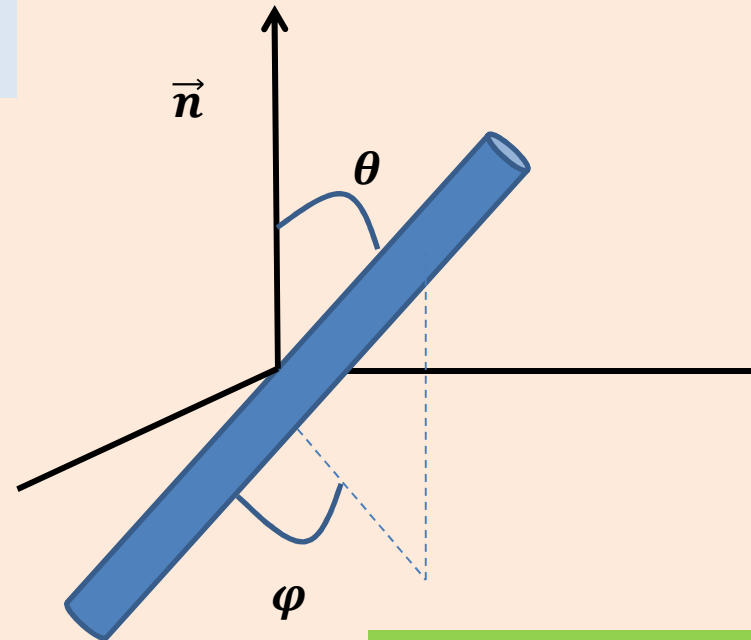
Si les axes moléculaires sont distribués au hasard (orientation isotrope), $f(\theta) = \frac{1}{4\pi}$.

On peut caractériser le degré d'orientation par le paramètre $\langle \mathbf{s} \rangle$ défini par l'expression suivante :

$$\langle \mathbf{s} \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$$

où $\langle \rangle$ représente une moyenne d'ensemble sur toutes les molécules et θ l'angle de déviation de l'axe principal de la molécule considérée, par rapport à \mathbf{n} , axe d'orientation préférentielle des molécules environnantes. Il s'en suit que :

$$\langle \mathbf{s} \rangle = \frac{1}{2} \int (3\cos^2\theta - 1) f(\theta) d\theta$$



Orientation d'une molécule.

Notons que dans un système où il n'y a pas d'orientation préférentielle (orientation isotrope), $\langle \mathbf{s} \rangle = \mathbf{0}$. Alors que si les molécules sont toutes orientées suivant \mathbf{n} (alignement parfait), $\langle \mathbf{s} \rangle = \mathbf{1}$.

Classement des phases mésomorphes

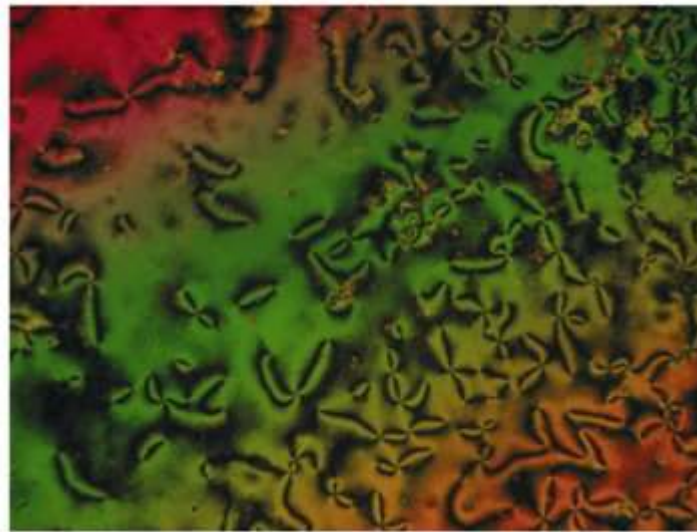
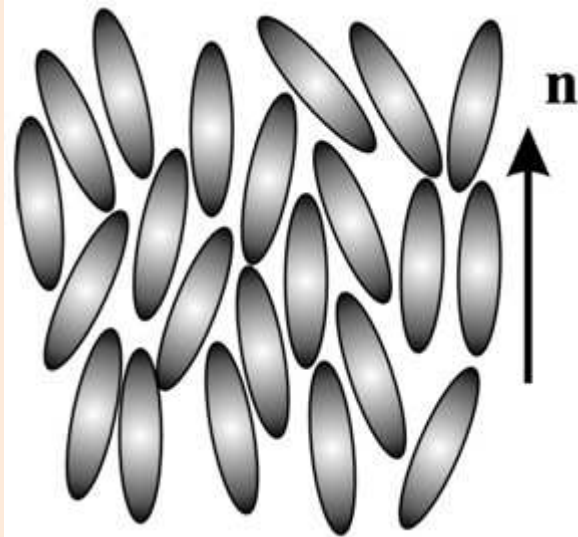
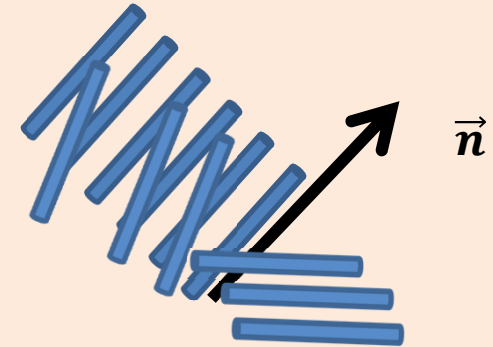
1) Molécules allongées et rigides

On distingue trois grandes classes : les nématiques, les cholestériques, et les smectiques.

a) Les **phases nématiques** sont constituées de molécules du type bâtonnet, qui sont identiques à leur image dans un miroir (molécules achirales) ;

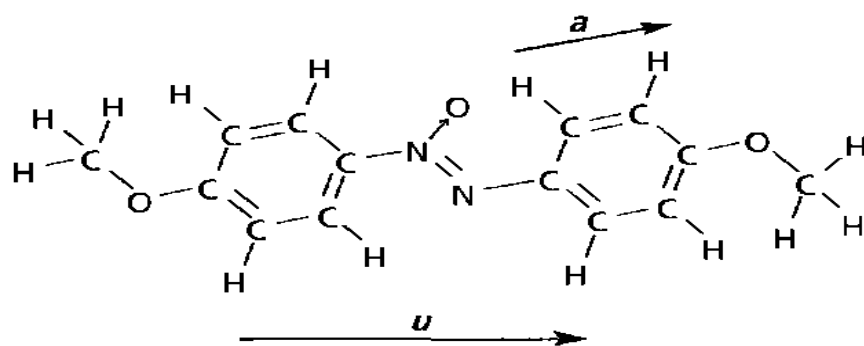
Les phases cristal liquide obtenues dépendent évidemment du motif moléculaire. On distingue en général les phases dont les molécules ont des **formes allongées** d'une part, et celles obtenues avec des **molécules discoïdes** d'autre part.

Dans chaque monodomaine, les molécules sont orientées suivant une direction privilégiée \vec{n} , mais l'ordre de positionnement des molécules est proche de celui existant dans un liquide normal.

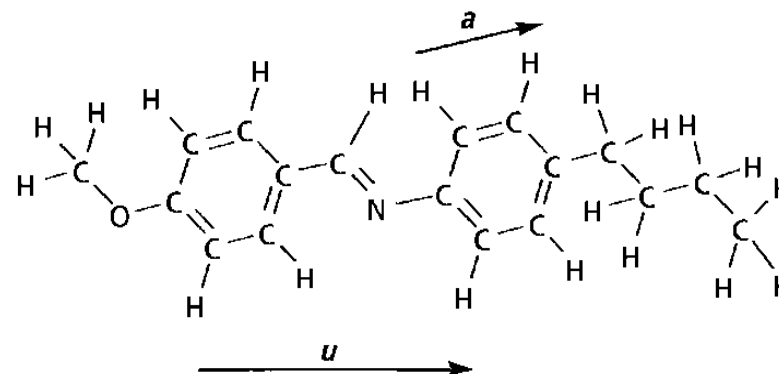


La phase nématique: la figure de gauche illustre l'orientation des molécules, et la micrographie optique de droite montre une texture qu'on appelle Schlieren.

Par exemple, les nématiques présentent une biréfringence, car pour la lumière polarisée, l'indice de réfraction dans une direction le long du grand axe des molécules (indice de réfraction ordinaire) est différent de l'indice de réfraction dans la direction orthogonale sur la largeur des molécules. De plus, les molécules peuvent subir une réorientation (commutation électro-optique) due à une anisotropie dans la distribution de la charge électrique à travers la molécule (i.e: l'anisotropie dans les permittivités diélectriques).



4,4'-diméthoxyazoxybenzène (para-azoxyanisole, PAA)
 $T_{KN} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{NI} = 135,5\text{ }^{\circ}\text{C}$



N-(4-méthoxybenzylidène)-4'-butylaniline (MBBA)
 $T_{KN} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{NI} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$

T_{KN} est la température de transition solide-nématique. T_{NI} est la température de transition nématique-liquide isotrope. On distingue deux types de groupes de protons dans ces molécules : - les protons du type I, liés à la partie rigide de la molécule (couples de protons liés aux cycles), - les protons du type II appartenant aux groupes méthyle dont les mouvements de réorientation sont quasiment libres.

En absence de contrainte, le nématique devrait être monodomaine avec un vecteur directeur \mathbf{n} constant et arbitraire. Mais, en pratique, une phase nématique est constituée de domaines, chacun d'eux étant caractérisé par un vecteur directeur \mathbf{n} , imposé par les contraintes extérieures (effets des parois ou des interfaces).

Le degré d'alignement des molécules suivant \mathbf{n} est caractérisé par le paramètre d'ordre d'alignement $\langle \mathbf{s} \rangle = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\theta$. Les états du directeur \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ sont indiscernables. Si les molécules portent un moment dipolaire permanent, il y aura autant de moments dipolaires orientés dans une direction que dans la direction opposée, de sorte que le milieu n'est pas ferroélectrique. L'ordre de positionnement des molécules est proche de celui d'un liquide isotrope ; il est donc caractérisé par une corrélation de densité, à très courte portée. Toutefois, on peut constater par analyse de la diffraction de rayon X aux petits angles que la longueur de corrélation $\xi_{//}$, suivant l'axe d'orientation \mathbf{n} , est sensiblement différente de la longueur de corrélation ξ_{\perp} suivant une direction perpendiculaire à \mathbf{n} .

