الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
Département des sciences de la matière



Projet de Synthèse

Présenté pour l'obtention du Diplôme
De Master en physique théorique à hautes énergies

Spécialité : physique théorique à hautes énergies

THEME

Théorie phénoménologique des modèles de Maier et Saupe puis de Landau-de Gennes des transitions de phases dans les cristaux liquides

Préparé et présenté par :

Fouraki Mokhtar

Mémoire soutenu le 05 Septembre 2017 devant le jury composé de :

Président	**: Dr L .DEKAR**
Examinateur 1	**: Dr M.DEHBAOUI**
Examinateur 2	**: Dr A.BOUKAOUD**
Promoteur	**: Dr K.IDRIS-BEY**

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Je profite de cette occasion pour remercier vivement Dieu qui m'a donné le courage, la force, la patience pour réaliser ce modeste travail et j'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce projet de fin d'étude.

En premier lieu, je remercie le Docteur KAMEL IDRIS-BEY professeur à l'université de Médéa Dr YAHYA Farès. En tant qu'encadreur de mon mémoire, il m'a guidé dans ce travail et il m'a aidé à trouver des solutions pour avancer.

Je remercie aussi les membres de jury qui m'ont honoré de bien vouloir examiner ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- A mes très chers parents qui m'ont fourni au quotidien un soutien et une confiance sans failles et de ce fait, je ne saurais exprimer ma gratitude seulement par des mots. Que Dieu les protège et les garde pour nous.

- A mes précieuses sœurs les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à votre égard.

- A mes chers frères que j'aime tant.

- A mes adorables amis, Okbaoui Sidahmed, Nani Ayoub Fardj allah,Moulodi Nabil,Elkaim Mohmed,ben kadi yassin,Mahrai Oussama,Hamdawi hamid,Kawla el Baka et tous mes amis dans cité Kowala Medea et cité 2 ,3 ,et 6 Blida et la cité Afroun pour leur fidélité .

- A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

- A tous les résidents de mon quartier Ankouf djebilla surtout les familles Fouraki et Atanouf .

Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance

FOURAKI .MOKHTAR

Liste des figures

Figure I.1 : Texture des phases smectiques ……...4

Figure I.2 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase smectique……..…4

Figure I.3 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase nématique…….5

Figure I.4 : textures (a, b, c) de phase nématique …….5

Figure I.5 : Représentation de la molécule (5CB)……...6

Figure I.6 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase cholestériques …..……7

Figure I.7 : textures (a, b, c) de phase cholestériques ……7

Figure I.8 : Orientation des molécules dans une phase colonnaire……....8

Figure I.9 : textures (a, b, c)de phase colonnaire ……...8

Figure II.1 : Orientation des mésogènes dans une phase nématique ……...17

Figure II.2 : dépendance de l'énergie libre F et du paramètre d'ordre S en fonction de température ……..25

Figure III.1 : Les trois courbes de courbure distinctes d'un cristal …… 30

Figure III.2 : dépendance de la densité d'énergie libre de Gibbs avec le paramètre d'ordre …….34

Figure. ANNEX .A: une représentation qualitative de la transition solide-liquide-gaz …….…....40

Figure. ANNEX .C1: *La* fonction de Dawson, F(x), près de l'origine……43

Figure .ANNEX.C2: La fonction de Dawson généralisée, $D_{-}(x)$ près de l'origine……44

Résumé :

Dans ce projet de fin d'étude « théorie phénoménologique des Maier et Saupe puis de Landau de-Gennes des transitons de phase dans les cristaux liquides », nous nous intéressons aux cristaux liquides qu'on a classé en cinq phases principales, la phase nématique, smectique cholestérique, isotrope, et la phase colonnaire. Ce sont des phases de la matière intermédiaire entre les liquides et les solides cristallins, et en particulier, nous nous intéressons à la phase transitoire nématique-isotrope (NI), et nous étudions leurs caractéristiques comme la température de transition T_c, le paramètre d'ordre tensoriel $S_{\alpha\beta}$ et la densité d'énergie libre de Gibbs, avec deux modèles différents qui sont basés sur la théorie de Landau des transitions de phase dans les cristaux liquides.

Mots-clés. Modèles de Landau-de Gennes et Maier et Saupe, tenseurs-$S_{\alpha\beta}$, énergie libre, température de transition T_c, cristaux liquides, la phase (NI).

Abstract:

In this end-of-study project "Phenomenological theory of Maier and Saupe, then Landau de-Gennes, phase transition in liquid crystals", we are interested in liquid crystals which have been classified into five main phases, the nematic phase, cholesteric, smectic, isotropic and columnar phase. These are phases of the intermediate material between liquids and crystalline solids, and in particular we are interested in the nematic-isotropic transient phase (NI), and we study their characteristics as the transition temperature T_c, the tensor order-$S_{\alpha\beta}$ and the Gibbs free energy density, with two different models that are based on the Landau theory of phase transitions in liquid crystals.

Keywords. Models of Landau-de Gennes and Maier&Saupe, tensors-$S_{\alpha\beta}$, temperature of transition T_c, liquid cristal, phase (IN).

الملخص :

في ه ذا المشروع من نهاية مرحلة التعليم لأجل نيل شهادة الماستر و الذي يحمل عنوان « النظرية الفينومونولوجية لمايز و سوب إضافة إلى لندو ديجاين في الأطوار الانتقالية للبلورات السائلة ».

ركزنا اهتمامنا على البلورات السائلة والتي قمنا بتقسيمها إلى خمسة أقسام وه ي النيماتيك , ألسمكتيك, الكلستريك, المتناظرة, وأخيرا الكلينير وهي الأقل معرفة ودراسة .وهي عبارة عن أطوار متواجدة بين الطور السائل والطور الصلب البلوري وقد ركزنا في ه ده الدراسة على الطور المتناظر النيماتيكي (IN) ودلك بدراسة كل خصائصه الفيزيائية من درجة حرارته الانتقالية T_c الى التنسور $S_{\alpha\beta}$ وكثافة حرارته الحرة للعالم جيبس و ذلك باستعمال نموذجين من الدراسة النظرية و التي أساسها نظرية العالم الفيزيائي لندو في الأطوار الانتقالية في البلورات السائلة.

