



Transition isotrope à nématique

Transition de phase entre la phase liquide isotrope et la phase cristal liquide nématique

Isotrope

- ▶ Position et orientation des molécules sont aléatoires
- ▶ Très faible viscosité

Nématique

- ▶ Pas d'ordre positionnel, mais les molécules sont toutes orientées dans la même direction → ordre orientationnel
- ▶ Viscosité un peu plus élevée que celle du liquide isotrope

Pour étudier cette transition de phase, nous devons introduire plusieurs concepts :

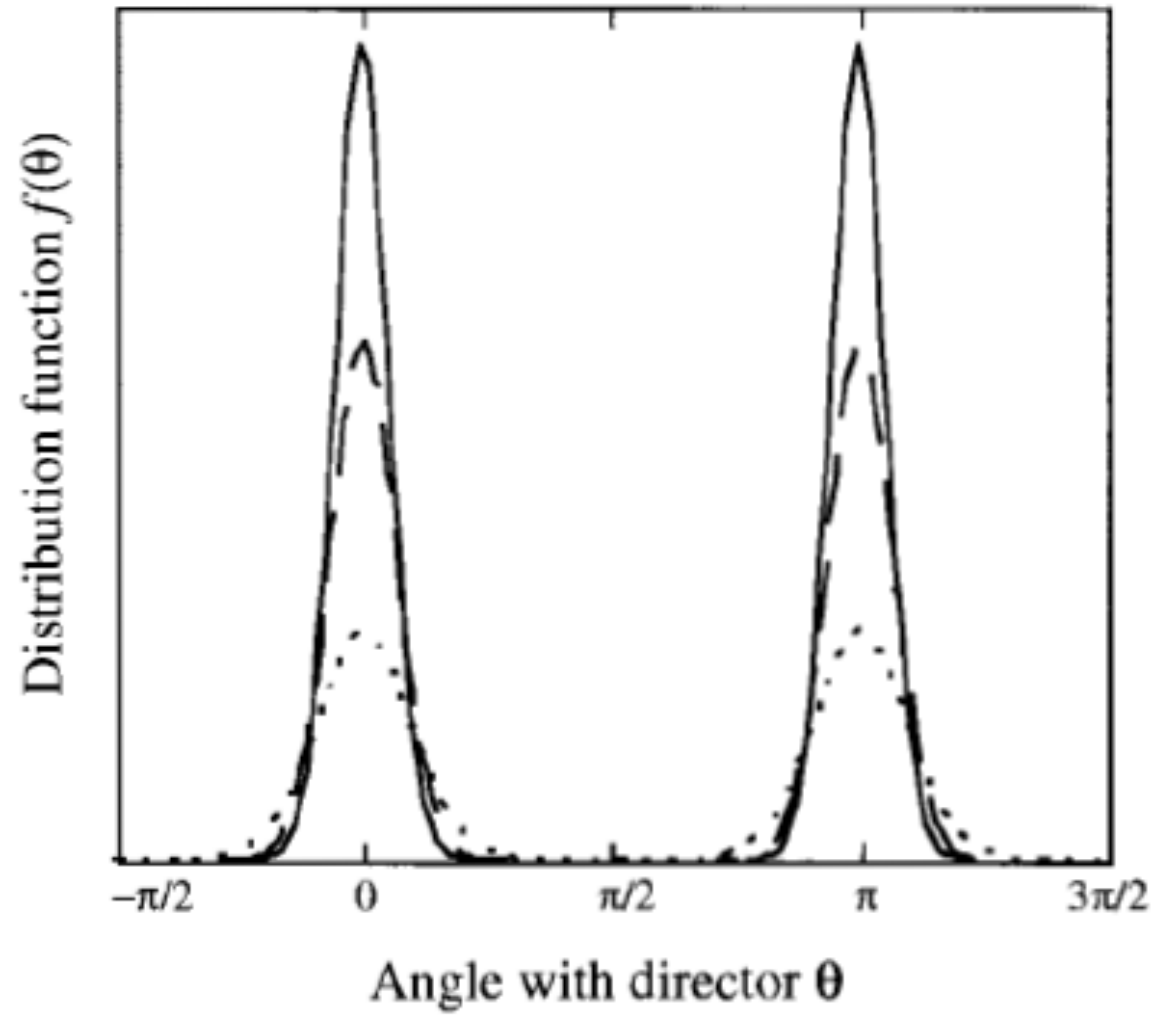
- ▶ Fonction d'orientation $f(\theta).d\Omega$: Fraction de molécules (en forme de tiges) se trouvant dans l'angle solide $d\Omega$ qui sont orientés d'un angle θ par rapport à un vecteur directeur.