Dans chaque domaine, l'alignement moléculaire est mis en évidence dans toutes les propriétés tensorielles macroscopiques : indice, perméabilité, susceptibilité magnétique. Du point de vue optique, un domaine nématique est un milieu uni-axial avec l'axe optique suivant \mathbf{n} . La différence entre les indices de réfraction mesurés avec des polarisations parallèle et perpendiculaire à \mathbf{n} est importante ($n_{//} - n_{\perp} = 0,2$ pour certaines types de molécules comme PPA). Dans tous les cas rencontrés, les domaines des cristaux liquides nématiques semblent avoir une symétrie de rotation d'axe \mathbf{n} .

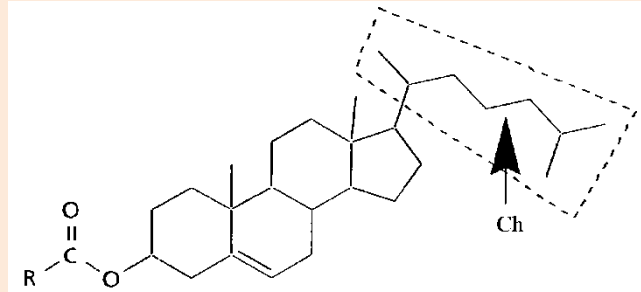
Les nématiques coulent comme des liquides, la viscosité sous cisaillement ne dépasse guère **10** fois la viscosité de l'eau. c'est ainsi que pour le para-azoxyanisole (PAA), la viscosité est de 10^{-2} décapoise, (10^{-3} décapoise pour l'eau).

b) Les **phases cholestériques** sont constituées de molécules du type bâtonnet, qui ne sont pas identiques à leur image dans un miroir (molécules chirales) ; la désignation « cholestérique » est due au fait que les premières mises en évidence d'une telle phase ont été faites sur les dérivées du cholestérol (Fig. a) ; des cristaux liquides cholestériques non dérivés du cholestérol ont par la suite été mis en évidence, par exemple, le act-amyl p-(4-cyanobenzylidèneamino)-cinnamate (Fig. b).

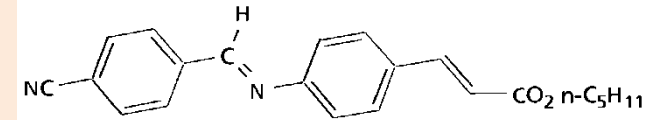
Deux exemples de molécules présentant une phase cholestérique.

a) Esters de cholestérol donnant naissance à une phase cholestérique où Ch représente une chaîne d'hydrocarbure saturée ; le nonanoate de cholesteryl, obtenu pour $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ et $\text{Ch} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, présente une phase cholestérique entre $78,5^\circ\text{C}$ et 91°C ;

b) act-amyl p-(4-cyanobenzylidèneamino)-cinnamate, formant une phase cholestérique entre 95°C et 105°C .

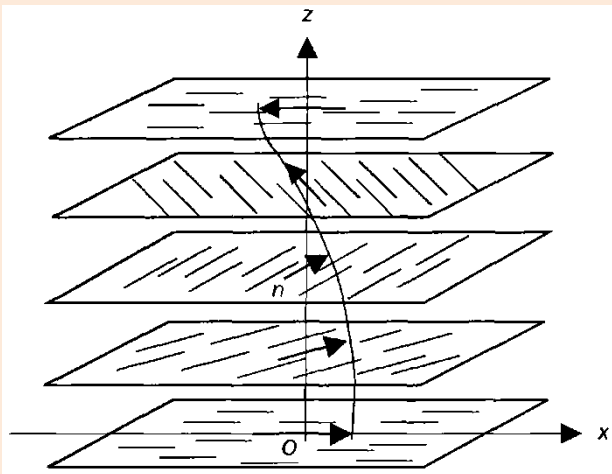


a)



b)

Dans un monodomaine d'une telle phase, l'axe d'orientation des molécules n'est pas constant ; il évolue de manière hélicoïdale dans le matériau (Fig.), de sorte que, si nous notons Oz , l'axe de l'hélice, \mathbf{n} est défini dans un référentiel $Oxyz$ par :



Arrangement des molécules dans une phase cholestérique. Le vecteur directeur \mathbf{n} décrit une hélice d'axe Oz .

$$n_x = \cos(q_0 z + \varphi)$$

$$n_y = \sin(q_0 z + \varphi)$$

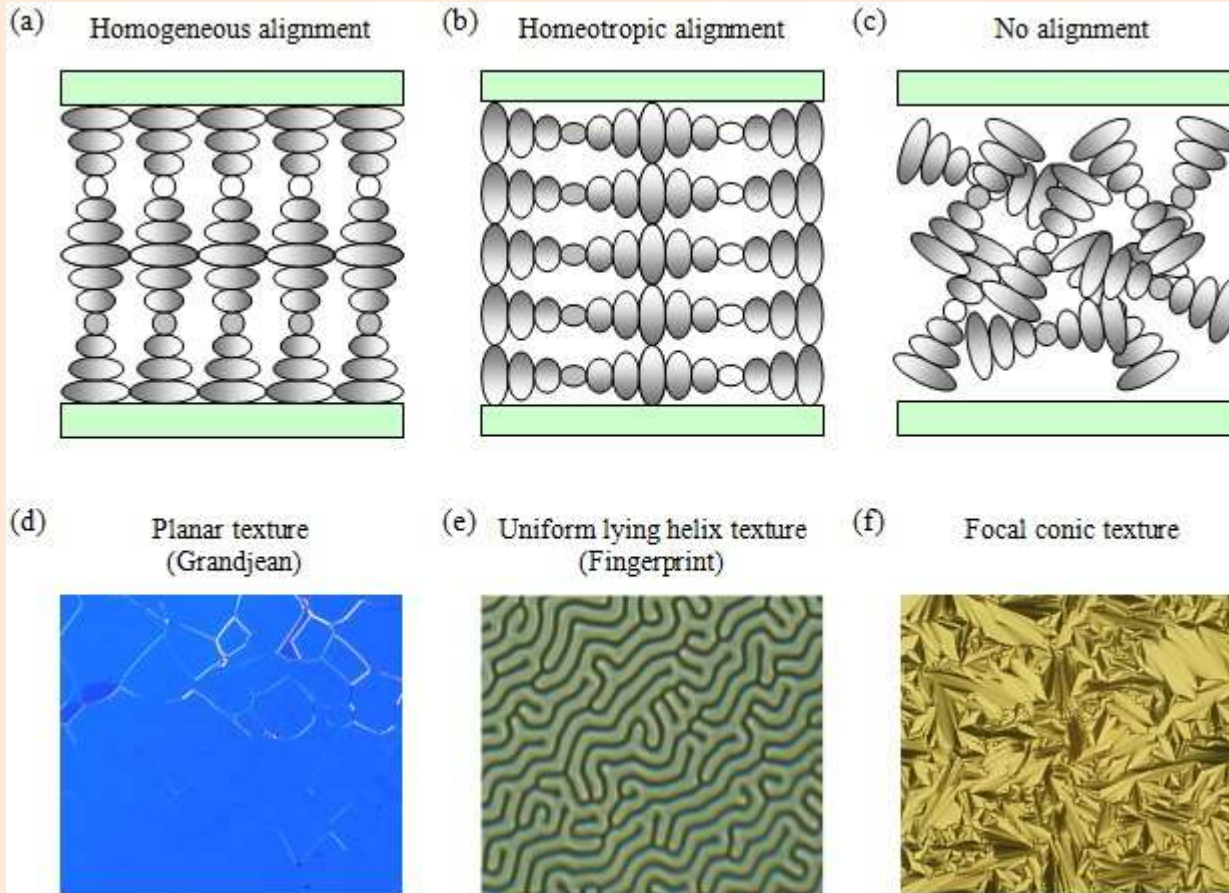
$$n_z = 0$$

Notons qu'à la fois, l'axe de l'hélice, Oz , et l'angle φ sont arbitraires ; en pratique ils sont imposés par les contraintes extérieures (effets des parois ou des interfaces).

La structure est donc périodique le long de Oz , mais, comme dans un nématique, les états n et $-n$ sont équivalents. De ce fait, Λ , la période spatiale de la structure hélicoïdale, est égale à la moitié du pas de l'hélice :

$$\Lambda = \frac{\pi}{q_0}$$

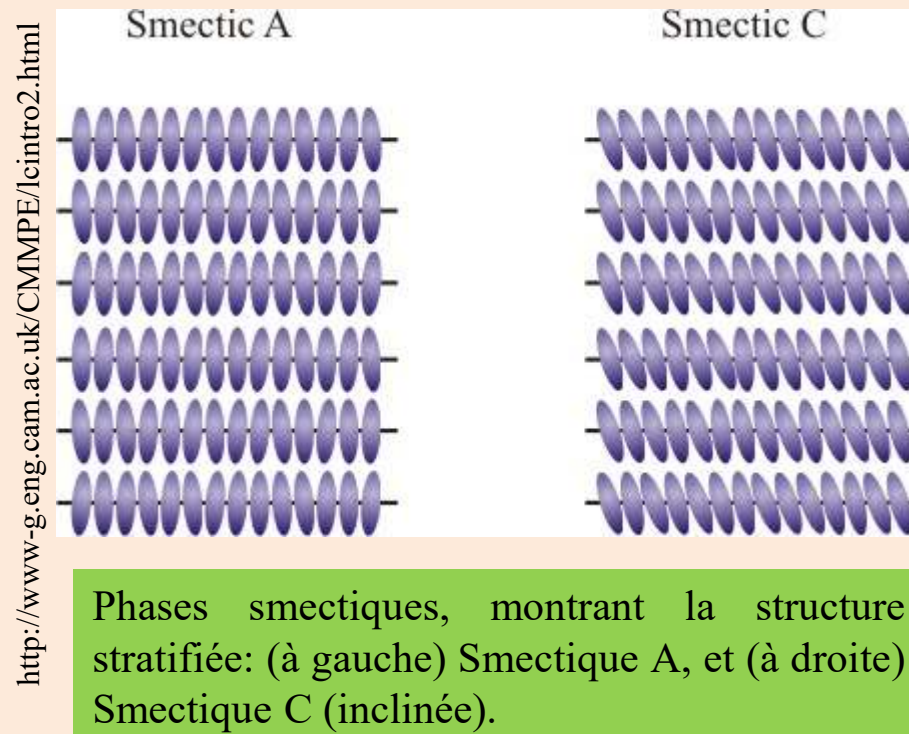
<http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/1cintro2.html>

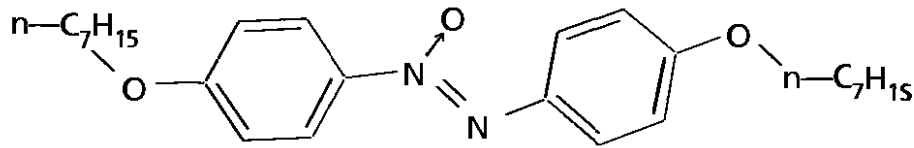


Les valeurs typiques de Λ sont très supérieures à la taille des molécules ; elle est de l'ordre de **3000 Å**. Par contre Λ est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde optiques, de sorte qu'il est possible de faire interagir ce milieu uniaxial avec un faisceau lumineux et obtenir en étudiant la diffusion de Bragg la valeur de Λ . q_0 peut être positif ou négatif (hélice droite ou hélice gauche) ; sa valeur dépend de la température.

