

---

# Travaux dirigés de physique statistique

---

## 1 Transition liquide isotrope - liquide nématique des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des substances existant dans des phases intermédiaires entre l'état liquide et l'état solide cristallin. Ils sont généralement composés de molécules fortement anisotropes que l'on peut visualiser comme des bâtonnets rigides (de longueur  $\simeq 20 \text{ \AA}$  et de rayon  $\simeq 5 \text{ \AA}$ ). Ces bâtonnets n'ont pas de sens physiquement discernable, seule leur direction peut-être utilisée comme paramètre physique.

En chimie organique, le *Para-azoxyanisole* est une molécule ayant les propriétés suivantes :

- i) au dessus de  $135^\circ \text{ C}$ , la phase liquide isotrope ne possède aucun ordre translationnel ou orientationnel (les bâtonnets ont une orientation quelconque).
- ii) entre  $116^\circ \text{ C}$  et  $135^\circ \text{ C}$ , il existe une phase nématique dans laquelle les bâtonnets s'alignent (le comportement macroscopique du liquide devient alors anisotrope).
- iii) en dessous de  $116^\circ \text{ C}$ , enfin, le système cristallise.

L'origine microscopique de cette transition de phase "*liquide isotrope - liquide nématique*" est liée à des contraintes stériques qui font que pour des densités assez grandes, l'alignement des bâtonnets diminue les effets de volume exclu favorisant cette phase liquide intermédiaire.

Dans la théorie de Maier-Saupe, les interactions entre les molécules sont modélisées par le hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j)^2, \quad (1)$$

où  $\vec{n}_i$  est le vecteur unitaire caractérisant l'orientation de la molécule  $i$  et la somme  $\langle i,j \rangle$  porte sur toutes les paires de plus proches voisins. On étudie un système de volume  $V$  contenant  $N$  molécules en équilibre thermodynamique à la température  $T$ . On appelle  $z$  le nombre de plus proches voisins d'une molécule.

1. Donner une raison physique qui interdit d'utiliser  $\langle \vec{n}_i \rangle$ , la valeur moyenne des  $\vec{n}_i$  comme paramètre d'ordre associé à la transition de phase "*liquide isotrope - liquide nématique*" que l'on veut décrire.
2. On considère alors le tenseur :

$$\sigma_{\alpha\beta}^i = \frac{3}{2} n_{i\alpha} n_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad (2)$$

où  $n_{i\alpha}$  et  $n_{i\beta}$  sont les composantes cartésiennes de  $\vec{n}_i$  et où  $\alpha, \beta = x, y, z$ . Montrer que dans la phase isotrope, sa valeur moyenne  $\bar{\sigma}$  est nulle. Au contraire, montrer que dans la phase nématique où les molécules tendent à s'orienter le long d'une direction privilégiée cette valeur moyenne peut se mettre sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -A/2 & 0 & 0 \\ 0 & -A/2 & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix} \quad (3)$$

où  $A$  est une valeur moyenne que l'on ne cherchera pas à calculer. On prendra  $Oz$  comme direction privilégiée et on notera  $\vartheta_i = (\vec{n}_i, Oz)$ .

3. Monter que l'on peut réécrire le hamiltonien d'interaction du système, éq. (1), en fonction des composantes de  $\sigma^i$  sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^i \sigma_{\alpha\beta}^j + \mathcal{H}_c \quad (4)$$

où  $J = \epsilon \left(\frac{2}{3}\right)^2$  et  $\mathcal{H}_c$  est une constante que l'on calculera en fonction de  $\epsilon$ ,  $N$  et  $z$ .

En déduire alors que :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \text{Tr}(\sigma^i \sigma^j) + \mathcal{H}_c \quad (5)$$

4. On peut maintenant effectuer l'approximation de champ moyen de manière habituelle en posant :

$$\sigma^i = \bar{\sigma} + \delta\sigma = \bar{\sigma} + (\sigma^i - \bar{\sigma}) \quad (6)$$

où  $\bar{\sigma}$  est désormais le paramètre d'ordre tensoriel du problème.

Calculer  $\text{Tr}(\bar{\sigma})$ ,  $\text{Tr}(\bar{\sigma}^2)$  et  $\text{Tr}(\bar{\sigma}\sigma^i)$  et en déduire que sous l'approximation de champ moyen, cet hamiltonien d'interaction peut s'écrire en fonction de  $N$ ,  $z$ ,  $J$ ,  $\mathcal{H}_c$ ,  $A$  et de l'angle  $\vartheta_i$  de la direction d'une molécule  $i$  avec l'axe  $Oz$ .

5. Dans le cas où le traitement classique des degrés de liberté de rotation est justifié, la position et l'orientation d'une molécule sont déterminées par 5 coordonnées : les 3 coordonnées cartésiennes du centre de masse et les angles  $\vartheta$  et  $\varphi$  qui définissent l'orientation du vecteur  $\vec{n}_i$ . Les molécules étant placées sur des sites, le mouvement de translation du centre de masse ne sera pas pris en compte dans la suite du problème. On appelle  $I$  le moment d'inertie d'une molécule. Si  $p_\vartheta$  et  $p_\varphi$  désignent les quantités de mouvement conjuguées, l'énergie cinétique de rotation d'une molécule s'écrit :

$$\mathcal{K}_{\text{rot}} = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \vartheta}. \quad (7)$$

Calculer la fonction de partition canonique du système de  $N$  molécules dans la phase "liquide isotrope" (où les molécules sont supposées sans interaction) et l'énergie libre  $F$  correspondante.

6. Sans effectuer l'intégration angulaire, calculer la fonction de partition canonique du système en prenant maintenant en compte le hamiltonien total du système, terme cinétique et terme d'interaction
7. Construire l'équation d'auto-cohérence qui permet de calculer  $A$  et donc les composantes du paramètre d'ordre tensoriel  $\bar{\sigma}$ . Montrer que celle-ci peut s'écrire :

$$A = \frac{\int_{-1}^1 P_2(u) e^{BP_2(u)} du}{\int_{-1}^1 e^{BP_2(u)} du} \quad (8)$$

où on a défini :

$$B = \frac{3zJA}{2k_B T}, \quad P_2(u) = \frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2}. \quad (9)$$

8. Tracer qualitativement  $A$  en fonction de la température  $T$ .
9. Calculer l'énergie interne du système. Tracer qualitativement la chaleur spécifique en fonction de la température  $T$ .
10. Le système est plongé dans un champ électrique extérieur uniforme  $\vec{E}$  de direction l'axe  $Oz$ . Les molécules du système sont en outre supposées posséder un moment dipolaire électrique  $\vec{\mu}$ . Écrire le hamiltonien correspondant.
11. Toujours sans effectuer l'intégration angulaire, calculer la fonction de partition canonique du système en présence du champ électrique électrique extérieur  $\vec{E}$ . En déduire l'énergie libre  $F$  et la nouvelle équation d'auto-cohérence permettant de calculer le paramètre  $A$ .