Travaux dirigés de physique statistique - Corrigé

1 Transition liquide isotrope - liquide nématique des cristaux liquides

1. Dans la phase isotrope aucune direction n'est privilégiée : statistiquement toutes les orientations du vecteur $\vec{n}_i$ sont rencontrées dans les mêmes proportions. Ainsi, en effectuant une moyenne sur l'ensemble des molécules, on obtient
$$\langle \vec{n}_i \rangle = 0.$$
Dans la phase nématique l'ensemble des molécules tendent à s'orienter dans une même direction, disons par exemple dans la direction verticale. Cependant les deux sens (vers le haut et vers le bas) sont équivalents, i.e. il y a autant de molécules pointant vers le haut que vers le bas. Une moyenne d'ensemble donne alors :
$$\langle \vec{n}_i \rangle = 0.$$
Or un bon paramètre d'ordre est nul dans la phase désordonné et non nul dans la phase ordonné, $\langle \vec{n}_i \rangle$ n'est donc pas un paramètre d'ordre convenable pour la transition liquide isotrope - liquide nématique.

2. On pose $\vec{n}_i = \{n_{i\alpha}\}$, $\alpha = x, y, z$, et on définit le tenseur
$$\sigma^i_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} n_{i\alpha} n_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta}.$$
Rappelons que par définition le vecteur $\vec{n}_i$ est de norme 1, ce qui se traduit par :
$$\forall i \in \{1, \ldots, N\}, \quad \sum_{\alpha=x,y,z} n^2_{i\alpha} = 1$$
et par l'écriture, en coordonnées sphériques par rapport à l'axe Oz :
$$\vec{n}_i = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta_i)\cos(\varphi_i) \\ \sin(\vartheta_i)\sin(\varphi_i) \\ \cos(\vartheta_i) \end{pmatrix}$$
— Dans la phase isotrope toutes les directions sont équivalentes, ce que nous traduisons par
$$\langle n^2_{ix} \rangle = \langle n^2_{iy} \rangle = \langle n^2_{iz} \rangle,$$
or
$$\left\langle \sum_{\alpha=x,y,z} n^2_{i\alpha} \right\rangle = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle n^2_{i\alpha} \rangle \underset{\text{(vecteur unitaire)}}{=} 1$$
donc
$$\forall \alpha \in \{x, y, z\}, \quad \langle n^2_{i\alpha} \rangle = \frac{1}{3}$$
Puis
$$\forall \alpha \in \{x, y, z\}, \quad \langle \sigma^i_{\alpha\alpha} \rangle = \frac{3}{2} \langle n^2_{i\alpha} \rangle - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\alpha} = 0.$$
De plus pour
$$\alpha \neq \beta, \quad \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle = \langle n_{i\alpha} \rangle \langle n_{i\beta} \rangle = 0.$$

— Dans la phase nématique, en prenant l'axe Oz comme référence, le fait que les molécules tendent à s'orienter dans la même direction signifie que les moyennes d'ensemble :

$$\langle \cos(\vartheta_i) \rangle \quad \text{et} \quad \langle \cos^2(\vartheta_i) \rangle$$

sont *fixées*. Ce sont les données macroscopiques décrivant l'état du système.

Si on note $\rho(\vartheta)$ la densité de probabilité qu'une molécule soit orientée selon l'angle ϑ par rapport à l'axe Oz alors
— dans la phase isotrope $\rho = 1, \forall \vartheta$,
— dans la phase nématique ρ n'est plus isotrope et par définition on a par exemple

$$\langle \cos(\vartheta_i)^2 \rangle = \int_0^\pi \cos(\vartheta_i)^2 \rho(\vartheta)\, \mathrm{d}\vartheta$$

Calculons les moyennes $\langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle$ en utilisant l'écriture en coordonnées sphériques, et en se rappelant que l'élément d'intégration angulaire en coordonnées sphériques avec une distribution $\rho(\vartheta)$ est $\mathrm{d}\Omega = \rho(\vartheta)\mathrm{d}\vartheta \dfrac{\mathrm{d}\varphi}{2\pi}$.