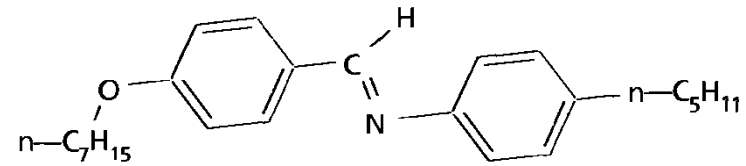
Illustrations de la phase nématique chirale (en haut) et de leurs textures correspondantes (en bas) vues en microscopie polarisante. L'hélice debout se produit avec un alignement de surface homogène (plan) (a), ce qui donne la texture grandjean (d). Une hélice couchée (b) se forme avec un alignement homéotrope, résultant en la texture 'empreinte digitale' (e). En l'absence de couches de surface d'alignement (c), une texture conique focale est observée (f).

c) Les **smectiques** regroupent une vaste famille de mésophases (phase propre aux cristaux liquides) ayant des structures en couches. Les molécules qui les composent ont là encore une structure en forme de bâtonnet ; elles possèdent un axe d'orientation préférentiel. L'épaisseur des couches est bien définie et mesurable par diffraction des rayons X ; elle est approximativement égale, soit à une, soit à deux fois la longueur des molécules. Il a déjà été mis en évidence un nombre impressionnant de structures smectiques différentes et il est d'ailleurs vraisemblable qu'à ce jour nous ne connaissons qu'une partie des groupes de cette famille. Nous ne considérerons ici que deux types de smectiques : les smectiques A et les smectiques C, mais bien d'autres catégories intéressantes ont été répertoriées (smectiques B, F, I, H, ...). La Figure 8.5 présente deux types de molécule donnant des phases smectiques.





4,4'-diheptoxyazoxybenzène (HOAB)
 $T_{KSC} = 74,5 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{SCN} = 95,5 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{NI} = 124 \text{ } ^\circ\text{C}$



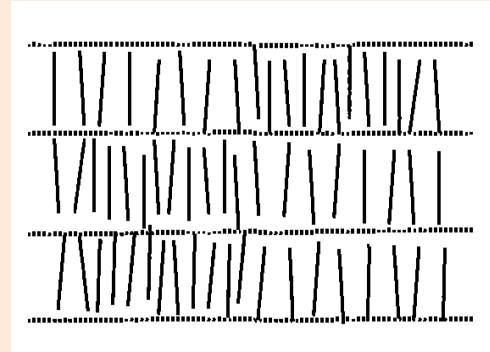
N-(4-heptoxybenzylidène)-4'-butylaniline (HBBA)
 $T_{KSG} = 23 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{SGSB} = 58 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{SBSC} = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{SCSA} = 68 \text{ } ^\circ\text{C}$;
 $T_{SAN} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{NI} = 83 \text{ } ^\circ\text{C}$

Deux exemples de molécules donnant des phases smectiques.

T_{KSC} est la température de transition « solide-smectique G », T_{SGSB} la température de transition « smectique G-smectique B », T_{SBSC} la température de transition « smectique B-smectique C », T_{SCSA} la température de transition « smectique C-smectique A », et, T_{SAN} la température de transition « smectique A-liquide isotrope ».

L'arrangement moléculaire dans un smectique *A* est représenté sur la figure. Sa structure se caractérise de la manière suivante :

- Les molécules sont disposées en couches successives de même épaisseur. Leurs centres de gravité ne présentent aucun ordre à grande distance de sorte que chaque couche peut être considérée comme un liquide à deux dimensions.
- L'épaisseur de chaque couche est, suivant le type de molécule, voisine d'une ou deux fois la longueur d'une molécule.
- Dans chaque couche, les molécules ont une orientation préférentielle \mathbf{n} , perpendiculaire au plan de la couche.

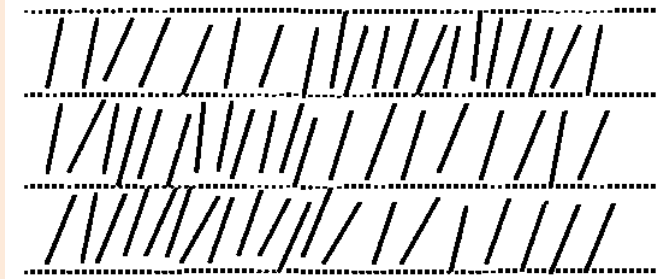


Arrangements moléculaires dans les phases smectiques. Les molécules sont disposées en couches de même épaisseur. Dans les phases smectiques *A*, l'axe d'orientation préférentielle des molécules est perpendiculaire aux couches.

Le système est uniaxial, l'axe étant Oz , perpendiculaire au plan des couches avec les directions Oz et $-Oz$ équivalentes comme dans le cas d'un nématique. En principe aucune polarisation électrique permanente ne devrait être observable.

L'arrangement moléculaire dans un smectique C est représenté sur la figure. Il possède les deux caractéristiques suivantes :

- Comme dans le cas des smectiques A , les molécules sont disposées en couches successives de même épaisseur, et les centres de gravité des molécules ne présentent aucun ordre à grande distance, de sorte que chaque couche peut être considérée comme un liquide à deux dimensions.
- Dans chaque couche, les molécules ont la même orientation préférentielle n , qui, cette fois, fait un angle θ avec la perpendiculaire au plan de la couche ; il s'en suit que le milieu est biaxial et correspond à une symétrie monoclinique (groupe de symétrie d'orientation C_{2h}).



Arrangements moléculaires dans les phases smectiques.

Les molécules sont disposées en couches de même épaisseur. Dans les phases smectiques C , l'axe d'orientation préférentielle est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches.

Considérons un référentiel orthogonal $Oxyz$, tel que Oz est perpendiculaire aux plans des couches et Oy , perpendiculaire au directeur n . Le milieu est invariant :

- par réflexion sur un miroir Ozx ;
- par rotation d'un angle π autour de l'axe Oy , et il existe un point d'inversion i . Un tel milieu ne peut être ferroélectrique compte tenu de sa symétrie

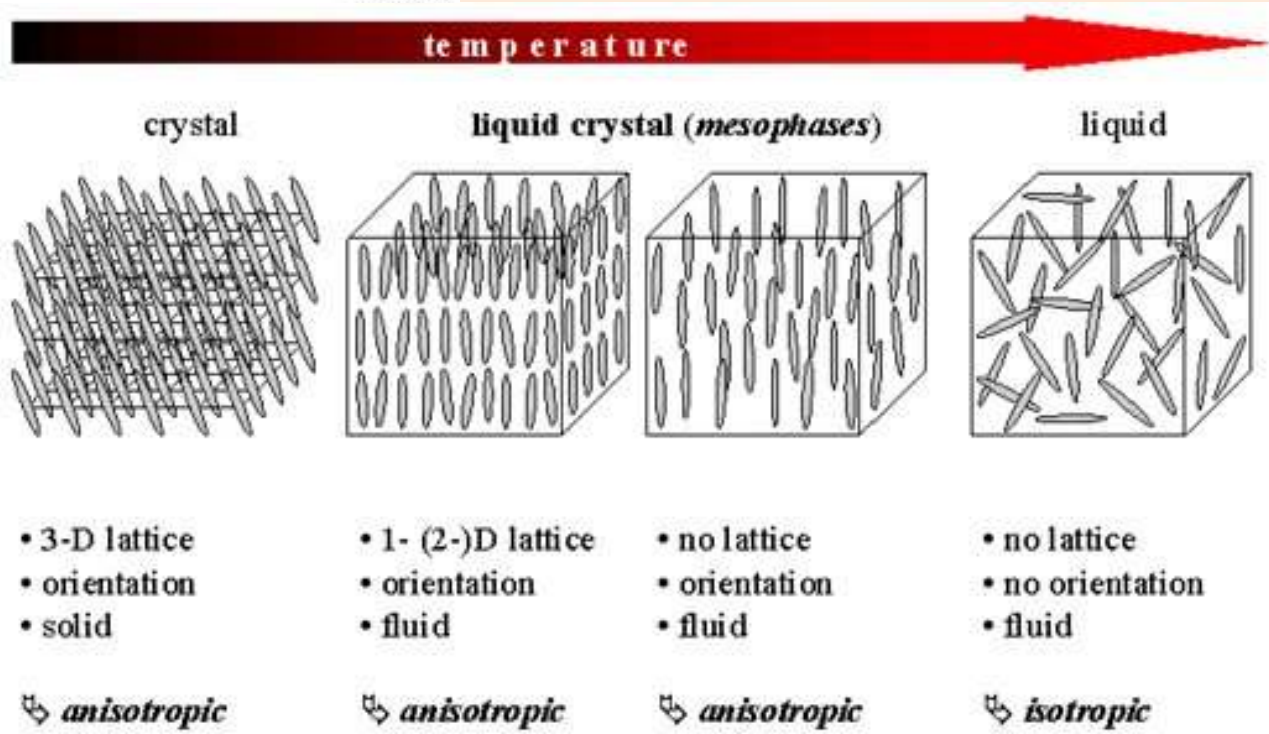
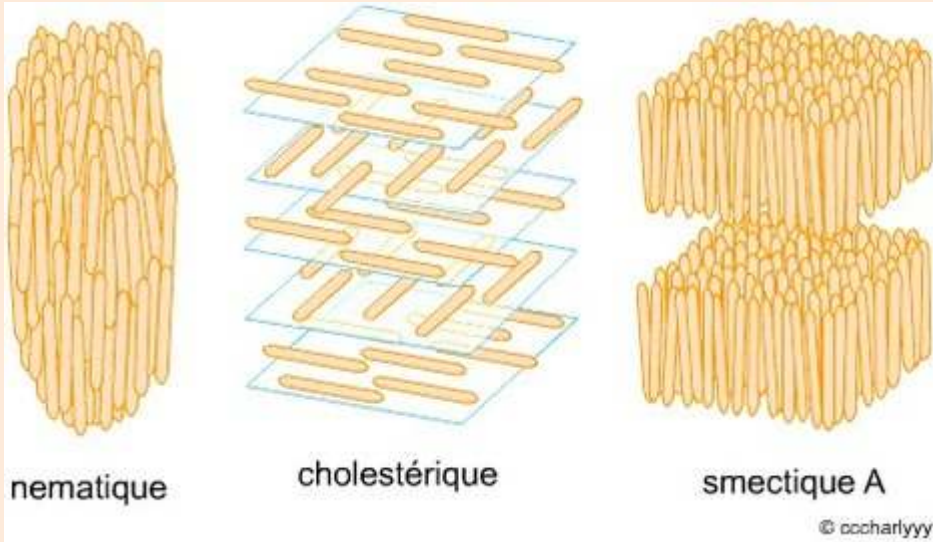
L'arrangement moléculaire qui vient d'être décrit et qui correspond à une phase smectique C , n'est obtenu que si les molécules sont inactives du point de vue optique (molécules achirales ou mélange racémique).