Pour une molécule orientée aléatoirement dans un angle solide de 4π (angle solide qui intercepte la sphère entière), $f(\theta)$ est constant.

Pour un système plus ordonné, cette fonction devient plus « piquée » en 0 et π .

- ▶ Le paramètre d'ordre : = 0 si complètement désordonné, = 1 si complètement ordonné :

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



Pourquoi un liquide passerait-il de la phase isotrope à nématique ?

- ▶ Si on passe d'un état désordonné à un état d'ordre orientationnel, on aura une perte d'entropie d'orientation associée.
- ▶ Si la phase nématique est à l'équilibre, la contribution positive à l'énergie libre F qui provient de la perte d'entropie d'orientation doit être surpassée par d'autres facteurs qui font que l'énergie libre F est minimisée quand les molécules sont alignées .

Cela se passe dans les assemblages de molécules de type « tige » pour 2 raisons :

- ▶ Les interactions attractives favorables qui proviennent des forces de Van der Waals entre les molécules vont être maximisées quand elles seront alignées.
- ▶ C'est plus facile d'assembler des molécule tiges lorsqu'elles sont alignées.

N'oublions pas que la température joue un rôle important dans cette transition (thermotropes changent de phase en fonction de la température).

Rappel : $F=U-TS$

Pour décrire tout cela, on utilise la physique statistique:

- ▶ Formule de Boltzman :

$$S_{\text{orient}} = -k_B \int f(\theta) \ln f(\theta) d\Omega.$$

- ▶ Changement en entropie par molécule (état isotrope vers état ordonné) :


$$\Delta S = -k_B \int f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] d\Omega.$$

- ▶ Théorie de Maier-Saupe : l'énergie d'interaction entre les molécules est une fct^o quadratique du paramètre d'ordre :

$$\Delta F = -uS^2/2 + k_B T \int f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] d\Omega.$$

où u est un paramètre rendant compte des interactions.

- ▶ On veut trouver la fonction $f(\theta)$ qui minimise l'énergie libre.

- 
- ▶ Premièrement, pour une valeur donnée du paramètre d'ordre S , on trouve la fonction de distribution $f(\theta)$ la plus probable qui maximise l'entropie associée à $f(\theta)$ mais soumise à la contrainte de la valeur S fixée.
 - ▶ Deuxièmement, à partir de cette distribution, on calcule l'entropie
 - ▶ Donc on trouvera l'entropie d'orientation en fonction du paramètre d'ordre S .

- ▶ On cherche la fonction $f(\theta)$ qui donne une valeur stationnaire à l'intégrale suivante $\int f(\theta) \ln f(\theta) \sin \theta \, d\theta$ soumise à la contrainte suivante: $\int \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) \sin \theta \, d\theta = S$ où S est constant.
- ▶ Equation d'Euler-Lagrange:

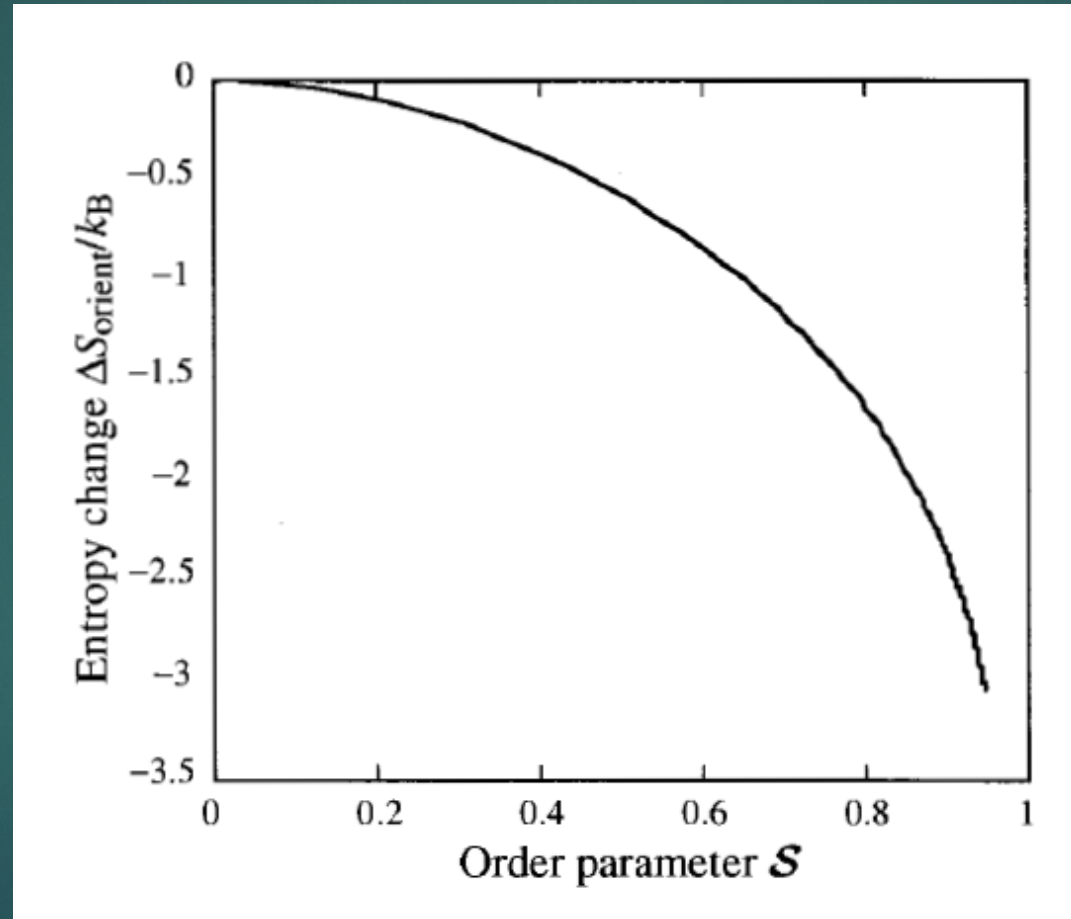
$$\ln f + \frac{3\lambda}{2} \cos^2 \theta + 1 - \frac{\lambda}{2} = 0$$

- ▶ Solution :

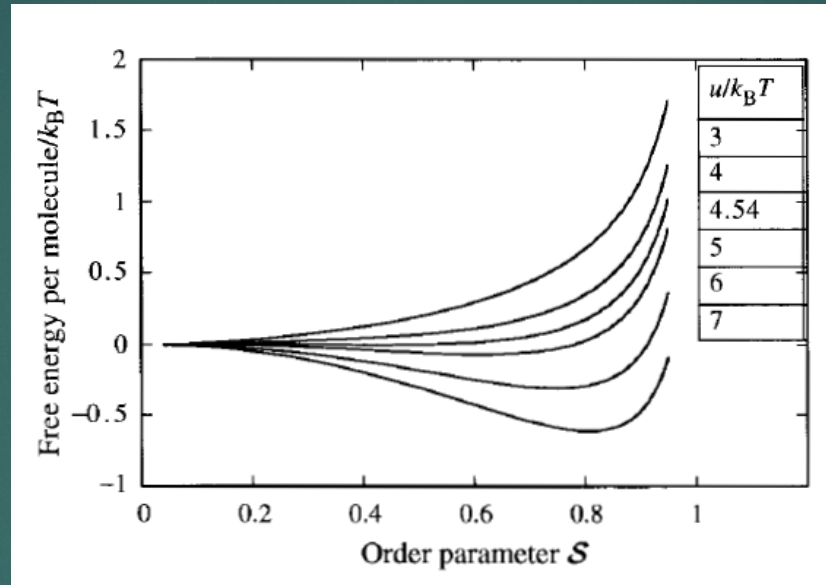
$$f(\theta) = \exp(3 \lambda \cos^2 \theta)$$

où λ est le multiplicateur de Lagrange.