$$\begin{aligned}
\langle n_{ix} n_{ix} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \sin^2(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi) \mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2} \langle \sin^2(\vartheta) \rangle \\
\langle n_{iy} n_{iy} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \sin^2(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\varphi) \mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2} \langle \sin^2(\vartheta) \rangle \\
\langle n_{iz} n_{iz} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2(\vartheta) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \cos^2(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = \langle \cos^2(\vartheta) \rangle \\
\langle n_{ix} n_{iy} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \sin^2(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\varphi) \cos(\varphi) \mathrm{d}\varphi = 0 \\
\langle n_{ix} n_{iz} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \cos(\varphi) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\varphi) \mathrm{d}\varphi = 0 \\
\langle n_{iy} n_{iz} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \sin(\varphi) \rho(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi = \langle \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \rangle \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\varphi) \mathrm{d}\varphi = 0
\end{aligned}$$

Or $\langle \sigma^i_{\alpha\beta} \rangle = \dfrac{3}{2} \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} \rangle - \dfrac{1}{2} \delta_{\alpha\beta}$, donc si $\alpha \neq \beta$, $\langle \sigma^i_{\alpha\beta} \rangle = 0$: le tenseur $\bar{\sigma}$ est diagonal.

Posons

$$A = \frac{3}{2} \langle \cos^2(\vartheta) \rangle - \frac{1}{2} = \langle \sigma^i_{zz} \rangle,$$

alors

$$\langle \sigma^i_{xx} \rangle = \langle \sigma^i_{yy} \rangle = \frac{3}{2} \times \frac{1}{2} \langle \sin^2(\vartheta) \rangle - \frac{1}{2} = \frac{3}{4} \left(1 - \cos^2(\vartheta)\right) - \frac{1}{2} = -\frac{3}{4} \cos^2(\vartheta) + \frac{1}{4} = -\frac{A}{2}.$$

<u>Bilan</u> : $\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -\frac{A}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{A}{2} & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}$.

3. Réécrivons le hamiltonien d'interaction :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{int}} &= -\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \left(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j\right)^2 = -\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \left(\sum_{\gamma} n_{i\gamma} n_{j\gamma}\right)^2 = -\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} n_{i\alpha} n_{j\alpha} n_{i\beta} n_{j\beta} = -\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \left(n_{i\alpha} n_{i\beta}\right) \left(n_{j\alpha} n_{j\beta}\right. \\
&= -\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{2}{3}\sigma^i_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \left(\frac{2}{3}\sigma^j_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \\
&= -\epsilon \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\alpha\beta} - 2\epsilon \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \frac{2}{3}\sigma^i_{\alpha\beta} \times \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} - \epsilon \left(\frac{1}{3}\right)^2 \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta} \\
&= -\epsilon \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\alpha\beta} - 2\epsilon z \frac{2}{9} \sum_{i} \sum_{\alpha} \sigma^i_{\alpha\alpha} - \epsilon \left(\frac{1}{3}\right)^2 N \frac{z}{2} \times 3
\end{aligned}$$

or $\operatorname{Tr}(\sigma^i) = \sum_{\alpha} \sigma^i_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\frac{3}{2} n_{i\alpha} n_{i\alpha} - \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} - \frac{3}{2} = 0$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\epsilon \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\alpha\beta} - \epsilon \frac{Nz}{6} = -J \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\alpha\beta} + \mathcal{H}_c$$

avec $J = \epsilon \left(\frac{2}{3}\right)^2$ et $\mathcal{H}_c = -\epsilon \frac{Nz}{6}$. Exprimons le premier terme de ce hamiltonien sous la forme d'une trace et remarquons pour cela que la tenseur $\sigma^i_{\alpha\beta}$ est symétrique. En effet le delta de Kronecker étant symétrique on a simplement :

$$\sigma^i_{\beta\alpha} = \frac{3}{2} n_{i\beta} n_{i\alpha} - \frac{1}{2}\delta_{\beta\alpha} = \frac{3}{2} n_{i\alpha} n_{i\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} = \sigma^i_{\alpha\beta}.$$

ce qui se traduit par :

$$\sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta}\sigma^j_{\beta\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\sigma^i \sigma^j\right)_{\alpha\alpha} = \operatorname{Tr}\left(\sigma^i \sigma^j\right).$$

4. Rappelons que $\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -\frac{A}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{A}{2} & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}$, donc $\bar{\sigma}^2 = \begin{pmatrix} \frac{A^2}{4} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A^2}{4} & 0 \\ 0 & 0 & A^2 \end{pmatrix}$, puis $\operatorname{Tr}(\bar{\sigma}) = 0$ et $\operatorname{Tr}(\bar{\sigma}^2) = \frac{3}{2}A^2$.