كلمات المفتاح : نموذج لندو ديجان,مايز و سوب , التنسور, الحرارته الانتقالية , البلورة السائلة.

Remerciements……...….. I

Dédicaces……... ……. … II

Liste des figures……...….. . III

Résumé……. IV

Sommaire:

Introduction générale……... 1

Chapitre I: Généralité sur les cristaux liquides

I.1.Introduction…….. 2

I.2. phase smectique …….. 3

I. 3. phase nematique ……....4

I. 4. phase cholestérique ……. 6

I. 5. phase colonnaire ……..... 7

I. 6. Applications des cristaux liquides ……... 9

I. 7.conclusion …. …….. 9

Chapitre II: Modèle de Maier et Saupe

II.1.Introduction….....11

II.2. Calculs préliminaires du modèle de Maier Saupe …… 11

II.2.1 le Tenseur d'ordre $S_{\alpha\beta}$ ……..17

II.2.2. Propriétés du tenseur paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$ ……..18

II.2.3. Le directeur n (r) …… 20

II.3. Théorie du modèle ……..... 22

II.4. Conclusion……..…….. 26

Chapitre III : Modèle de Landau-de Gennes

III.1. Introduction……..... 27

III.2. Description phénoménologique..…… 27

III.3.1. Energie libre de Landau-de Gennes ……..…27

III.3.2. Energie libre de Frank-Oseen ……..…29

III.4. Transition de phase nématique-isotrope ……..33

III.5. Théorie de landau de- Gennes ……33

III.6. Conclusion ……..... 38

Conclusion Générale…….. 39

ANNEXE A……..40

ANNEXE B……...41

ANNEXE C……...42

Référence…….... 45

Introduction Générale :

Dans le monde moderne les cristaux liquides jouent un rôle central dans notre quotidien, c'est pour cette raison que l'on a choisi de le faire comme intitulé de notre projet de fin d'étude « théorie phénoménologique des Maier et Saupe puis de Landau de-Gennes des transitons de phase dans les cristaux liquides ». C'est en effet un matériau de la vie de tous les jours, puisque nous possédons tous des ordinateurs, des téléphones portables ou autres écrans de montre et de télévision. Même avant cela, des cristaux liquides se retrouvaient dans la pharmacologie, la cosmétique ainsi que dans notre propre corps. La problématique de notre travail réside dans une première approche de cet état si particulier.

Pour répondre à la question « Qu'est-ce qu'un cristal liquide et quels sont les théories qui s'appliquent aux phases qui caractérisent ces cristaux liquides ? »Nous avons divisé notre mémoire on trois chapitres, le premier porte sur les généralités des cristaux liquides, le deuxième sur le modèle de Maier et Saupe, et le troisième sur le modèle de Landau-De Gennes des transitions de phase nématique isotrope.

Dans le premier chapitre, nous rappelons tout d'abord les structures et les propriétés des cristaux liquides, en insistant plus particulièrement sur les différentes phases de transitions nématique, smectique, la symétrie dans les phases nematique et smectique ainsi que l'ordre des transitions de phases. Nous rappelons ensuite les différentes textures de chaque phase pour faire la comparaison. Nous donnons en fin de ce premier chapitre les applications des cristaux liquides aux différents domaines.

Dans le deuxième chapitre nous appliquons un modèle microscopique pour la transition de phase dans un cristal liquide nématique c'est le modèle de Maier et Saupe qui repose sur deux hypohèses simplificatrices pour déterminer le paramètre qui caractrise la phase nématique isotrope .

Dans le troisième chapitre nous appliquons un autre modèle, plus simple que le modèle de Maier et Saupe, qui à été proposé par de Gennes et qui généralise la méthode proposé par Landau pour prédire l'évolution d'un paramètre d'ordre au voisinage de la température de transition de phase dans la phase nématique isotope : c'est le modèle de Landau de Gennes.

Et enfin comme applications nous utilisons la programmation sous MATLAB pour tracer les courbes des grandeurs physiques spécifiques des transitions de phase, ce qui nous a permis d'identifier les températures spéciales des transitions et les paramètres de transitons des phases.

CHAPITRE I

Généralités sur les cristaux liquides

I.1. Introduction :

L'étude des cristaux liquides a commencé entre 1850 et 1880 **[1]**, avec l'observation de substances d'origine biologique qui présentaient plusieurs points de fusion. Un peu plus tard, on a découvert qu'il s'agissait d'un état de la matière combinant des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé.

En 1888, l'autrichien Friedrich Reinitzer et son collègue Lehmann qui étudiaient les cristaux de benzoate de cholestérol qui sont extraits de calculs biliaires, ont découvert qu'ils possédaient l'aspect caractéristique des cristaux lorsqu'on les observe sous lumière polarisée mais qu'ils coulaient comme des liquides. De là est né le nom de « cristal liquide » **[1]**.

Le physicien allemand Otto Lehmann proposa le nom de cristal liquide en 1890 pour ces substances étranges.

Reinitzer avait commencé à caractériser ce produit en étudiant sont point de fusion, et il avait noté un phénomène inhabituel, ce composé semblait avoir deux point 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 inverse se produisaient, alors que les cristaux qui ont une structure tridimensionnelle, bien définie à l'échelle atomique sont souvent biréfringent, en revanche les liquides, dont les molécules sont distribuées aléatoirement sont caractérisés par un indice de réfraction **[2].**

Georges Friedel a été le premier à comprendre l'existence de ces nouveaux états de la matière, séparés des états liquide et solide cristallin par des transitions de phases.

Lehmann et Reinitzer surpris d'observer de la biréfringence dans la phase liquide intermédiaire du benzoate de cholestérol décidèrent d'appeler cette phase cristal liquide **[3]**.