Cependant, au niveau de chaque couche, la symétrie C_2 s'applique (invariance par réflexion sur un miroir Ozx , et invariance par rotation d'un angle π autour de l'axe Oy) ; elle conduit à l'annulation de la polarisation électrique suivant Oz et Ox , mais ne permet pas son annulation suivant Oy ; un moment électrique est donc attendu suivant Oy , c'est-à-dire, dans une direction qui est perpendiculaire, à la normale de la couche, et à la direction d'orientation préférentielle dans la couche.

Si les molécules sont chirales ou si l'on ajoute dans une phase smectique C des molécules chirales (optiquement actives), on observe alors une distorsion de la structure.

Bien que dans chaque couche, le vecteur directeur garde toujours une direction constante, d'une couche à l'autre, il subit un petit déplacement angulaire autour de Oz , de sorte que globalement on obtient une configuration hélicoïdale, appelée C^* . Dans ce nouveau milieu, la symétrie monoclinique est évidemment perdue puisqu'il n'est plus possible de trouver une invariance par réflexion sur un miroir et qu'il n'y a plus de centre d'inversion.

Dans la phase smectique C^* , d'une couche à l'autre, le moment électrique subit le même déplacement angulaire autour de Oz que le directeur n ; on obtient ainsi une polarisation électrique hélicoïdale, l'axe de l'hélice étant perpendiculaire aux plans des couches. Dans les cristaux liquides smectiques, il y a donc une remarquable relation entre chiralité et ferroélectricité.



<http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/images/phase.jpg>

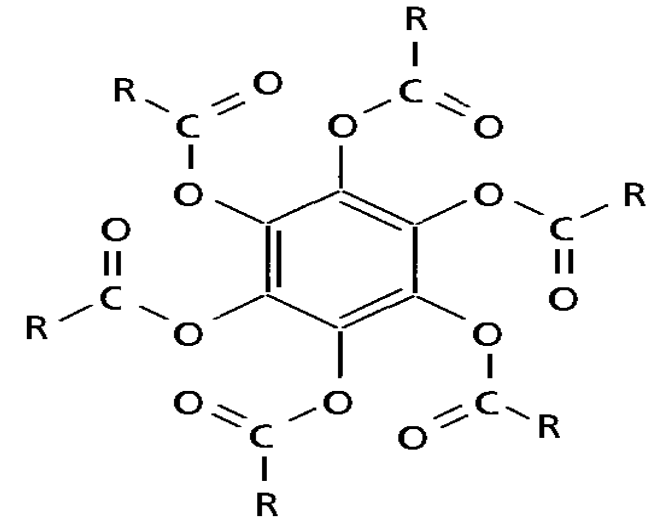
https://img.scoop.it/_Odzt6yMUZ5pRZHsEQ4vb8T172eJkfbmt4t8yenI
[mKBVvK0kTmF0xjctABnaLJlm9](http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/images/phase.jpg)

2) Molécules discotiques

Les deux classes principales sont les phases en colonnes (D) et les nématiques (N_D).

Molécules discotiques: molécules plates en forme de disque.

La synthèse d'une grande variété de molécules a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases : Dans les phases en colonnes (D), les molécules discotiques sont empilées plus ou moins régulièrement de manière à former des colonnes qui sont, soit sans corrélation de position entre elles (phase D), soit disposées suivant un réseau géométrique régulier, ce réseau pouvant être hexagonal (phase D_h), rectangulaire (phase D_r), ...etc.



$$T_{KND} = 80 \text{ } ^\circ\text{C} ; T_{NDI} = 83 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Exemple de molécule en forme de disque (molécule discotique).

T_{KND} est la température de transition « solide-nématique D » ; T_{NDI} est la température de transition « nématique D -liquide isotrope ».

Pour rendre compte du caractère plus ou moins régulier de l'empilement des molécules dans les colonnes, on notera D_{ho} (avec o comme ordre) un réseau hexagonal de colonnes où l'empilement des molécules est assez régulier, et D_{hd} (avec d comme désordre), un réseau hexagonal de colonnes où l'empilement des molécules est irrégulier (corrélation sur quelques molécules).

Notons que la distinction entre D_{ho} et D_{hd} est toujours délicate car la longueur de corrélation des positions le long des colonnes est toujours finie.

Dans les phases nématiques (N_D), les centres de gravité des molécules discotiques sont disposés aléatoirement, mais leur plan est orienté, d'une manière préférentielle, perpendiculairement à une direction privilégiée qui définit le directeur n .

La phase nématique et ses propriétés

Nous ne considérerons que les phases nématiques constituées de molécules allongées

La phase nématique a une symétrie plus faible que le liquide isotrope :

- symétrie sphérique pour la phase isotrope (liquide normal) ;
- symétrie axiale pour le liquide nématique.

La phase nématique est plus ordonnée que la phase isotrope. Cette notion d'ordre peut être précisée en définissant :

- la direction de l'orientation préférentielle de l'axe des molécules \mathbf{n} ;
- le degré d'alignement des molécules suivant \mathbf{n} , défini par le paramètre d'ordre d'alignement $\langle \mathbf{s} \rangle$.

a) Mesure du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ dans la phase nématique

L'intérêt de la définition du paramètre d'ordre qui a été choisie, est de pouvoir le relier facilement aux anisotropies des grandeurs physiques mesurables.

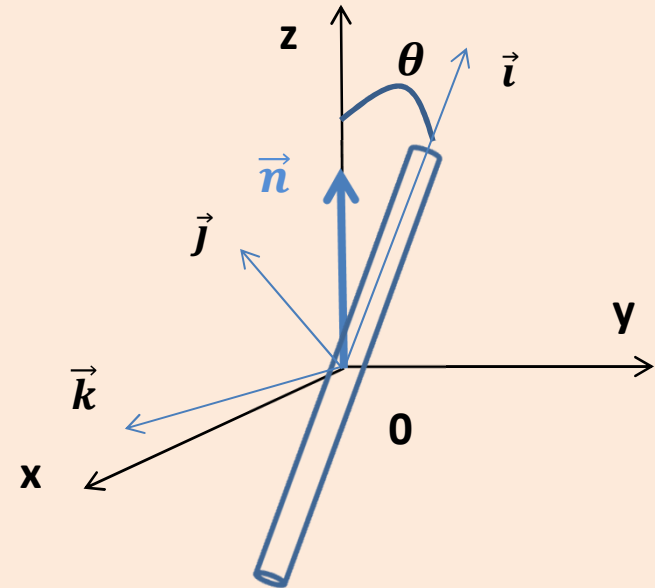
□ Anisotropie diamagnétique

Choisissons un référentiel cartésien fixe dans l'espace, $Oxyz$ avec l'axe des z parallèle à l'axe nématique, \mathbf{n} . Nous noterons n le nombre de molécules par unité de volume.

Les susceptibilités diamagnétiques principales d'une molécule, correspondant aux axes principaux de la molécule, seront notées η_1 , η_2 et η_3 avec $\eta_2 = \eta_3$ pour prendre en compte la symétrie cylindrique de chaque molécule.

Considérons l'une des molécules de la phase nématique, représentée sur la figure. Son axe de révolution \mathbf{i} fait un angle θ par rapport à l'axe Oz . Les autres axes ortho-normés de la molécule, \mathbf{j} et \mathbf{k} , seront choisis de telle sorte que \mathbf{k} soit un vecteur perpendiculaire au plan (\mathbf{i}, Oz) .

Molécule nématique dans le référentiel du laboratoire.
Le référentiel du laboratoire $Oxyz$ est choisi de telle sorte que Oz soit parallèle au directeur \mathbf{n} . Le référentiel de la molécule, $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$, est choisi de telle sorte que \mathbf{i} soit l'axe du bâtonnet et que \mathbf{k} soit perpendiculaire au plan (\mathbf{i}, \mathbf{n}) .



Si un champ magnétique H de faible amplitude est appliqué suivant l'axe d'orientation préférentielle, Oz , le moment magnétique dipolaire induit de cette molécule, μ , est :

$$\vec{\mu} = H(\eta_1 \cos\theta \vec{i} + \eta_2 \sin\theta \vec{j})$$

La composante suivant Oz de μ , notée μ_z , est égale à :

$$\mu_z = H(\eta_1 \cos^2\theta + \eta_2 \sin^2\theta) = H[(\eta_1 - \eta_2)\cos^2\theta + \eta_2]$$

Considérons maintenant l'échantillon nématique ; sa composante d'aimantation (moment magnétique par unité de volume) sera :

$$M_z = n\langle\mu_z\rangle = nH[(\eta_1 - \eta_2)\langle\cos^2\theta\rangle + \eta_2]$$

Sachant que $\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{1}{3}(2\langle s \rangle + 1)$, on obtient finalement :

$$M_z = nH \left[(\eta_1 - \eta_2) \frac{1}{3} (2\langle s \rangle + 1) + \eta_2 \right]$$

Soit

$$M_z = \chi_{mz} H$$

où

$$\chi_{mz} = n \left(\bar{\eta} + \frac{2}{3} \eta_a \langle s \rangle \right)$$

avec

$$\bar{\eta} = (\eta_1 + 2\eta_2)$$

et

$$\eta_a = \eta_1 - \eta_2$$

Si le champ magnétique H est maintenant appliqué perpendiculairement à l'axe d'orientation préférentielle, Oz , par exemple suivant Oy , le moment dipolaire induit de cette molécule, μ , est :

$$\vec{\mu} = H(\eta_1 \sin\varphi \sin\theta \vec{i} - \eta_2 \sin\varphi \cos\theta \vec{j} - \eta_2 \cos\varphi \vec{k})$$

La composante suivant Oy de μ , notée μ_y , est égale à :

$$\mu_y = H(\eta_1 \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + \eta_2 \sin^2 \varphi \cos^2 \theta + \eta_2 \cos^2 \varphi)$$

L'aimantation M_y suivant Oy sera donc :

$$M_z = nH (\eta_1 \langle \sin^2 \varphi \rangle \langle \sin^2 \theta \rangle + \eta_2 \langle \sin^2 \varphi \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle + \eta_2 \langle \cos^2 \varphi \rangle)$$

et sachant que : $\langle \sin^2 \varphi \rangle = \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2}$, on obtient :

$$M_y = nH \left[\frac{1}{3} \eta_1 + \frac{2}{3} \eta_2 - \frac{1}{3} (\eta_1 - \eta_2) \langle s \rangle \right]$$

Soit

$$M_y = \chi_{my} H$$

avec

$$\chi_{my} = n \left(\bar{\eta} - \frac{1}{3} \eta_a \langle s \rangle \right)$$

Où l'on a posé

$$\bar{\eta} = \frac{1}{3} (\eta_1 + 2\eta_2)$$

et

$$\eta_a = \eta_1 - \eta_2$$

Un résultat analogue serait évidemment obtenu pour χ_{mx} . En combinant ces résultats, on obtient :

$$\langle s \rangle = \frac{\chi_{my} - \chi_{mz}}{n(\eta_1 - \eta_2)}$$

$(\eta_1 - \eta_2)$ peut être obtenu à partir des mesures des susceptibilités du cristal solide, si sa structure est connue. Ainsi, une mesure de l'anisotropie $\chi_{my} - \chi_{mz}$ dans la phase nématique permet de calculer la valeur de $\langle s \rangle$.