Calculons désormais :

$$\operatorname{Tr}(\bar{\sigma}\sigma^i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \bar{\sigma}_{\alpha\beta} \sigma^i_{\beta\alpha} \underset{(\bar{\sigma}\ \text{diagonal})}{=} \sum_{\alpha} \bar{\sigma}_{\alpha} \sigma^i_{\alpha\alpha}$$

En utilisant les coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}
\operatorname{Tr}(\bar{\sigma}\sigma^i) &= -\frac{A}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2(\vartheta_i)\cos^2(\varphi_i) - \frac{1}{2}\right) - \frac{A}{2}\left(\frac{3}{2}\sin^2(\vartheta_i)\sin^2(\varphi_i) - \frac{1}{2}\right) + A\left(\frac{3}{2}\cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2}\right) \\
&= \frac{3A}{4}\left(3\cos^2(\vartheta_i) - 1\right)
\end{aligned}$$

On en déduit

$$\operatorname{Tr}(\bar{\sigma}\left(\sigma^i - \bar{\sigma}\right)) = \frac{3A}{4}\left(3\cos^2(\vartheta_i) - 1\right) - \frac{3A^2}{2} = \frac{3A}{2}\left(\frac{3}{2}\cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2} - A\right) \underset{(\text{dèf. de } A)}{=} \frac{3A}{2}\left(\frac{3}{2}\cos^2(\vartheta_i) - \frac{3}{2}\langle\cos^2(\vartheta)\rangle\right).$$

L'approximation de champ moyen consiste à ne garder que les termes d'ordre 1 dans le développement suivant :

$$\begin{aligned}
\operatorname{Tr}\left(\sigma^i\sigma^j\right) &= \operatorname{Tr}\left(\left(\bar{\sigma} + \sigma^i - \bar{\sigma}\right)\left(\bar{\sigma} + \sigma^j - \bar{\sigma}\right)\right) \\
&= \operatorname{Tr}\left(\left(\bar{\sigma} + \delta\sigma^i\right)\left(\bar{\sigma} + \delta\sigma^j\right)\right) \\
(\text{1er ordre}) &\simeq \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}^2) + \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}\delta\sigma_i) + \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}\delta\sigma_j) \\
&\simeq \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}^2) + \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}(\sigma_i - \bar{\sigma})) + \operatorname{Tr}(\bar{\sigma}(\sigma_j - \bar{\sigma}))
\end{aligned}$$

Donc le hamiltonien de champ moyen vaut

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\mathrm{cm}} &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\mathrm{Tr}(\bar{\sigma}^2) + \mathrm{Tr}(\bar{\sigma}(\sigma_i - \bar{\sigma})) + \mathrm{Tr}(\bar{\sigma}(\sigma_j - \bar{\sigma}))\right) + \mathcal{H}_c \\
&= -J \frac{Nz}{2} \times \frac{3A^2}{2} - J \times 2 \times \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{3A}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2} \right) - \frac{3}{2} A^2 \right) + \mathcal{H}_c \\
&= -J \frac{3Nz}{4} A^2 - J \frac{3z}{2} A \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2} \right) + J \frac{3zN}{2} A^2 + \mathcal{H}_c \\
&= J \frac{3Nz}{4} A^2 - J \frac{3z}{2} A \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2} \right) + \mathcal{H}_c.
\end{aligned}$$