Il existe plusieurs types de cristaux liquides **[4, 5]** dont les principaux sont :

-les cristaux liquides thermotropes :

La phase d'un cristal liquide thermotrope change du solide cristallin au cristal liquide quand la température est augmentée au dessus de son point de fusion.

-les cristaux liquides lyotropes :

Les composés qui manifestent une phase cristal liquide dépendant de la concentration du mélange. Les molécules amphiliques dans l'eau forment une phase qui se range dans cette catégorie.

-les cristaux liquides polymériques :

qui sont des polymères possédant un état cristal liquide.

Les cristaux liquides se classent en quatre principaux phases : Smectiques, nématique, cholestériques et Colonnaire **[6, 7].**

I.2. Phase smectique:

Les phases smectiques sont organisées dans une structure en couches **[8, 9]**. Il existe plusieurs phases smectiques du type : A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K. Les cristaux liquides étant structurellement semblables aux formes que prend-le savon en solution, cette phase est nommée « smectique » du grec (σμεγτα) smecta « savon» aussi smectique veut dire les formes, corps, phases, etc. du premier type, parce que les savons dans les conditions ordinaires de température, sont du groupe premier type, et que les Oléates de potassium, en particulier, ont été les premiers corps signalés de ce genre **[10, 11]**. La phase smectique A* où les molécules sont chirales disposées en couches et perpendiculaires au plan des couches devient nématique chirale au dessus d'une température critique **[12]**.

Les phases smectiques (figure I.1) correspondent à des molécules organisées en couches. Dans ces couches, les molécules peuvent se déplacer comme dans un liquide, mais le saut d'une molécule d'une couche à une autre demande une énergie beaucoup plus élevée. Au sein de la couche, les molécules tendent à garder une orientation commune.



Figure I.1: Texture des phases smectiques :
(a, b). La texture du ventilateur focal-conique d'un cristal liquide smectique.
(c). La texture du ventilateur focal-conique d'un cristal liquide smectique Chirale. **[22]**.

L'ordre d'orientation entre deux couches successives n'est pas systématique, différents types de phases smectiques existent **[13]**. Les molécules peuvent ainsi être perpendiculaires aux couches (smectique A) ou inclinées par rapport au plan des couches (smectique C), posséder ou non des ordres de liaison ou de position à l'intérieur des couches (figure I.2). Toutes ces possibilités donnent lieu à un très grand nombre de mésophases smectiques de A à K.

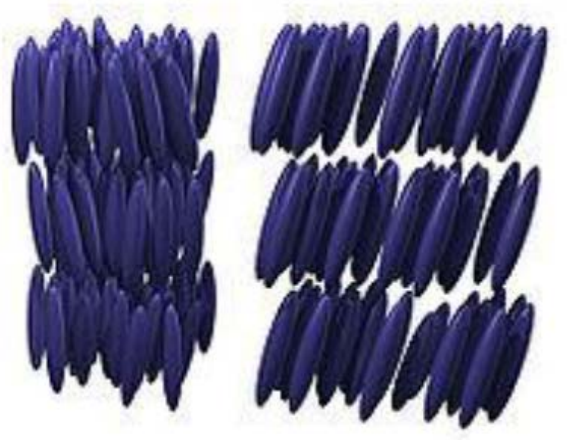


Figure I.2: Positionnement et orientation des molécules dans une phase smectique,
(à gauche) : smectique A ; (à droite) : smectique C. **[22]**.

I.3. phase nematique :

La phase qui est la moins ordonnée ou les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, est dite « Nématique » (du grec (νεμα)

nema « fil »). Du second type à cause de discontinuités linéaires contournées comme des fils, qui ont leurs caractères saillants [14]. La phase nématique est la mésophase la plus proche du liquide isotrope. Les molécules, qu'elles soient en forme de bâton ou de disque possèdent uniquement un ordre d'orientation [9]. La transition de phase liquide isotrope-nématique est caractérisée par ce paramètre d'ordre : l'orientation moyenne des molécules [11, 15].

Il ne faut pas imaginer les molécules figées comme dans un cristal, elles diffusent comme dans un liquide mais conservent globalement une direction unique comme c'est montré dans la (figure I.3) [9,16].



Figure I.3 : Positionnement et orientation des molécules dans une phase nématique. [22].

La figure I.4 montre la texture d'une phase nématique.

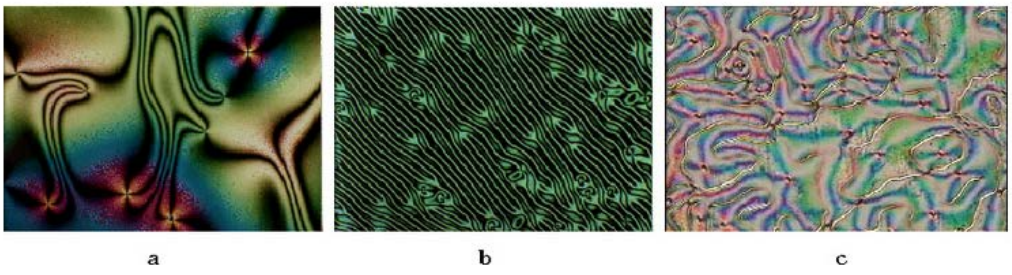


Figure I.4: (a) texture de Schlieren d'un film nématique avec des défauts de point de surface.
(b) Film nématique mince sur surface isotrope: périodicité à 1 dimension.
(c) Texture semblable au fil nématique. [22].

Les molécules allongées en forme de bâtonnets produisent généralement des phases nématiques [11].