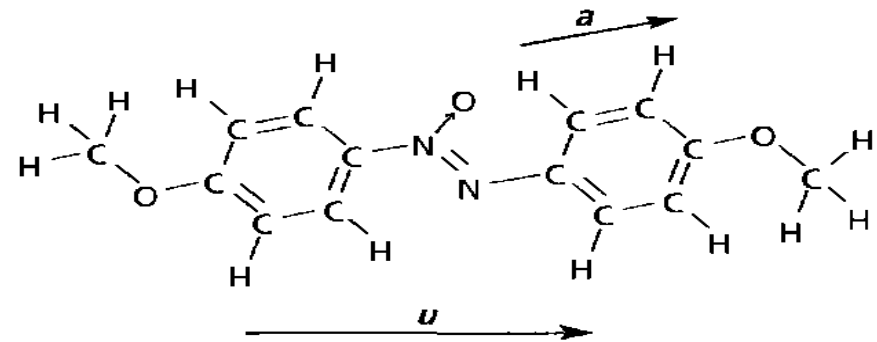
D'une manière tout à fait analogue, $\langle s \rangle$ peut être relié à l'anisotropie optique : biréfringence et dichroïsme circulaire.

□ Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ peut également être obtenu par analyse RMN des protons. À titre d'exemple, nous considérerons le cas du PAA. Dans cette molécule on doit distinguer :

- les protons du type *I*, quatre couples de protons liés à la partie rigide de la molécule (protons des cycles) ; chaque couple étant le siège d'une interaction dipolaire magnétique induite entre protons. Il est important de remarquer que les axes *a* des couples de protons en interaction sont approximativement parallèles à l'axe *u* de la partie rigide de la molécule.
- les protons du type *II*, deux trios de protons (groupes méthyle). Chaque trio est le siège d'interactions dipolaires induites modulées par le mouvement libre de réorientation de ces groupes.

Prenant en considération l'interaction dipolaire magnétique entre les spins des deux protons de la molécule, on peut montrer que le système possède plusieurs transitions nucléaires associées à des raies de résonance magnétique. Si μ_0 est la perméabilité magnétique et γ le rapport gyromagnétique des protons ($\gamma = 2,6751 \cdot 10^8 T^{-1} s^{-1}$), elles correspondent aux fréquences ω , telles que :



4,4'-diméthoxyazoxybenzène (para-azoxyanisol, PAA)
 $T_{KN} = 118^\circ C$; $T_{NI} = 135,5^\circ C$

En présence d'une induction magnétique B élevée ($> 0,1$ Tesla), l'axe n d'orientation préférentiel des molécules s'aligne suivant B , sans modification sensible du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$. Dans la suite nous noterons Oz la direction de B et de n .

$$\omega = \gamma \left[B \pm \frac{\mu_0 \hbar \gamma}{4\pi d^3} \frac{2}{3} \langle s \rangle \right]$$

où d est la distance entre les protons d'un couple.

Dans la phase isotrope ($\langle \mathbf{s} \rangle = \mathbf{0}$), une raie de résonance unique est attendue, alors que dans une phase nématique, où $\langle \mathbf{s} \rangle \neq \mathbf{0}$, un doublet sera observé, l'écart de fréquence $\Delta\omega$ entre les deux raies étant égal à :

$$\Delta\omega = 3 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma^2}{d^3} \langle \mathbf{s} \rangle$$

Le paramètre d'ordre $\langle \mathbf{s} \rangle$ peut donc être déduit directement de l'écart $\Delta\omega$.

Pour les protons de type *II*, une raie de résonance unique est attendue quel que soit l'ordre nématique : $\omega = \gamma B$.

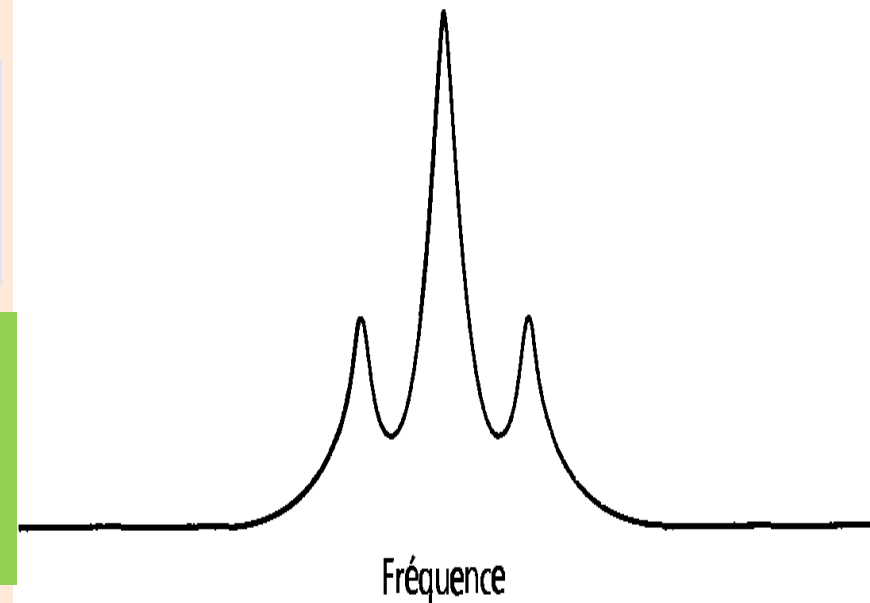
Le spectre global se compose donc d'une raie centrale à la pulsation $\omega = \gamma B$ et d'un doublet dont les pulsations sont données par $\omega = \gamma \left[B \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma^2}{d^3} \langle \mathbf{s} \rangle \right]$. L'écart de fréquence $\Delta\omega$ entre les deux composantes du doublet étant proportionnel au paramètre d'ordre :

$\langle \mathbf{s} \rangle$ est donc directement déduit de $\Delta\omega$ si l'on connaît d la distance entre les protons du type *I*.

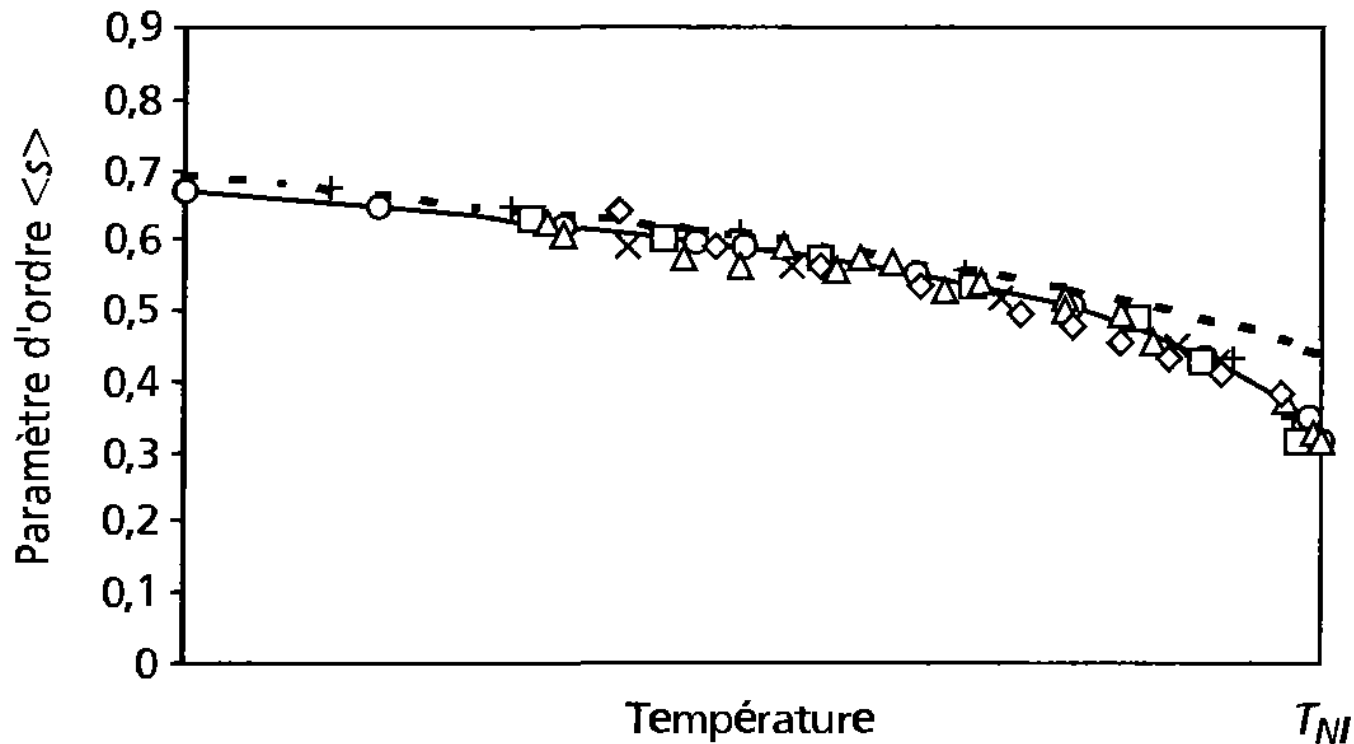
La figure présente la simulation d'un spectre RMN de protons, attendu lorsque le *PAA* est en phase nématique. L'évolution de $\langle \mathbf{s} \rangle$ en fonction de la température peut être déduite de celle de $\Delta\omega$

Raie RMN d'un nématique.