5. Dans la phase isotrope on suppose qu'il n'y a pas d'interactions donc

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{K}_{\mathrm{rot}}^i = \sum_{i=1}^{N} \frac{(p_i^\vartheta)^2}{2I} + \frac{(p_i^\varphi)^2}{2I \sin^2 \vartheta},$$

puis on calcule la fonction de partition

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z} &= \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}p_i^\vartheta \mathrm{d}p_i^\varphi \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_i e^{-\beta \mathcal{H}(\{p_i^\vartheta, p_i^\varphi, \vartheta_i\})} \\
&= z^N, \quad \text{avec} \quad z = \int \mathrm{d}p_\vartheta \mathrm{d}p_\varphi \mathrm{d}\vartheta \, e^{-\beta \left(\frac{(p^\vartheta)^2}{2I} + \frac{(p^\varphi)^2}{2I \sin^2 \vartheta} \right)}.
\end{aligned}$$

Calculons z en commençant par l'intégrale sur p_ϑ

$$z = \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int \mathrm{d}p_\varphi \mathrm{d}\vartheta e^{-\beta \frac{(p^\varphi)^2}{2I \sin^2 \vartheta}}$$

puis l'intégrale sur p_φ

$$z = \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int_0^\pi \mathrm{d}\vartheta \sqrt{\frac{2\pi I \sin^2 \vartheta}{\beta}}$$

enfin on remarque que la fonction sin est positive sur $[0, \pi]$ et on obtient :

$$\begin{aligned}
z &= \frac{2\pi I}{\beta} \int_0^\pi \sin(\vartheta) \mathrm{d}\vartheta \\
&= \frac{4\pi I}{\beta}.
\end{aligned}$$

Enfin

$$F = -k_{\mathrm{B}} T \ln(\mathcal{Z}) = -N k_{\mathrm{B}} T \ln(z) = -N k_{\mathrm{B}} T \ln \left(\frac{4\pi I}{\beta} \right).$$

6. Dans la phase nématique on utilise l'expression du hamiltonien d'interaction en champ moyen $\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}$ et on obtient

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}p_i^\vartheta \mathrm{d}p_i^\varphi \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_i e^{-\beta \left(\mathcal{K}(\{p_i^\vartheta, p_i^\varphi, \vartheta_i\}) + \mathcal{H}_{\mathrm{int}}(\{\vartheta_i\}) \right)} \quad \text{où} \quad \mathcal{K} = \sum_{i=1}^{N} \mathcal{K}_{\mathrm{rot}}^i$$

7. Pour calculer

$$A = \frac{3}{2} \langle \cos^2(\vartheta_i) \rangle - \frac{1}{2} = \langle \frac{3}{2} \cos^2(\vartheta_i) - \frac{1}{2} \rangle = \langle P_2(\cos(\vartheta_i)) \rangle \tag{1}$$

nous allons effectuer une moyenne en *champ moyen*.

Commençons par rappeler le principe général. Supposons disposer d'un hamiltonien de *champ moyen*

$$\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}\left(\{x_j\}\right) = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{H}_j(x_j) + \mathrm{Cste}$$

associé à une fonction de partition prenant en compte l'énergie cinétique exacte $\mathcal{K}$ et des intéractions de champ moyen

$$\mathcal{Z}_{\mathrm{cm}} = \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}x_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}p_j \, e^{-\beta(\mathcal{K}(\{p_j,x_j\})+\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{x_j\}))}$$

pour calculer la valeur moyenne d'une fonction $\Phi(\{x_i\})$ dépendant des variables de position on utilise l'expression

$$\langle \Phi(\{x_j\})\rangle = \frac{1}{Z_{\mathrm{cm}}} \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}x_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}p_j \, \Phi(x_j) \, e^{-\beta(\mathcal{K}(\{p_j,x_j\})+\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{x_j\}))}, \tag{2}$$

où les variables de moment sont les p_j^{ϑ}, p_j^{φ} et les variables de position sont les ϑ_j.