Exemple de molécule qui présente une phase nématique :

La molécule 4-pentyl-4-cyanobiphenyle (5CB)

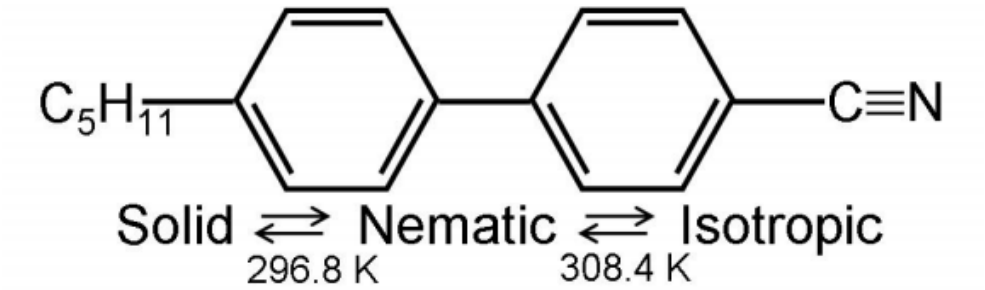


Figure I.5: Représentation de la molécule (5CB).

La molécule 5CB, formée de deux parties différentes liées chimiquement, passe donc par une phase mésomorphe complexe entre l'état solide et l'état liquide isotrope [22].

I.4. Phase cholestérique :

La phase qui doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol, correspond à des molécules chirales présentant une activité optique située dans les plans parallèles. Dans chaque plan les molécules sont rangées à plat et parallèlement les une aux autres **[9, 17]**. La morphologie des molécules donnant lieu à une phase nématique est constituée d'une partie rigide, des cycles aromatiques par exemple, et d'une extrémité flexible comme une chaîne grasse. Si les nématiques sont chiraux (cas des esters de cholestérol de Reinitzer), ils peuvent s'arranger de manière périodique, en hélice (figure I.6). Cette phase est appelée phase nématique élicoïdale (ou phase cholestérique), elle est caractérisée par le pas « cholestérique » c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles, une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes. Il est important de noter que les couches sont « virtuelles » car la rotation est continue le long du directeur. Typiquement, le pas varie du dixième de micron au micron, il est donc de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes du domaine du visible.



Figure I.6: Positionnement et orientation des molécules dans une phase cholestérique. **[22]**.

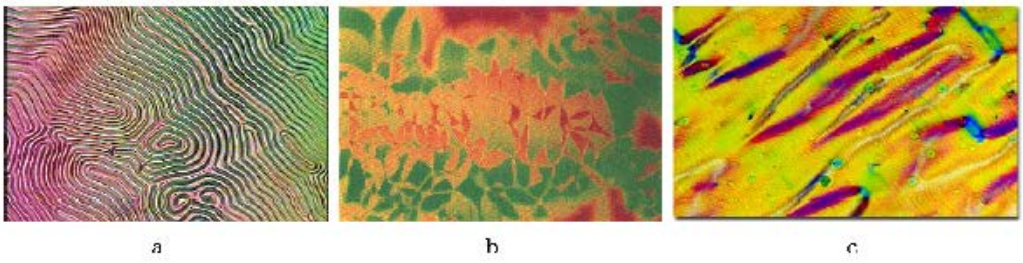


Figure I.7 : (a) texture de cholestérique. Photo gracieuseté d'Ingo Dierking.
(b) Un cristal liquide cholestérique à courte portée . Photo courtoisie de Per Rudqvist.
(C) Orientation à longue distance d'un cristal liquide cholesterique se produisent à des intensités de champ magnétique supérieures à 2 Tesla. **[22]**.

I.5. Phase colonnaire :

Les molécules discoïdes peuvent former des phases nématiques ou smectiques mais elles peuvent aussi s'empiler pour former des phases colonnaires (figure I.7), de géométrie variable en verticale oblique **[18]**. Elles sont généralement identifiées en microscopie optique par des textures en éventail caractéristiques de l'empilement courbé de cylindres parallèles de densité constante (domaines développables). Elles sont des réseaux bidimensionnels de tubes liquides **[18]**.



Figure I.8 : Orientation des molécules dans une phase colonnaire. [22].

Les molécules en forme de disque peuvent présenter des phases cristal liquides colonnaires. Dans la phase colonnaire hexagonale (figure I.8), ces molécules s'empilent comme des assiettes pour former des colonnes qui s'arrangent suivant un réseau hexagonal bidimensionnel. Les colonnes sont fluides en ce sens que les distances entre deux molécules d'une même colonne fluctuent plus ou moins fortement et qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance. D'autre part il n'existe aucune corrélation de position entre les molécules appartenant à deux colonnes voisines.

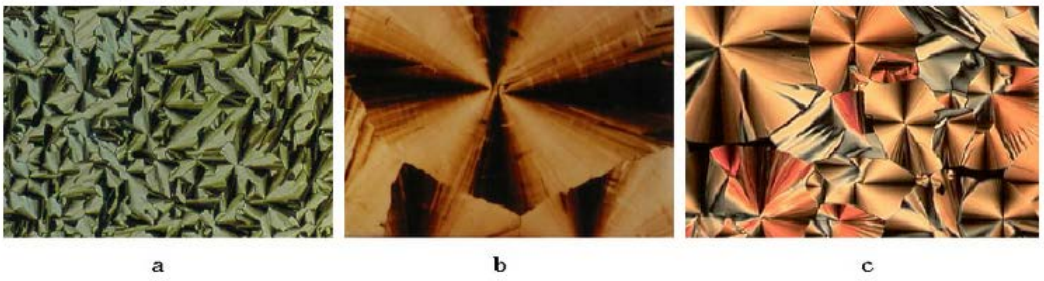


Figure I.9 : (a) Phase colombienne hexagonale .
(b) Phase rectangulaire d'un : discotic liquid crystal.
(c) phase cristalline hexagonale. [22].

Celle-ci, contrairement aux précédentes, est faite des molécules en forme de disque. Si ces molécules peuvent aussi présenter des phases nématiques, elles s'empilent parfois pour donner une phase colonnaire, semblables à des piles d'assiettes les unes à côté des autres, et très proche de l'organisation de certains cristaux. Toutefois, cette phase est encore peu connue et peu étudiée.