Entropie d'orientation par molécule en fonction du paramètre d'ordre S
(pour une valeur de λ donnée) :



- ▶ On peut à présent, via une formule précédente, calculer l'énergie libre comme étant une fonction du paramètre d'ordre pour différentes valeurs de $u/k_B T$.

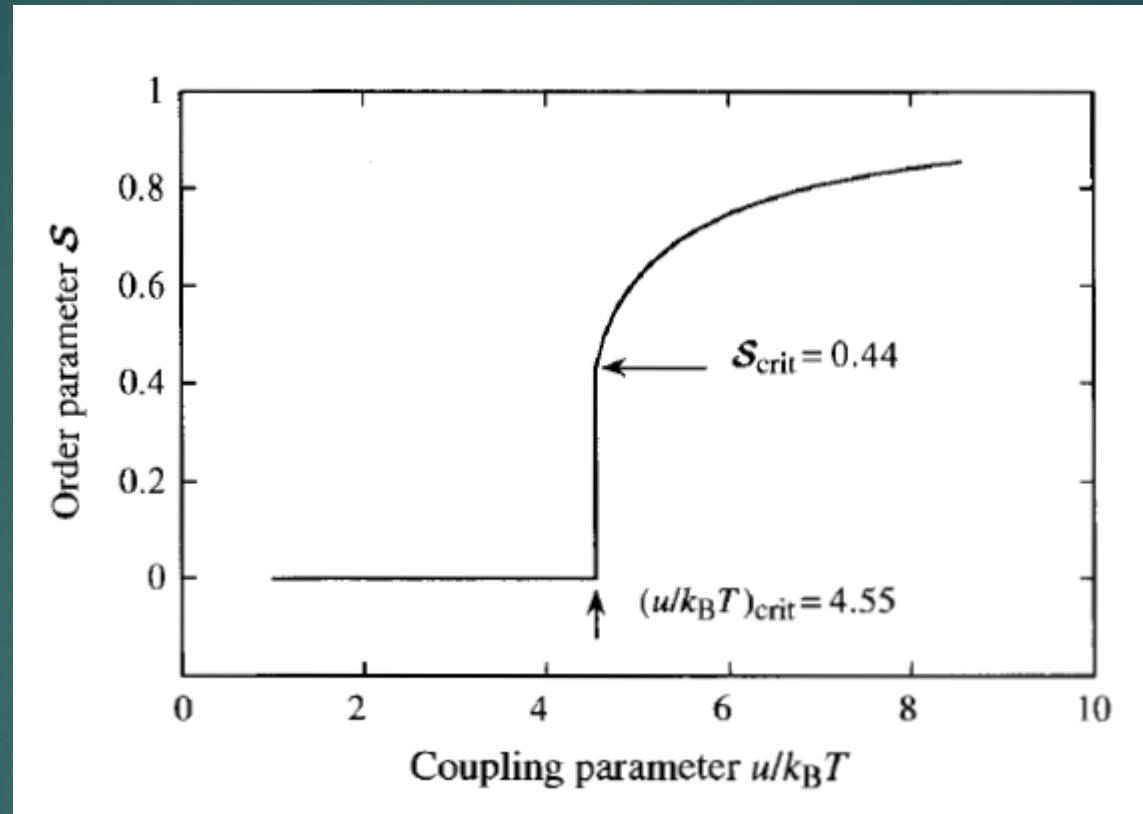


- ▶ Pour $u/k_B T$ relativement petit : minimum d'énergie libre trouvé pour un paramètre d'ordre = 0.

L'énergie libre est dominée par l'entropie orientationnelle → état d'équilibre isotrope

- ▶ Pour des $u/k_B T$ plus élevés : minimum d'énergie libre trouvé pour une valeur de S différente de 0 → état d'équilibre nématique.
- ▶ Transition de phase.

Paramètre d'ordre S en fonction du paramètre $u/k_B T$:



- ▶ On voit une discontinuité (discontinuité dans une dérivée première du potentiel thermodynamique) \rightarrow Transition de phase du 1^{er} ordre.