Le spectre global se compose d'une raie centrale correspondant aux protons du type *I* et d'un doublet, correspondant aux protons du type *II*, caractérisé par un écart de fréquence $\Delta\omega = 3 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar\gamma^2}{d^3} \langle \mathbf{s} \rangle$



La figure présente les mesures du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ effectuées dans le *MBBA* à l'aide de différentes techniques : **Raman**, **RMN**, **biréfringence**, **anisotropie diamagnétique**. Une très bonne cohérence des résultats est obtenue.



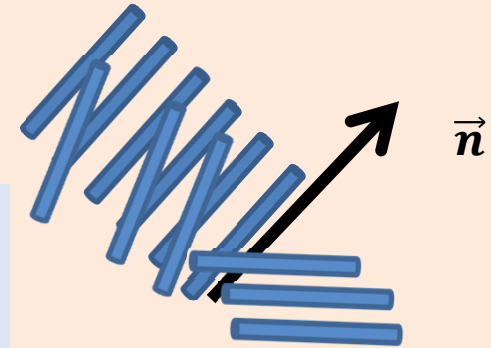
Mesures du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$, effectuées avec diverses techniques

O Raman, □ RMN, x et + biréfringence, Δ anisotropie diamagnétique). La courbe correspond à la théorie de Maier et Saupe (1958 et 1960); la courbe correspond à une amélioration de cette théorie par Humphries, James et Luckhurst(1972).

b) Modèles statistiques de l'ordre nématique - transition liquide isotrope-nématique

On s'intéresse à un modèle proposé par **Maier** et **Saupe** qui est une théorie du type champ moyen avec une interaction en s^2 .

On suppose que les molécules ont la forme de bâtonnets rigides de symétrie cylindrique. Au sein de la phase nématique caractérisée par un paramètre d'ordre $\langle s \rangle$, l'énergie d'interaction d'une molécule i avec ses proches voisines est fonction :



- de son orientation par rapport à la direction moyenne d'orientation des molécules environnantes ;
- du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ caractérisant les molécules environnantes.

Les interactions à prendre en compte sont a priori :

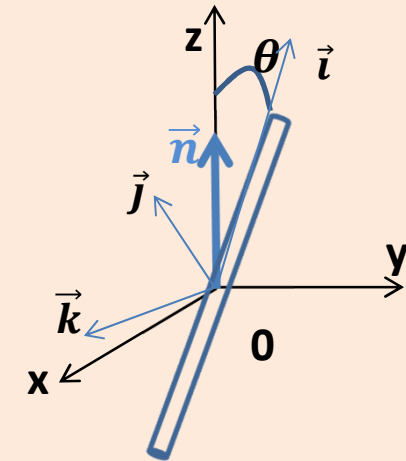
- les interactions dipolaires induites (forces attractives de van der Waals) ;
- les interactions stériques répulsives. Ces deux types d'interaction doivent évidemment tenir compte du caractère rigide et cylindrique de ces molécules.

Maier et **Saupe** ont proposé une modélisation simple des interactions intermoléculaires en supposant que l'effet conjoint des interactions répulsives (stériques) et des interactions attractives (dipolaires induites) maintient les molécules qui sont les plus proches voisines à une distance fixe, R , quelle que soit l'orientation relative des molécules, négligeant ainsi l'interdiction de certaines orientations relatives. Notons au passage que le fait de négliger la variation des répulsions stériques en fonction de l'orientation relative des molécules voisines est évidemment critiquable et doit expliquer en grande partie les limites de ce modèle.

Maier et Saupe ont montré que l'énergie des interactions dipolaires induites d'une molécule i avec ses m_i plus proches voisines s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{int,i} = -\frac{b}{R^6} - \frac{a}{R^6} \sum_{k=1}^{m_i} s_k s_i$$

avec a et $b > 0$ et $s_i = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle$. θ_i caractérise la déviation de l'orientation d'une molécule i par rapport à la direction d'orientation préférentielle dans la phase nématique. Les interactions entre les molécules plus éloignées sont négligées dans ce modèle.



En faisant l'hypothèse simplificatrice dite de « champ moyen » $\sum_{k=1}^{m_i} s_k$, la somme des s_k sur les m_i molécules entourant la molécule i , sera remplacée par $\langle \sum_{k=1}^{m_i} s_k \rangle$ où $\langle \rangle$ représente ici une moyenne d'ensemble sur toutes les molécules. En notant m , le nombre moyen des plus proches voisins,

$$\left\langle \sum_{k=1}^{m_i} s_k \right\rangle = m \langle s \rangle$$

de sorte que :

$$H_{int,i} \cong -\frac{b}{R^6} - \frac{a}{R^6} m \langle s \rangle s_i$$

le « champ moyen », conjugué de s_i , étant représenté par le terme $\frac{a}{R^6} m \langle s \rangle$. En introduisant le volume molaire, V , proportionnel à R^3 , l'énergie d'interaction prend la forme suivante :

$$H_{int,i} \cong -\frac{B}{V^2} - \frac{A}{V^2} \langle s \rangle s_i$$

La fonction de partition, $Z_{int,i}$, relative à cette interaction, s'écrit alors :

$$Z(T, \langle s \rangle)_{int,i} = \exp\left(\frac{-1}{kT} \frac{B}{V^2}\right) \int_0^\pi d\theta_i \sin\theta_i \exp\left(\frac{1}{kT} \frac{A}{V^2} \langle s \rangle s_i\right)$$

sachant que $\langle s_i \rangle$ doit satisfaire à la contrainte suivante $\langle s_i \rangle = \langle s \rangle$

En posant :

$$\alpha = \frac{1}{kT} \frac{A}{V^2} \langle s \rangle$$

cette dernière condition s'écrit :

$$\frac{\int_0^\pi d\theta_i \sin\theta_i s_i \exp(\alpha s_i)}{\int_0^\pi d\theta_i \sin\theta_i \exp(\alpha s_i)} = \alpha \frac{kTV^2}{A}$$

et en posant $u = \cos\theta_i$, et

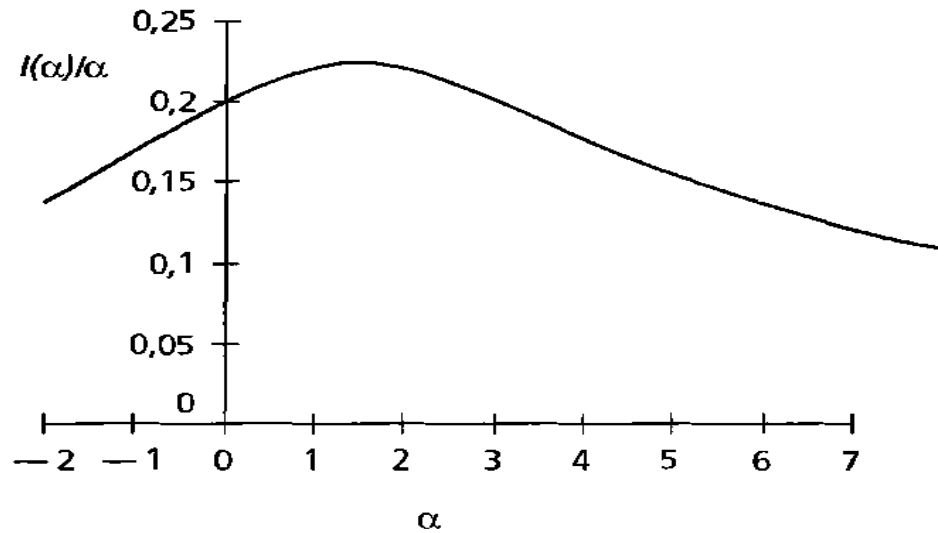
$$I(\alpha) = \frac{\int_0^1 du \frac{1}{2} (3u^2 - 1) \exp\left[\alpha \frac{1}{2} (3u^2 - 1)\right]}{\int_0^\pi du \exp\left[\alpha \frac{1}{2} (3u^2 - 1)\right]} = \alpha \frac{kTV^2}{A}$$

on a alors l'équation

$$\frac{I(\alpha)}{\alpha} = \frac{kTV^2}{A}$$

Celle-ci permet d'obtenir la fonction $\alpha(T)$ et par conséquent de relier le paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ à la température T . On constate que $\langle s \rangle = 0$ ($\alpha = 0$) est solution de cette équation quel que soit T .

Les solutions non nulles de cette équation sont les abscisses des intersections de la courbe $y = \frac{I(\alpha)}{\alpha}$ avec la droite $y = \frac{kTV^2}{A}$.



Par mole, les variations d'énergie, $\Delta \langle E \rangle$, d'entropie, ΔS , d'énergie libre, $\Delta \mathcal{F}$ et d'enthalpie libre, $\Delta \mathcal{G}$, associées au paramètre d'ordre $\langle s \rangle$, s'écrivent alors :

$$\Delta \langle E \rangle = -\frac{1}{2} N_0 \langle E \rangle = -\frac{1}{2} N_0 \frac{A}{V^2} \langle s \rangle^2$$

Évolution de $\frac{I(\alpha)}{\alpha}$ en fonction de α .

$$\Delta S = N_0 \Delta S = N_0 \left\{ -\frac{A}{TV^2} \langle s \rangle^2 + \text{Log}[Z(T, \langle s \rangle)_{int}] \right\}$$

$$Z(T, \langle s \rangle)_{int} = \frac{Z(T, \langle s \rangle)_{int}}{Z(T, \langle 0 \rangle)_{int}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta_i \sin\theta_i \exp\left(\frac{1}{kT} \frac{A}{V^2} \langle s \rangle s_j\right)$$

de sorte que :

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta \langle E \rangle - T \Delta S = N_0 \left\{ \frac{A}{2V^2} \langle s \rangle^2 - kT \text{Log}[Z(T, \langle s \rangle)_{int}] \right\} \quad \text{et :} \quad \Delta \mathcal{G} = N_0 \Delta \mu = \Delta \mathcal{F} - p \Delta \mathcal{V}$$

où $\Delta \mathcal{V}$ est la variation de volume molaire, associée au paramètre d'ordre $\langle s \rangle$.