I.6. Applications des cristaux liquides:

- Dans les écrans LCDs, mis au point par le Suisse Martin Schadt, sont composés de plusieurs couches. Sans entrer dans les détails, ils utilisent la propriété des cristaux liquides de faire tourner la polarisation, mais aussi leur réaction lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique.

- Dans les cosmétiques et la pharmacologie, des cristaux liquides lyotropes sont parfois présents, principalement pour leur faculté de lier l'huile et l'eau. Quant aux thermotropes, ils sont parfois utilisés en phase cholestérique dans des produits de beauté pour leur aspect purement esthétique. En effet, ils présentent de belles couleurs irisées.

Toujours avec les cristaux liquides cholestériques, des détecteurs de température précis sont fabriqués. En effet, le «pas» hélicoïdal du cholestérique est très sensible aux variations de températures, qui induisent un changement de couleur du cristal. Certaines encres, notamment utilisées dans les billets de banques, contiennent aussi des cristaux liquides cholestériques, toujours pour leur propriété de changer de couleur. Il y a encore des applications de cristaux liquides en alimentation, en médecine, en télécommunication, en électronique, et dans d'autres domaines.

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre de généralités sur les cristaux liquides, nous avons présenté les différentes phases qui se produisent dans les cristaux liquides. Ces phases sont perceptibles par les molécules constituant ces cristaux liquides. On distingue ces molécules par leur forme, leur position, leur orientation et leur couleur.

Les cristaux liquides représentent une phase de la matière intermédiaire entre les liquides et les solides cristallins, dans lesquelles on identifie une phase ayant perdu la symétrie de position : phase mésomorphe gardant la symétrie d'orientation. En particulier, les molécules peuvent se déplacer librement, mais elles tendent à s'orienter localement dans une direction commune. Ces états sont caractérisés par la présence de défauts ponctuels ou de ligne.

L'objectif principal de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude phénoménologique, dans le cadre de la théorie de landau puis de Landau-de Gennes et de Maier et Saupe des transitions de phases dans les cristaux liquides.

CHAPITRE II

Modèle de Maier et Saupe

II.1. Introduction :

Maier et Saupe dans une série d'articles (1958-1960) ont donné un modèle microscopique pour la transition de phase dans un cristal liquide nématique. La théorie de Maier-Saupe repose sur trois hypothèses **[1]**.

1. les interactions dépendantes de l'orientation de van der Waals entre les molécules (ces interactions peuvent être également attractives).

2. La configuration des centres de masse n'est pas affectée par l'interaction dépendante de l'orientation.

3. L'approximation du champ moyen.

Nous considérons des molécules non polaires semblables à des rondelles interagissant via des interactions de van der Waals. Nous nous limitons à la partie dépendante de l'orientation et nous supposons qu'une molécule particulière ressente l'interaction moyenne des molécules voisines. Nous supposons également que les molécules sont disposées de manière sphérique et symétrique et que la distribution des orientations de chaque molécule est décrite par le paramètre d'ordre moyen S.

Ces hypothèses permettent de dériver le potentiel effectif pour chaque molécule avec l'orientation u :

II .2 . Calculs préliminaires du modèle de Maier et Saupe :

Le point de départ dans la description théorique du diagramme de phases des mélanges binaires des cristaux liquides nématique de faible masse molaire et de polymère à chaînes flexibles doit exprimer toute la densité f d'énergie libre F en termes d'addition simple des densités d'énergie libre de mélange isotrope $f^{(i)}$ et de l'ordre nématique $f^{(n)}$ selon l'équation :

$$f = \frac{\Delta F}{n_0 k_B T} = f^{\,(\mathrm{i})} + f^{\,(\mathrm{n})} = \frac{\Delta F^{(\mathrm{i})}}{n_0 k_B T} + \frac{\Delta F^{(\mathrm{n})}}{n_0 k_B T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

où

n_0: est le nombre totale de sites dans tout le réseau ;

k_B : est la constante de Boltzmann ;

T : est la température du système.

La théorie de Maier-Saupe **[19]**. Considère un ensemble de molécules mésogènes en forme de bâtonnet dont les axes forment des angles θ avec un axe de référence Oz. Après un calcul statistique en fonction de l'angle θ, le comportement thermodynamique des molécules dans l'état nématique ou isotrope est décrit par la densité d'énergie libre :

$$f^{\,(\mathrm{n})} = \frac{\Delta F^{(\mathrm{n})}}{n_0 k_B T} = \frac{\varphi_1}{N_1}\left[-\ln Z + \frac{1}{2}\nu\varphi_1 S^2\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Et

$$\varphi_1 = \frac{n_1 N_1}{n_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$\varphi_2 = \frac{n_2 N_2}{n_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

φ_1 : La fraction volumique de cristal liquide.

φ_2 : La fraction volumique de polymère.

Où $F^{\,(\mathrm{n})}$ représente l'énergie libre nématique pour tous les réseaux moléculaires et $f^{\,(\mathrm{n})}$ est sa valeur pour un seul réseau (la densité de l'énergie libre). Nous considérons que le mélange est constitué de n_1 molécules de cristaux liquides possédant N_1 unité répétitives dispersées dans une matrice de polymère avec n_2 chaînes linéaires et flexibles ayant N_2 comme degré de polymérisation. Le nombre total des molécules dans le mélange est $n_0 = n_1 N_1 + n_2 N_2$. Et ν représente le paramètre d'interaction quadripolaire en phase nématique dû aux seules forces de Van Der Waals et est inversement proportionnel à la température T :

$$\nu = 4.541\,\frac{T_{NI}}{T} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

