Transition isotrope-nématique Modèle de Onsager - Approche variationnelle

DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires
Cours de physique de la matière condensée

Dans ce problème, on s'intéresse aux propriétés statiques de molécules anisotropes. Ces systèmes forment en général des phases intermédiaires entre un liquide et un cristal et on les dénomme usuellement "cristaux liquides". Une molécule très étudiée expérimentalement est le Tobacco Mosaic Virus (TMV), dont la "forme" géométrique est grossièrement celle d'un bâtonnet. Au niveau microscopique, une telle molécule est donc caractérisée non seulement par sa position dans l'espace, mais egalement par un vecteur caractérisant son orientation (ou bien par les angles d'Euler). Les phases de ce système ne sont donc pas uniquement caractérisée par les paramètres d'ordre "translationnel" (comme pour la transition liquide-solide), mais également par les paramètres d'ordre "orientationnel".
Le système de TMV présente (entre autres) une transition dite 'isotrope-nématique' (que l'on notera I-N). Cette transition se caractérise par un changement d'un paramètre d'ordre *orientationnel* uniquement: dans la phase isotrope, les molécules sont réparties de façon homogène dans l'espace réel (des positions) et dans l'espace des orientations; dans la phase nématique, les molécules sont toujours réparties de façon homgéne dans l'espace réel (des positions) mais il existe une direction privilégiée dans l'espace des orientations.
Onsager a proposé un modèle théorique pour expliquer cette transition. A ce jour, c'est le seul modèle de la transition I-N qui devient exact dans une certaine limite bien contrôlée (bâtonnets de longueur infinie).
On considère un système de N cylindres de longueur L et de diamètre D. On suppose que ces cylindres sont des objets "durs", c'est à dire que le potentiel d'interaction entre deux bâtonnets est infini s'ils interpénètrent et nul sinon.
On se place dans la limite où $L/D \gg 1$, i.e. un rapport d'aspect quasi-infini. On note $\vec{u}$ le vecteur unitaire caractérisant l'orientation de la molécule et $f(\vec{u})$ la distribution orientationnelle de ces angles sur l'ensemble du système. On note $\rho = N/V$ la densité numérique des bâtonnets (V étant le volume du système).

0.1 Energie libre

Par analogie avec les liquides monoatomiques, montrer que à l'ordre ρ^2, l'énergie libre du système de bâtonnets peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{\mathcal{F}}{N} = \quad & \tfrac{\mathcal{F}_0}{N} + k_B T \int d\vec{u}\ f(\vec{u}) \log(4\pi\rho f(\vec{u})) \\ & + \tfrac{k_B T}{2}\rho \int\int d\vec{u} d\vec{u}'\ f(\vec{u}) f(\vec{u}')\beta(\vec{u},\vec{u}') \\ & \qquad + \mathcal{O}(\rho^2)\end{aligned} \tag{1}$$

Discuter l'origine physique de chaque terme. Comment s'interprète le terme $\beta(\vec{u},\vec{u}')$? (on pourra s'inspirer du modèle de van der Waals pour la transition gaz-liquide)

0.2 Volume exclu

On considère deux bâtonnets de diamètre D et de longueur L, l'un d'orientation $\vec{u}$, le second d'orientation $\vec{u}'$. A cause de la condition de non pénétrabilité (objets durs), une certaine région de l'espace est interdite à ces bâtonnets. Montrer que ce "volume exclu" vaut (dans la limite $L \gg D$)

$$v_{excl}(\vec{u}, \vec{u}\prime) = 2DL^2|\vec{u} \times \vec{u}'| \tag{2}$$

En d'éduire $\beta(\vec{u}, \vec{u}')$.

0.3 Equilibre

Montrer qu'à l'équilibre thermodynamique, la fonction de distribution $f(\vec{u})$ vérifie

$$f(\vec{u}) = \lambda \exp(-\frac{\mathcal{U}_{sc}(\vec{u})}{k_B T}) \tag{3}$$

où $\mathcal{U}_{sc}(\vec{u})$ est un potentiel d'interaction "self-consistent" qui dépend de $f(\vec{u})$.

0.4 Approche variationnelle pour le diagramme de phase

L'équation (**??**) est une équation intégrale, non-linéaire, et donc extrèmement difficile à résoudre. Pour résoudre ce type d'équation de façon approchée, il est courant d'utiliser une approche dite variationnelle. L'idée de ce genre d'approche est de conjecturer une forme spécifique pour la fonction $f(\vec{u})$, paramétrée par un ou plusieurs coefficients. La minimisation de l'énergie libre à l'équilibre se fait alors par rapport à ces paramètres, ce qui permet de remplacer l'équation intégrale du type de (**??**) par une équation implicite sur les paramètres introduits.
Onsager a proposé la "fonction d'essai" :

$$f_\alpha(\vec{u}) = \frac{\alpha}{4\pi \sinh \alpha} \cosh(\alpha \cos(\theta)) \tag{4}$$

où θ est l'angle que fait $\vec{u}$ par rapport à l'axe z, que l'on prend comme orientation privilégiée dans la phase nématique.
Justifier ce choix.
Afin d'obtenir l'énergie libre associée, on doit intégrer les différents termes de l'équation (**??**) avec la fonction d'essai $f_\alpha(\vec{u})$. Le calcul est fastidieux, on admettra ici que l'énergie libre asociée peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{F}/(Nk_BT) = \log(c) + \sigma(\alpha) + c\tau(\alpha) \tag{5}$$

avec $c = \rho \frac{\pi L^2 D}{4}$ et

$$\begin{aligned} \sigma(\alpha) &= \int d\vec{u}\ f(\vec{u}) \log(4\pi f(\vec{u})) \\ &= \log(\tfrac{\alpha}{\tanh \alpha}) - 1 + \tfrac{\arctan \sinh \alpha}{\sinh \alpha} \end{aligned} \tag{6}$$

et

$$\begin{aligned} \tau(\alpha) &= \tfrac{4}{\pi} \int \int d\vec{u} d\vec{u}'\ f(\vec{u}) f(\vec{u}') |\vec{u} \times \vec{u}'| \\ &= \tfrac{4}{\pi \sinh^2 \alpha} \int_{\gamma=0}^{\pi} d\gamma\ \cosh(2\alpha \cos(\gamma/2)) \cos(\gamma) \end{aligned} \tag{7}$$

On pourra essayer de retrouver ces expressions ...
En supposant que la phase nématique est fortement ordonnée, i.e. $\alpha \gg 1$, calculer le paramètre optimal α dans la phase nématique.
En déduire qu'à l'équilibre I-N, lorsque l'on se place dans une situation où la pression et la température sont données, les densités des phases isotropes et nématiques en coexistence vérifient les équations

$$\begin{aligned} 3c_N &= c_I + c_I^2 \\ \log(c_I) + 2c_I + 1 &= 3\log(c_N) + \log(4/\pi) + 4 \end{aligned} \tag{8}$$

Calculer c_I et c_N numériquement. Les valeurs exactes sont $c_I = 3.29$ et $c_N = 4.22$...
Dans ce système, il n'existe aucune énergie d'attraction entre les bâtonnets : quel est alors le "moteur" de la transition ?