On commence par effectuer l'intégration sur les variables de moment p_j^{ϑ}, p_j^{φ} ce qui donne :

$$\mathcal{Z}_{\mathrm{cm}} = \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}p_j^{\vartheta} \mathrm{d}p_j^{\varphi} \, e^{-\beta\left(\frac{(p_j^{\vartheta})^2}{2I} + \frac{(p_j^{\varphi})^2}{2I\sin^2\vartheta}\right)} e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{\vartheta_j\})} \tag{3}$$

$$= \left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^N \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_j \prod_{j=1}^{N} \sin(\vartheta_j) \, e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{\vartheta_j\})} \tag{4}$$

$$\tag{5}$$

pour le dénominateur et

$$\langle \Phi(\{\vartheta_j\})\rangle = \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_j \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}p_j^{\vartheta} \mathrm{d}p_j^{\varphi} \, \Phi(\{\vartheta_j\}) e^{-\beta\left(\frac{(p_j^{\vartheta})^2}{2I} + \frac{(p_j^{\varphi})^2}{2I\sin^2\vartheta}\right)} e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{\vartheta_j\})} \tag{6}$$

$$= \left(\frac{2\pi I}{\beta}\right)^N \int \prod_{j=1}^{N} \mathrm{d}\vartheta_j \prod_{j=1}^{N} \sin(\vartheta_j) \, \Phi(\{\vartheta_j\}) e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{\vartheta_j\})} \tag{7}$$

$$\tag{8}$$

pour le numérateur.

Considérons maintenant le cas particulier où $\Phi(\{\vartheta_j\}) := \Phi(\vartheta_i)$ ne dépend que d'une seule variable de position ϑ_i. Comme $e^{-\beta\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{x_j\})} = \left(\prod_{j=1}^{N} e^{-\beta\mathcal{H}_j(x_j)}\right) e^{-\beta\cdot\mathrm{Cste}}$ on effectue les intégrales (3) et (6) sur toutes les variables $j \neq i$ (donc au numérateur et au dénominateur de (2)). Ces intégrales ainsi que le facteur $e^{-\beta\cdot\mathrm{Cste}}$ apparaissant au numérateur et au dénominateur se simplifient et seuls restent les termes dépendant de i :

$$\langle \Phi(\vartheta_i)\rangle = \frac{\int \mathrm{d}\vartheta_i \sin(\vartheta_i)\, \Phi(\vartheta_i)\, e^{-\beta\mathcal{H}_i(\vartheta_i)}}{\int \mathrm{d}\vartheta_i \sin(\vartheta_i)\, e^{-\beta\mathcal{H}_i(\vartheta_i)}}.$$

Dans notre problème : $\Phi(vartheta_i) = P_2(\cos(\vartheta_i))$, $\mathcal{H}_i = -\dfrac{3zJA}{2} P_2(\cos(\vartheta_i))$, donc en posant $B = \dfrac{3zJA}{2k_{\mathrm{B}}T}$

$$A = \langle P_2(\cos(\vartheta_i))\rangle = \frac{\int \sin(\vartheta_i)\mathrm{d}\vartheta_i \, P_2(\cos(\vartheta_i))\, e^{BP_2(\cos(\vartheta_i))}}{\int \sin(\vartheta_i)\mathrm{d}\vartheta_i \, e^{BP_2(\cos(\vartheta_i))}}.$$

Le changement de variable $u = \cos(\vartheta_i)$ permet de retrouver la formule proposée dans l'énoncé, en remarquant que $\mathrm{d}u = -\sin(\vartheta_i)\mathrm{d}\vartheta_i$.

L'équation (8) de l'énoncé correspond à ce qu'on appelle une équation d'auto-cohérence, c'est à dire que l'on cherche A tel que

$$A = f_T(A) \tag{9}$$

où la fonction f_T de la variable A dépend également du paramètre de température T et s'écrit

$$f_T : A \mapsto \frac{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(\cos(u)) \, e^{\frac{3zJA}{2k_\mathrm{B}T} P_2(\cos(u))}}{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, e^{\frac{3zJA}{2k_\mathrm{B}T} P_2(\cos(u))}}. \tag{10}$$

8. Montrons tout d'abord que $A = 0$ est toujours solution de l'équation

$$A = \frac{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) \, e^{BP_2(u)}}{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, e^{BP_2(u)}}, \tag{11}$$

quelle que soit la température T.