La constante 4.54 est caractéristique au cristal liquide E7 qui est un mélange de 4CLs(5CB et 7CB) **[19 ,20]**. T_{NI} est la température de transition nématique isotrope et S est le paramètre d'ordre nématique donné par l'expression :

$$S = \frac{1}{2}\left(3\langle cos^2\theta\rangle - 1\right) \ldots\ldots (6)$$

θ est l'angle que fait le directeur avec un axe de référence Oz. Le symbole < > indique qu'il faut prendre la moyenne par rapport à la distribution angulaire. La fonction de distribution d'équilibre est donnée par :

$$f(\theta) = \frac{e^{-U(\theta)/k_B T}}{Z} \ldots\ldots (7)$$

k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

U(θ) est un potentiel d'orientation donné par la relation :

$$U(\theta) = -\frac{m}{2}\left[3cos^2\theta - 1\right] \ldots\ldots (8)$$

Les potentiels chimiques de la théorie de Maier-Saupe peuvent se dériver à partir de l'énergie donnée par :

$$\mu_1^{(n)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(\mathrm{n})}/k_B T}{\partial n_1}\right)_{n_2} \ldots\ldots (9)$$

$$\mu_1^{(n)} = -lnZ - n_1\frac{\partial lnZ}{\partial n_1} + \frac{1}{2}\,\nu\varphi_1 S^2 + \frac{1}{2}\,\nu n_1 S^2\frac{\partial\varphi_1}{\partial n_1} + \nu n_1\varphi_1 S\frac{\partial S}{\partial n_1} \ldots\ldots (10)$$

Ou :

- $n_1\frac{\partial lnZ}{\partial n_1} = n_1\frac{dlnZ}{d\varphi_1}\frac{\partial\varphi_1}{\partial n_1} = \varphi_1\varphi_2\nu S\left(S + \varphi_1\frac{dS}{d\varphi_1}\right) \ldots\ldots (11)$
- $\nu n_1\varphi_1 S\frac{\partial S}{\partial n_1} = \nu S\varphi_1^2\varphi_2\frac{dS}{d\varphi_1} \ldots\ldots (12)$

Donc :

$$\mu_1^{(n)} = -lnZ + \frac{1}{2}\,\nu\varphi_1^2 S^2 \quad \text{.....(13)}$$

Pour la seconde composée :

$$\mu_2^{(n)} = \left(\frac{\partial \Delta F^{(n)}/k_B T}{\partial n_2}\right)_{n_1} \quad \text{.....(14)}$$

D'où :

$$\mu_2^{(n)} = -n_1 \frac{\partial lnZ}{\partial n_2} + \frac{1}{2}\,\nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} + \nu n_1 \varphi_1 S \frac{\partial S}{\partial n_2} \quad \text{.....(15)}$$

Avec :

- $n_1 \frac{\partial lnZ}{\partial n_2} = n_1 \frac{dlnZ}{d\varphi_1}\frac{\partial \varphi_1}{\partial\, n_2} = \frac{N_2}{N_1}\varphi_1^2 \nu S\left(S + \varphi_1 \frac{dS}{d\varphi_1}\right)$ .....(16)
- $\frac{1}{2}\,\nu n_1 S^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = -\frac{1}{2}\frac{N_2}{N_1}\nu S^2 \varphi_1^2$ .....(17)
- $\nu n_1 S \frac{\partial S}{\partial n_2} = -\nu S \varphi_1^3 \frac{N_2}{N_1}\frac{dS}{d\varphi_1}$ .....(18)

D'où :

$$\mu_2^{(n)} = \frac{1}{2}\,\frac{N_2}{N_1}\nu\varphi_1^2 S^2 \quad \text{.....(19)}$$

L'équation *Z* représente la fonction de partition telle que :

$$Z = \int d(cos\theta)\, e^{-U(\theta)/k_B T} \quad \text{.....(20)}$$

Dans l'équation, *m* représente l'amplitude du potentiel d'interaction nématique qui à partir de la théorie du champ moyen de Gennes-Brochard **[21]**. est exprimé en fonction de ν, φ_1 et *S* après minimisation de l'énergie libre nématique par rapport à *S*.

m = $\nu\varphi_1 S$ …… ……...(21)

La variation du paramètre d'ordre *S* en fonction de la température et de la composition peut être déterminée numériquement en résoudre l'équation suivante :

S = $\frac{\partial lnZ}{\partial m}$ ..... (22)

La foncion de parition anisotropique Z est :

Z = $\int e^{-U(\theta)/k_B T} d(cos\theta) = \int e^{-m(3cos^2\theta-1)/2k_B T} d(cos\theta)$ ……..(23)

On pose :

X = cosθ……(24)

On remplace équation (24) dans équation (23) en trouve :

Z = $\int e^{-m(3X^2-1)/2k_B T} dX$ …… …...(25)

m = m(θ) = $\frac{1}{2}\nu\varphi_1(3X^2-1)$ …… ..(26)

$\Longrightarrow (3X^2-1) = \frac{2m}{\nu\varphi_1}$ …… ……...(27)

Z = $\int e^{-1\left[\frac{1}{2}\nu\varphi_1(3X^2-1)^2)\right]/2k_B T} dX$

=$\int e^{-1\left[\frac{1}{2}\nu\varphi_1\frac{4}{\nu^2\varphi_1^2}m^2)\right]/2k_B T} dX$

=$\int e^{-\frac{1}{4k_B T\nu\varphi_1}m^2} dX$……(28)

Avec :

dm = $\frac{1}{2}\nu\varphi_1 6XdX$ = 3 $\nu\varphi_1 XdX$……(29)

$$m = \frac{1}{2}\nu\varphi_1 3X^2 - \frac{1}{2}\nu\varphi_1 = \frac{3}{2}\nu\varphi_1 X^2 - \frac{1}{2}\nu\varphi_1 \quad \text{.....(30)}$$

$$\Longrightarrow \left(m + \frac{1}{2}\nu\varphi_1\right) = \left(\frac{3}{2}\nu\varphi_1\right)X^2 \quad \text{.....(31)}$$

$$\Longrightarrow \left(m + \frac{1}{2}\nu\varphi_1\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\nu\varphi_1\right)^{\frac{1}{2}}X \quad \text{.....(32)}$$

$$\Longrightarrow X = \left[\frac{m+\frac{1}{2}\nu\varphi_1}{\frac{3}{2}\nu\varphi_1}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{.....(33)}$$