À basse pression, on peut généralement négliger le terme en $p \Delta \mathcal{V}$, de sorte que :

$$\Delta \mu \cong \frac{A}{2V^2} \langle s \rangle^2 - kT \text{Log}[Z(T, \langle s \rangle)_{int}]$$

À la température de transition « nématique-isotrope », la coexistence des phases nématique et isotrope, implique l'égalité des potentiels chimiques des deux phases ($\Delta\mu = 0$), soit, pour $\alpha \neq 0$, en utilisant l'équation précédente et la suivante :

$$\alpha = \frac{1}{kT} \frac{A}{V^2} \langle s \rangle$$

on obtient:

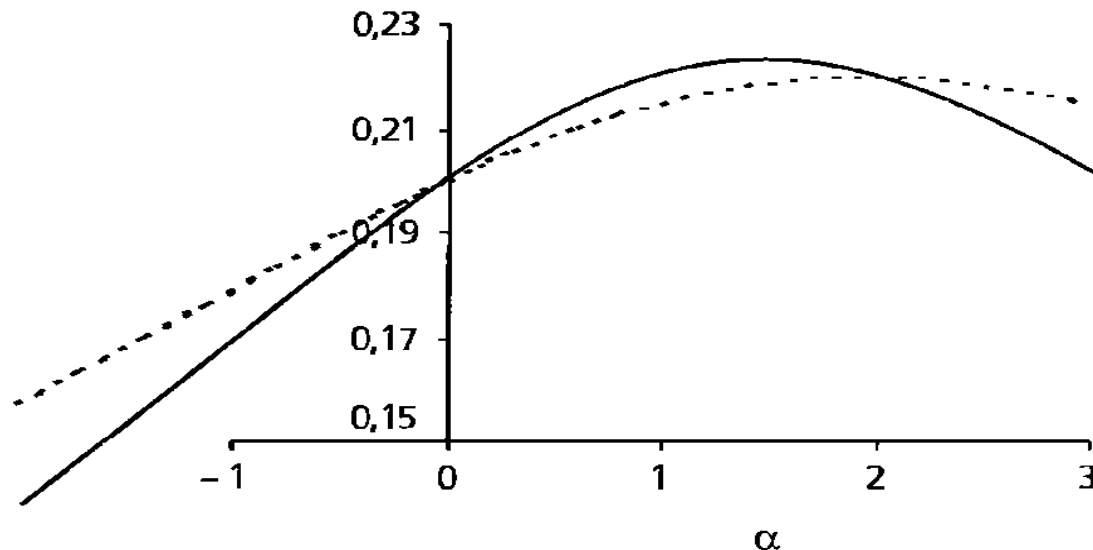
$$2 \frac{\text{Log}[Z\alpha_{int}]}{\alpha^2} = \frac{kTV^2}{A}$$

La valeur de α , solution du système d'équations précédent, doit satisfaire à l'équation suivante :

$$\frac{I(\alpha)}{\alpha} = 2 \frac{\text{Log}[Z\alpha_{int}]}{\alpha^2}$$

En tenant compte des différentes équations (obtenues précédemment, on peut déterminer la température T_{NI} et la valeur du paramètre d'ordre dans la phase nématique à la transition, $\langle s \rangle_{NI}$.

La résolution graphique de l'équation précédente est obtenue en recherchant le point d'intersection (différent de $\alpha = 0$) des courbes $y = \frac{I(\alpha)}{\alpha}$ et $y = 2 \frac{\text{Log}[Z\alpha_{int}]}{\alpha^2}$



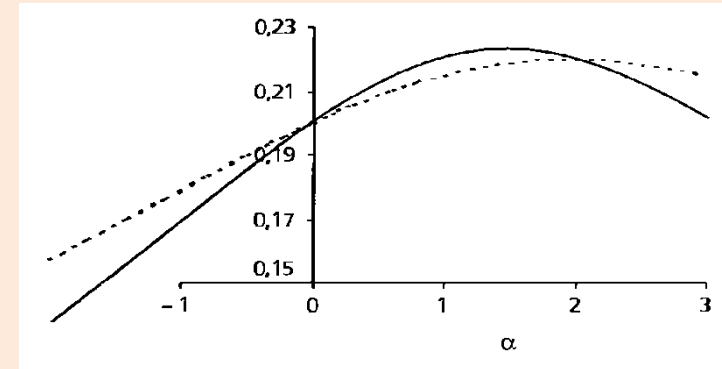
Résolution graphique de l'équation.
 Les intersections des courbes $\frac{I(\alpha)}{\alpha}$ (en trait plein) et $2 \frac{\text{Log}[Z\alpha_{int}]}{\alpha^2}$ (en trait interrompu) correspondent aux points $(\alpha = 0; \frac{I(\alpha)}{\alpha} = 0,2)$ et $(\alpha = 1,96; \frac{I(\alpha)}{\alpha} = 0,220)$.

La figure montre que la solution correspond à $\alpha = 1,96$ et $y = 0,220$, soit :

$$\frac{A}{kT_{NI}V^2} \langle s_{NI} \rangle = 1,96$$

et

$$\frac{kT_{NI}V^2}{A} = 0,220$$



où T_{NI} est la température de la transition isotrope-nématique, et, $\langle s_{NI} \rangle$, la valeur du paramètre d'ordre dans la phase nématique à la température T_{NI} . D'où :

$$\langle s_{NI} \rangle = 0,429$$

et

$$T_{NI} = 0,220 \frac{A}{kV^2}$$

à T et p constants, les limites d'existence des phases isotrope et nématique correspondent à :

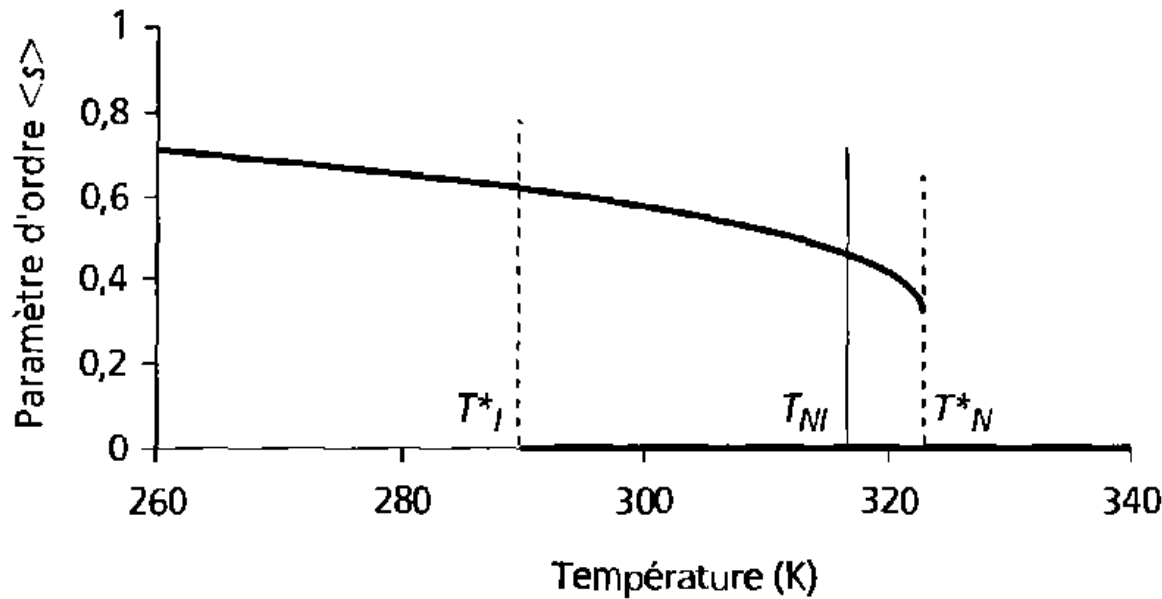
$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \langle s \rangle^2} = 0$$

\mathcal{G} est approximativement égal à \mathcal{F} , soit :

$$\mathcal{G} = N_0 \left\{ -\frac{B}{V^2} + \frac{A}{2V^2} \langle s \rangle^2 - kT \text{Log}[\mathcal{Z}(T, \langle s \rangle)_{int}] \right\}$$

de sorte qu'à T et p constants, tenant compte de $\alpha = \frac{1}{kT} \frac{A}{V^2} \langle s \rangle$, la condition $\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \langle s \rangle^2} = 0$, qui définit la limite de stabilité, s'écrit :

$$\frac{kTV^2}{A} = \frac{\partial^2 kT \text{Log}[\mathcal{Z}(\alpha)_{int}]}{\partial \alpha^2}$$



Évolution du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ avec la température.

Dans le cas où $\frac{A}{V^2} = 2 \cdot 10^{-20}$, la température de coexistence des phases isotrope et nématique est égale à $T_{NI} = 318,8 \text{ K}$, la température limite de surfusion de la phase isotrope est $T_l^* = 290 \text{ K}$, et, la température limite de surchauffe de la phase nématique est $T_N^* = 323 \text{ K}$.

La limite de stabilité de la phase nématique ($\alpha \neq 0$) est obtenue pour :

$$\alpha = \frac{A}{kTV^2} \langle s \rangle = 1,45$$

et

$$\frac{kTV^2}{A} = 0,22283$$

ce qui correspond à l'état physique suivant :

$$\langle s_N^* \rangle = 0,323$$

et

$$T_N^* = 0,2228 \frac{A}{kV^2}$$

Quant à la limite de stabilité de la phase isotrope ($\alpha = 0$), celle-ci est obtenue pour :

$$\frac{kTV^2}{A} = 0,2$$

L'état physique correspondant est défini par : $\langle s_l^* \rangle = 0$ et $T_l^* \approx 0,2 \frac{A}{kV^2}$.

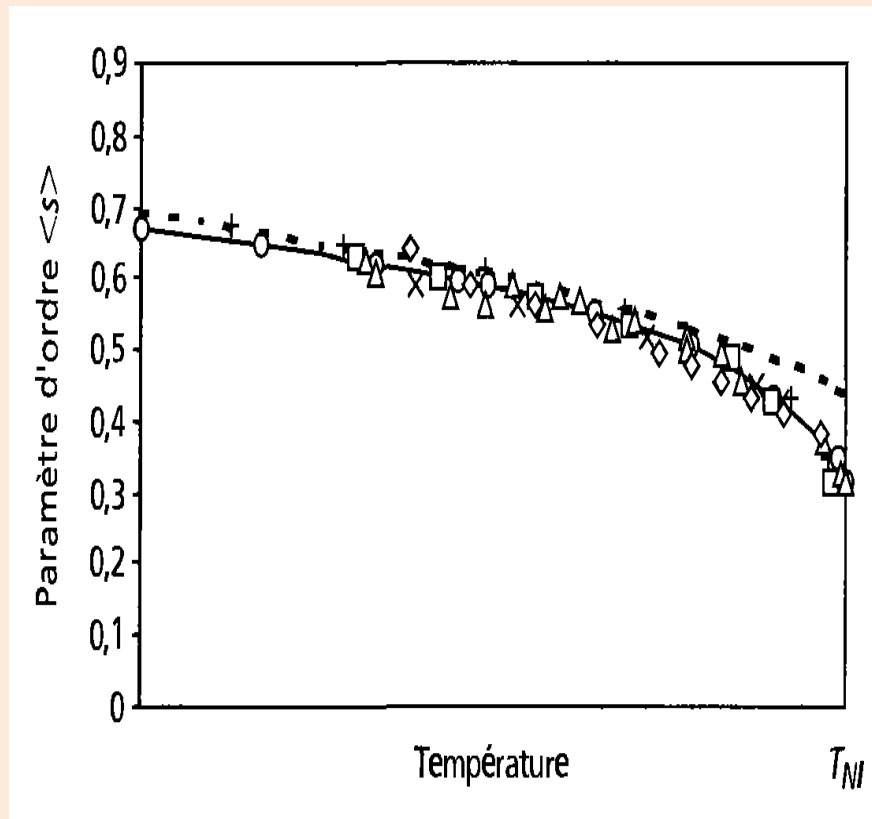
La courbe précédente représente l'évolution du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ au voisinage de la température de transition T_{NI}^* , dans le cas où $\frac{A}{V^2} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ Joule}$.