En effet, lorsque $A = 0$, on a également $B = \frac{3zJA}{2k_\mathrm{B}T} = 0$ (indépendamment de la valeur de la température T) donc $e^{BP_2(u)} = 1, \forall u \in [-1, 1]$ et le second membre de l'équation (11) se réécrit très simplement

$$f_T(A)|_{A=0} = \left. \frac{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) \, e^{BP_2(u)}}{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, e^{BP_2(u)}} \right|_{A=0} = \frac{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u)}{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u} = \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u). \tag{12}$$

Or une intégration montre directement que

$$\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) = \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, \left(\frac{3}{2} u^2 - \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{3} u^3 \right]_{-1}^{1} - 2 \times \frac{1}{2} = 0.$$

Donc $\forall T, f_T(0) = 0$, par conséquent $A = 0$ est toujours solution de l'équation d'auto-cohérence.

Une transition de phase se caractérise par l'apparition, pour des températures en deçà d'une température de transition T_c, d'une seconde solution non nulle de l'équation d'auto-cohérence (9).

Nous allons commencer par montrer que la solution de l'équation (11) est toujours positive. En effet $\forall x \in \mathbb{R}$, $\exp(x) \geq 1 + x$, donc

$$\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) \, e^{BP_2(u)} \geq \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) \, \left(1 + P_2(u)\right) = 0 + \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u)^2 \geq 0,$$

comme $\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, e^{BP_2(u)} \geq 0$, on a bien $A \geq 0$.
La Figure 1 présente la résolution graphique de l'équation (9) pour une température $T = 0.025$: on trace (en bleu) la fonction $f_T(A)$, (en noir pointillés) la première bissectrice d'équation $y = x$ et les deux points d'intersection correspondent aux solutions de l'équation (9).
On remarque sur la Figure 2 que lorsque T croît la solution $A > 0$ se rapproche de 0 jusqu'à une température critique à partir de laquelle il n'y a plus que la solution $A = 0$. En effet

— lorsque la pente en 0 de la fonction f_T est strictement supérieure à 1 (i.e. pour les courbes bleue, orange, jaune et violette sur la Figure 2), la fonction f_T passe au dessus de la première bissectrice puis la croise une seconde fois, ce qui définit, outre $A = 0$, une seconde solution $A > 0$;
— lorsqu'au contraire la pente en 0 de la fonction f_T est inférieure à 1, la courbe de f_T reste en dessous de la première bissectrice et $A = 0$ est la seule solution de l'équation (9).
— la température critique T_c est donc définie par le fait que

$$\left. \frac{\mathrm{d}f_{T_c}}{\mathrm{d}A} \right|_{A=0} \equiv 1.$$

Nous allons donc nous intéresser au comportement de f_T autour de 0. Lorsque $A \simeq 0$, le paramètre B est très faible et nous allons alors effectuer le développement limité au deuxième ordre :

$$e^{BP_2(u)} \simeq 1 + BP_2(u) + \frac{B^2}{2} \left(P_2(u)\right)^2 + \mathcal{O}(B^3),$$