Et $dX = \frac{dm}{3\nu\varphi_1 X} = \frac{dm}{3\nu\varphi_1\left[\frac{m+\frac{1}{2}\nu\varphi_1}{\frac{3}{2}\nu\varphi_1}\right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{2dm}{\frac{3}{2}\nu\varphi_1\left[\frac{m+\frac{1}{2}\nu\varphi_1}{\frac{3}{2}\nu\varphi_1}\right]^{\frac{1}{2}}}$

$$= \frac{2dm}{\left[\frac{3}{2}\nu\varphi_1\left(\frac{m+\frac{1}{2}\nu\varphi_1}{\frac{3}{2}\nu\varphi_1}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{.....(34)}$$

d'où :

$$Z = \int \frac{2}{\left(\frac{3}{2}\nu\varphi_1\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{e^{-\frac{1}{4k_B T}\frac{1}{\nu\varphi_1}m^2}}{\left(m+\frac{1}{2}\nu\varphi_1\right)^{\frac{1}{2}}} dm \quad \text{.....(35)}$$

Remarque :

On n'a pas réussi à résoudre cette intégral compliquée c'est pour cette raison on est passé a une autre méthode de modèle de Maier et Saupe qui repose sur un paramètre d'ordre sous forme d'un tenseur $S_{\alpha\beta}$.

II .2.1 . Le Tenseur d'ordre $S_{\alpha\beta}$:

Nous allons d'abord essayer de caractériser une mésophase nématique. Supposons que les molécules composant une nématique sont rigides et en forme de tige. Ensuite, nous pouvons introduire un vecteur unitaire $u^{(i)}$ le long de l'axe de la ième molécule qui décrit son orientation. Comme les cristaux liquides possèdent un centre de symétrie, la moyenne de $u^{(i)}$ disparaît. Il n'est donc pas possible d'introduire un paramètre d'ordre vectoriel pour des cristaux liquides, et il faut tenir compte des harmoniques supérieures (tenseur).

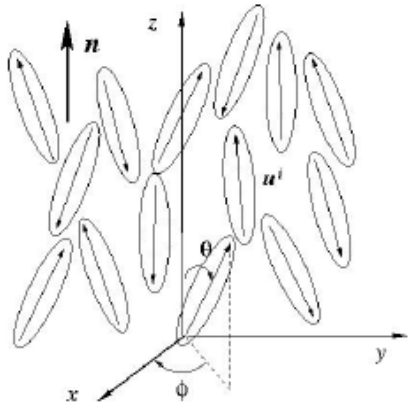


Figure II 1: Orientation des mésogènes dans une phase nématique. Un vecteur unitaire $u^{(i)}$ le long de l'axe de la ième molécule décrit son orientation. Le directeur n montre l'alignement moyen. **[22]**.

Un paramètre d'ordre naturel pour décrire l'ordre dans la phase nématique (ou cholesterique) c'est le tenseur de second ordre.

$$S_{\alpha\beta}(r)=\frac{1}{N}\sum_i\left(u_\alpha^{(i)}u_\beta^{(i)}-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \quad \text{(36)}$$

Lorsque la somme est sur toutes les molécules N dans un volume petit mais macroscopique situé au point (r); les indices α, β = (x, y, z) fait apparait le tenseur de second ordre **[22]**.

II .2.2 . Propriétés du tenseur paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$:

1. Le tenseur $S_{\alpha\beta}$ est symétrique

$S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ ……(37)

Depuis $u_\alpha^{(i)} u_\beta^{(i)} = u_\beta^{(i)} u_\alpha^{(i)}$ et $\delta_{\alpha\beta} = \delta_{\beta\alpha}$

2 .Il est sans trace

Tr $S_{\alpha\beta}$ =$\sum_{\alpha=(x,y,z)} S_{\alpha\alpha} = \frac{1}{N}\sum_i [\left(u_x^{(i)}\right)^2 + \left(u_y^{(i)}\right)^2 + \left(u_z^{(i)}\right)^2 - \frac{1}{3}3\ )]$= 0….. (38)

Puisque u est un vecteur unitaire.

3. Dans la phase isotrope $S_{\alpha\beta}^{iso}$ = 0.

Pour prouver cela, transformons tout en système de coordonnées sphériques (dans la phase isotrope toutes les directions sont équivalentes - les coordonnées sphériques permettent une formulation simple de ce fait).

u_x = sinθ cosφ

u_y = sinθ sinφ …… (39)

u_z = cosθ

Puis :

$S_{\alpha\beta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\ d\theta$ P (θ,φ) ($u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$) …… (40)

Où P (θ,φ) est la probabilité de trouver une molécule avec l'orientation donnée par les angles, (θ,φ) .

Il est clair que dans la phase isotrope, P_{iso} est une constante.

Les conditions de normalisation exigent que :

$P_{iso} = \frac{1}{4\pi}$ …….. (41)

Et

$2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\ d\theta = 4\pi$…….. (42)

Notez que l'intégration sur θ est de 0 à $\frac{\pi}{2}$, mais nous doublons la valeur de l'intégrale à Compenser l'intégration conventionnelle de 0 à π en coordonnées sphériques. Cela est dû u à –u indistinguable (pour les molécules non polaires).

Les orientations utilisant des vecteurs, pour lesquels les directions opposées sont évidemment distinguables.

Il est facile de voir que dans la phase isotrope les termes croisés $S_{xy} = S_{yz} = S_{xz} = 0$ à cause de la Intégration (fonction périodique intégrée sur toute sa période). Considérons l'un des Composants diagonaux, par exemple S_{zz}

$$S_{zz} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \; d\theta \; P(\theta,\varphi) \left(cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) =$$

$$4\pi \, P_{iso} \int_0^1 \left(cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) d(\cos\theta) = \frac{2\pi}{3}(x^3 - x)]_0^1 = 0 \quad \text{.....(43)}$$

D'une manière similaire, on peut montrer que les deux autres composants diagonaux sont égaux à zéro.