On a donc la situation suivante :

- pour $T < T_I^*$, la phase nématique est stable et la phase isotrope est instable ;
- pour $T_I^* < T < T_{NI}$, la phase nématique est stable et la phase isotrope est métastable ;
- pour $T_{NI} < T < T_N^*$, la phase isotrope est stable et la phase nématique est métastable ;
- pour $T > T_N^*$, la phase isotrope est stable et la phase nématique est instable.

Le modèle de Maier et Saupe est un modèle de champ moléculaire. On peut, en conclusion, résumer les résultats obtenus de la façon suivante :

- À la température T_{NI} , le paramètre d'ordre dans la phase nématique a une valeur indépendante du choix de $\frac{A}{\sqrt{2}}$ et de la pression appliquée : $\langle s_{NI} \rangle = 0,429$. Ce fait semble assez bien vérifié, même si les valeurs expérimentales trouvées pour $\langle s_{NI} \rangle$ sont sensiblement moins élevées : $\langle s_{NI} \rangle_{exp} \cong 0,3$. Ceci permet de comparer les résultats de cette théorie avec les résultats expérimentaux obtenus avec diverses techniques. Des améliorations substantielles de cette théorie, dues à Humphries, James et Luckhurst (1972) permettent d'obtenir un excellent accord.



- La température de transition de phase, $T_{NI} = 0,220 \frac{A}{kV^2}$, est proportionnelle à $\frac{A}{V^2}$.

Nous avons supposé $\frac{A}{V^2}$ constant, mais ce paramètre est vraisemblablement fonction de la température puisqu'il est sensé rendre compte non seulement des interactions de van der Waals, mais aussi des répulsions stériques qui dépendent de la température. Sa variation avec la température, difficile à prévoir, doit modifier de manière appréciable la variation de $\langle s \rangle$ en fonction de la température.

On peut trouver, enfin, une chaleur latente de transition telle que : $\frac{L}{T_{NI}} = 0,418R = 3,46 \text{ Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Cette valeur n'est pas en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus comme le montre le tableau ci-joint.

Nématiques	T_{NI} (K)	L (joule/mole)	L/ T_{NI}
PAA	408,6	570	1,39
CBOOA	373,13	1 100	2,95
4-4'-di-heptyloxyazoxybenzène	397,33	1 050	2,64
TBBA	509,63	750	1,47

Le modèle de Maier et Saupe repose sur des hypothèses simplificatrice : - il ne décrit les interactions intermoléculaires qu'en ne prenant que partiellement en compte la structure moléculaire ; - l'approximation de « champ moyen » conduit à négliger les fluctuations de chaque environnement moléculaire, chaque molécule étant supposée placée dans un même environnement moyen (voir équation).

$$H_{int,i} \cong -\frac{b}{R^6} - \frac{a}{R^6} m \langle s \rangle s_i$$

V.3. Modèle de Landau - de Gennes

Il est souhaitable de disposer d'une modélisation générale de la transition « nématique-liquide isotrope » permettant de mettre en évidence les corrélations de comportement des matériaux présentant une telle transition, l'idéal étant de disposer d'une théorie phénoménologique simple, capable d'expliquer l'évolution générale des propriétés physiques de ces matériaux, sans avoir à prendre en compte, ni le détail des interactions moléculaires, ni celui de la structure moléculaire.



Prix Nobel de physique 1991

Dans ce type de stratégie, un modèle simple a été proposé par **de Gennes** qui généralise la méthode proposée par Landau pour prédire l'évolution d'un paramètre d'ordre au voisinage de la température de transition de phase : c'est le modèle de **Landau-de Gennes**.

On suppose que l'énergie libre F est une fonction analytique du paramètre d'ordre.

Dans notre cas, ce paramètre d'ordre est $\langle s \rangle$ qui caractérise le degré d'alignement des molécules. F peut donc être développée en série de Taylor en fonction du paramètre d'ordre $\langle s \rangle$ au voisinage de $\langle s \rangle = 0$. En absence de champ électrique ou magnétique extérieur, ce développement s'écrit a priori :

$$F = F_0 + K(T) \langle s \rangle + \frac{1}{2} A(T) \langle s \rangle^2 + \frac{1}{3} B(T) \langle s \rangle^3 + \frac{1}{4} C(T) \langle s \rangle^4 + O(\langle s \rangle^5)$$

Mais nous n'avons aucune connaissance sur l'évolution des coefficients de ce développement, en fonction de la température ; toutefois en se référant aux théories moléculaires, on s'attend à une variation lente des coefficients.

Les états d'équilibre du système doivent satisfaire aux équations suivantes :

$$\frac{\partial F}{\partial \langle s \rangle} = 0$$

et

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \langle s \rangle^2} > 0$$

soit

$$K(T) + A(T)\langle s \rangle + B(T)\langle s \rangle^2 + C(T)\langle s \rangle^3 + O(\langle s \rangle^4) = 0$$

$$A(T) + 2B(T)\langle s \rangle + 3C(T)\langle s \rangle^2 + O(\langle s \rangle^3) > 0$$

Pour que la phase isotrope, $\langle s \rangle = 0$, soit stable pour toutes températures supérieures à T_{NI} , on doit supposer $K(T) = 0$. Par ailleurs, si l'on se limite dans l'expression de $F(\langle s \rangle)$, à un développement du quatrième ordre, les conditions d'équilibre s'écrivent :

$$\langle s \rangle [A(T) + B(T)\langle s \rangle + C(T)\langle s \rangle^2] = 0$$

$$A(T) + 2B(T)\langle s \rangle + 3C(T)\langle s \rangle^2 > 0$$

Il importe que $C(T) > 0$, pour que les valeurs d'équilibre trouvées soient stables. Nous avons éliminé le terme en $\langle s \rangle$ dans le développement de F ; avons-nous des arguments pour éliminer le terme en $\langle s \rangle^3$, comme dans le cas d'une transition « para-ferroélectrique » ou une transition « para-ferromagnétique » ?

Si $B(T)$ était nul, les conditions d'équilibre deviendraient :

$$\langle s \rangle [A(T) + C(T)\langle s \rangle^2] = 0$$

$$A(T) + 3C(T)\langle s \rangle^2 > 0$$

Les solutions seraient : $\langle s \rangle = 0$ pour $A(T) > 0$ et $\langle s \rangle^2 = \frac{A(T)}{C(T)}$ pour $A(T) < 0$. La transition pour $A(T) = 0$, serait du deuxième ordre (sans discontinuité de $\langle s \rangle$ à la température de transition) et, dans la phase ordonnée ($\langle s \rangle \neq 0$), les états $\langle s \rangle$ et $-\langle s \rangle$ seraient équiprobables ce qui est inacceptable.

En effet, la solution $\langle s \rangle > 0$, correspond à un alignement préférentiel des molécules suivant un axe, alors que celle correspondant à $\langle s \rangle < 0$, correspond à un positionnement préférentiel des molécules perpendiculairement à un axe. Les états $\langle s \rangle$ et $-\langle s \rangle$ représentent donc des arrangements moléculaires différents, qui ne sont reliés par aucune symétrie. Il n'y a donc aucune raison pour que ces deux types d'alignement aient la même énergie libre. Il est donc nécessaire que $B(T)$ soit différent de 0, et pour privilégier la stabilité de la solution $\langle s \rangle > 0$, correspondant à un alignement préférentiel des molécules suivant un axe, on doit avoir $B(T) < 0$.

On suppose que $C(T)$ et $B(T)$ ne dépendent pas de la température et on pose : $B(T) = -B_0$, $C(T) = C_0$ avec B_0 et $C_0 > 0$. De même on prendra :

$$A(T) = \alpha(T - T^*)$$

avec

$$\alpha > 0.$$

□ Pour $A(T) < 0$, soit $T - T^* < 0$, les valeurs de $\langle s \rangle$ correspondant à des états d'équilibre sont solutions des équations $\frac{\partial F}{\partial \langle s \rangle} = 0$ et $\frac{\partial^2 F}{\partial \langle s \rangle^2} > 0$, on obtient alors :

$$\langle s \rangle_1 = \frac{B_0 + \sqrt{B_0^2 - 4\alpha(T - T^*)C_0}}{2C_0}$$

et

$$\langle s \rangle_3 = \frac{B_0 - \sqrt{B_0^2 - 4\alpha(T - T^*)C_0}}{2C_0}$$

En remarquant que $F(\langle s \rangle_1) < F(\langle s \rangle_3)$, on déduit immédiatement que $\langle s \rangle_1$ correspond à un état stable et $\langle s \rangle_3$, à un état métastable.

• Pour $0 < A(T) < \frac{B_0^2}{4C_0}$, soit $0 < T - T^* < \frac{B_0^2}{4\alpha C_0}$, les états d'équilibre correspondent à :

$$\langle s \rangle_1 = \frac{B_0 + \sqrt{B_0^2 - 4\alpha(T - T^*)C_0}}{2C_0}$$

et

$$\langle s \rangle_2 = 0$$

• Pour $0 < T - T^* < \frac{B_0^2}{4\alpha C_0}$, $F(\langle s \rangle_1) < F(\langle s \rangle_2)$: $\langle s \rangle_1$ définit un état stable alors que $\langle s \rangle_2$ correspond à un état métastable.

• Pour $0 < A(T) < \frac{2B_0^2}{9\alpha C_0}$, soit $\frac{2B_0^2}{9\alpha C_0} < T - T^* < \frac{B_0^2}{4\alpha C_0}$, $\langle s \rangle_1$ correspond à un état métastable et $\langle s \rangle_2$ correspond à un état stable.

• L'égalité, $F(\langle s \rangle_1) = F(\langle s \rangle_2)$, est obtenue pour une température T_{NI} ,

température de coexistence de la phase nématique ($\langle s \rangle_1 = \frac{2B_0}{3C_0}$) avec la phase isotrope ($\langle s \rangle_2 = 0$).

$$T_{NI} = T^* + \frac{2B_0^2}{9\alpha C_0}$$