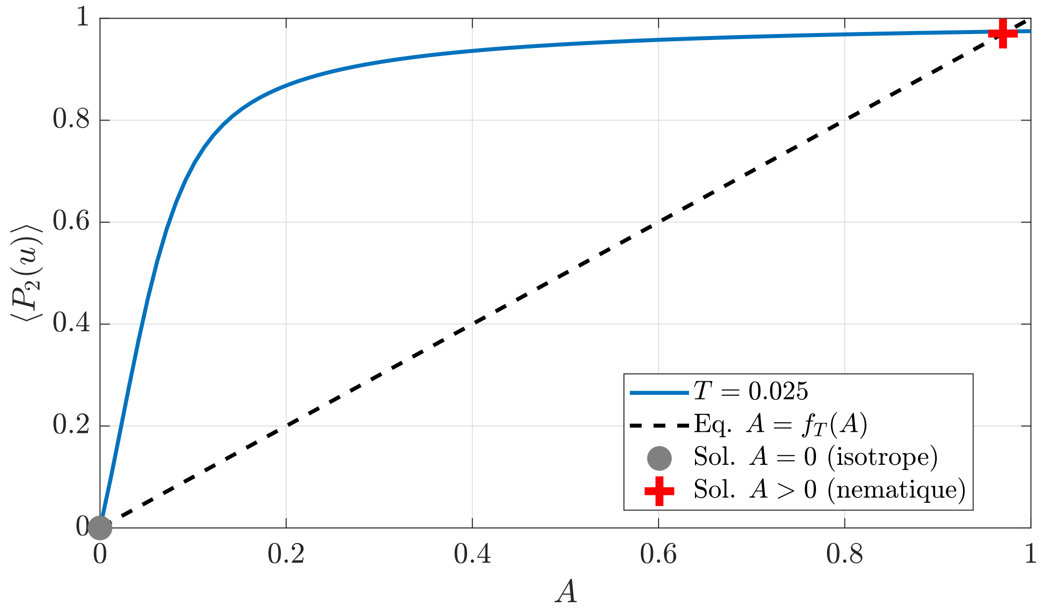

FIGURE 1 – Résolution graphique de l'équation d'auto-cohérence pour $T = 0.025$ (i.e. à faible température). Les deux phases, isotrope ($A = 0$) et nématique ($A > 0$) peuvent être présentes.

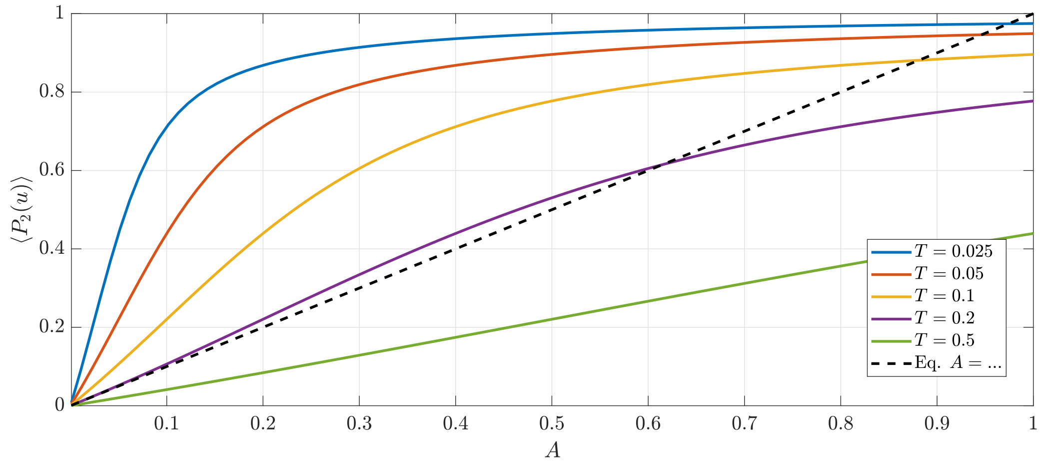

FIGURE 2 – Résolution graphique de l'équation d'auto-cohérence pour différentes températures. Les deux phases, isotrope ($A = 0$) et nématique ($A > 0$) peuvent être présentes, tant que la pente en 0 de la fonction f_T est strictement supérieure à 1.

on a alors

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u\, e^{BP_2(u)} &\simeq \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \left(1 + BP_2(u) + \frac{B^2}{2}\left(P_2(u)\right)^2 + \frac{B^3}{6}\left(P_2(u)\right)^3 + \mathcal{O}(B^4)\right) \\
&= 2 + 0 \cdot B + \frac{2}{5} \cdot \frac{B^2}{2} + \frac{4}{35} \cdot \frac{B^3}{6} + \mathcal{O}(B^4) \\
\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u\, P_2(u) e^{BP_2(u)} &\simeq \int_{-1}^{1} \mathrm{d}u\, P_2(u) \left(1 + BP_2(u) + \frac{B^2}{2}\left(P_2(u)\right)^2 + \frac{B^3}{6}\left(P_2(u)\right)^3 + \mathcal{O}(B^4)\right) \\
&= 0 + \frac{2}{5} \cdot B + \frac{4}{35} \cdot \frac{B^2}{2} + \frac{6}{35} \cdot \frac{B^3}{6} + \mathcal{O}(B^4).
\end{aligned}$$

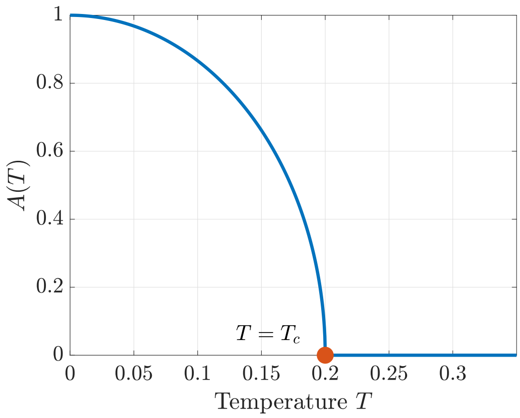

FIGURE 3 – Comportement du paramètre d'ordre en fonction de la température, avec une température critique $T_c = 0.2$.

Donc

$$\begin{aligned} f_T(A) &\underset{A\simeq 0}{=} \frac{\frac{2}{5}\cdot B + \frac{4}{35}\cdot\frac{B^2}{2} + \mathcal{O}(B^3)}{2 + \frac{2}{5}\cdot\frac{B^2}{2} + \mathcal{O}(B^3)} \\ &= \left(\frac{1}{5}\cdot B + \frac{1}{35}\cdot B^2 + \mathcal{O}(B^3)\right)\cdot\left(1 - \frac{1}{10}B^2 + \mathcal{O}(B^3)\right) \\ &= \frac{1}{5}\cdot B + \frac{1}{35}\cdot B^2 + \mathcal{O}(B^3). \end{aligned}$$

En se rappelant que $B = \dfrac{3zJA}{2k_{\mathrm{B}}T}$ on obtient :

$$f_T(A) \underset{A\simeq 0}{=} \frac{1}{5}\cdot\frac{3zJ}{2k_{\mathrm{B}}T}A + \frac{1}{35}\cdot\left(\frac{3zJ}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)^2 A^2 + \mathcal{O}(A^3).$$

Ainsi la température critique T_c est définie par

$$\left.\frac{\mathrm{d}f_{T_c}}{\mathrm{d}A}\right|_{A=0} = \frac{1}{5}\cdot\frac{3zJ}{2k_{\mathrm{B}}T_c} \equiv 1,$$

ce qui donne

$$\boxed{T_c = \frac{3zJ}{10k_{\mathrm{B}}}.} \tag{13}$$

Ainsi le paramètre d'ordre A a un comportement tel qu'illustré sur la Figure 3.

9. L'énergie interne du système est par définition $U \equiv \langle\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}(\{\vartheta_i\})\rangle$, or

$$\mathcal{H}_{\mathrm{cm}} = \frac{3NJz}{4}A^2 - \frac{3Jz}{2}A\sum_{i=1}^{N} P_2(\cos(\vartheta_i)) + \mathcal{H}_c \quad \text{et} \quad \langle P_2(\cos(\vartheta_i))\rangle \underset{\text{(déf. de A)}}{=} A$$

donc en passant à la moyenne dans l'expression de $\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}$ on obtient

$$\begin{aligned} U = \langle\mathcal{H}_{\mathrm{cm}}\rangle &= \frac{3NJz}{4}A^2 - \frac{3NJz}{2}A^2 + \mathcal{H}_c \\ U &= -\frac{3NJz}{4}A^2 + \mathcal{H}_c \end{aligned}$$

10. Le champ électrique étant orienté selon l'axe Oz il s'écrit $\vec{E} = |\vec{E}|\vec{e}_z = E\vec{e}_z$. De plus un dipôle électrique de moment dipolaire $\vec{\mu}$ interagit avec ce champ via un hamiltonien

$$\mathcal{H}_E = -\vec{E}\cdot\vec{\mu} = -\cos(\vartheta)\mu E, \quad \text{où} \quad \mu \equiv |\vec{\mu}|$$

11. L'expression du hamiltonien de champ moyen est donc modifiée et on a désormais

$$\mathcal{H}_i = -\frac{3zJA}{2} P_2(\cos(\vartheta_i)) - \cos(\vartheta)\mu E$$

et la nouvelle équation d'auto-cohérence pour A s'écrit

$$A = \langle P_2(\cos(\vartheta_i)\rangle = \frac{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, P_2(u) \, e^{BP_2(u)+\beta\mu E u}}{\int_{-1}^{1} \mathrm{d}u \, e^{BP_2(u)+\beta\mu E u}}.$$