5. Dans une nématique parfaitement alignée (avec les molécules le long de l'axe z), géométrie prolatée

$$S^{prolate} = \begin{pmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{pmatrix} \text{.....(44)}$$

Pour prouver cela, il suffit de calculer uniquement la composante S_{zz} :

$$S_{zz} = u_z u_z - \frac{1}{3} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \text{ .....(45)}$$

Gardant à l'esprit que S est symétrique et sans tracés, nous obtenons l'équation (40).

6. Dans une géométrie oblate parfaitement alignée ($u_z = 0$)

$$S^{oblate} = \begin{pmatrix} 1/6 & 0 & 0 \\ 0 & 1/6 & 0 \\ 0 & 0 & -1/3 \end{pmatrix} \text{.....(46)}$$

Conclusion :

Ces propriétés nous disent que S est un très bon candidat pour le paramètre d'ordre de notre système.

Il est égal à zéro dans la phase isotrope, il est sensible à la direction de l'orientation moyenne des molécules ainsi qu'à la distribution moléculaire autour de leur orientation moyenne.

Il est en effet souvent utilisé pour décrire des situations difficiles, y compris la présence de défaut du système. Donc le paramètre d'ordre ou bien le tenseur d'ordre dans ce cas est une fonction des coordonnées spatiales qui peut exprimer les transitions dans la phase nématique-isotrope (NI) **[22]**.

II. 2. 3. Le directeur n (r):

Dans la section précédente, nous avons montré que le tenseur de l'ordre est un candidat approprié pour un paramètre d'ordre d'un Mésophase nématique. Il est toutefois plutôt gênant d'utiliser car il manque d'une interprétation physique claire.

En effet, dans certains cas particuliers, nous pouvons trouver une représentation plus pratique, en particulier dans ces systèmes Où le degré d'ordre ne change pas et donc seulement l'orientation moyenne des molécules qui est intéressante.

En général, tout tenseur symétrique de second ordre a 3 valeurs propres réelles et trois correspondants d'orthogonaux vecteurs propres. Comme ce tenseur est symétrique, composé d'une matrice 3 × 3, donc on peut trouver un système de coordonnées cartésiennes dans lequel il est diagonal avec diagonale d'éléments $\frac{2}{3}$ S, $\frac{-1}{3}$ S + B, $\frac{-1}{3}$ S − B (moments principaux en cas de tenseur de giration). Les valeurs propres sont ordonnés tels que | S | a la plus grande valeur absolu. Le vecteur propre correspondant est appelé directeur n (r).

B : est une biaxialité de la distribution moléculaire.

Pour une phase nématique uniaxiale (la fonction de distribution moléculaire a une symétrie axiale) les valeurs propres plus petits sont égales (B = 0).

Et le tenseur d'ordre est de la forme suivante :

$$S_{\alpha\beta} = S\left[n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right] \quad \text{.....(47)}$$

Où $n_\alpha et\ n_\beta$ sont les composants de n dans un système de coordonnées de laboratoire (fixe).

Si on choisit n la longueur de l'axe z du système de coordonnées, les trois composants non nulles de S sont :

$$S_{zz} = \frac{2}{3} S \text{.....(48)}$$

$$S_{xx} = -\frac{1}{2} S \text{.....(49)}$$

$$S_{yy} = -\frac{1}{2} S \text{..... (50)}$$

La quantité scalaire S est une mesure du degré d'alignement des molécules. Quantitativement, si P (θ) sin θ d θ est la fraction de molécules dont les axes font des angles entre θ et θ + d θ avec préférée direction.

$$S = \int_0^{\pi} \left(1 - \frac{3}{2} sin^2\theta\right) P(\theta)\, d\theta \text{ ..... (51)}$$

Dans la phase isotrope S = 0, et dans la phase nématique S est bornée 0 < S < 1.

La limite S = 1 Correspond à l'alignement parfait de toutes les molécules et bien sûr, ne peut jamais être réalisé dans la pratique. Si on compare équation (22) à deux cas précédents de répartition moléculaire idéale et oblate idéale, nous allons Voir que les valeurs négatives de S correspondent à une distribution moléculaire de type (oblate), valeurs positives décrire les distributions de type (prolate), et le liquide isotrope a S = 0.

En général, on peut montrer que le paramètre d'ordre scalaire S change dans la plage de -1/2 à 1 (de l'oblate parfait au prolate parfait Géométrie par phase isotrope).

Les classes les plus importantes de cristaux liquides appartiennent au cas uniaxial (le Cl smectique). Le paramètre d'ordre pour tous ces systèmes peut être caractérisé par une grandeur S et un directeur r(n), où ce dernier est l'axe principal du tenseur du paramètre d'ordre [22].

II. 3 . Théorie du modèle :

Le potentiel du systéme prend la forme suivante en fonction de paramétre d'ordre

$$V(u,S) = -\frac{3}{2}AS_{\alpha\beta}\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \quad (52)$$

La distribution de probabilité pour l'orientation d'une molécule, en présence de ce champ externe est :

$$f(u) = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{V(u,S)}{kT}\right] \quad (53)$$

$Z = \int du.\ \exp\left[-\frac{V(u,S)}{kT}\right]$ c'est le facteur de normalisation.

Et (du) indique une intégration sur toutes les orientations de u.

La théorie est rendue auto-cohérente en exigeant que la valeur moyenne $u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}$ soit égale à $S_{\alpha\beta}$.

$$S_{\alpha\beta} = \int du\ (u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})f(u) \quad (54)$$

Dans le cas d'un cristal liquide uniaxial, cette équation peut être simplifiée. On prend l'axe z comme étant la direction préférée (Directeur), et définissons l'angle θ pour être l'angle entre u et z.

La composante zz de l'équation (54) peut être écrite :

$$S = \frac{2\pi}{Z}\int_0^\pi (\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2})\exp\left[-\frac{V(\theta,S)}{kT}\right]\sin\theta\ d\theta \quad (55)$$

Où, selon l'équation (55) :

$$V(\theta,S) = -AS(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2}) \quad (56)$$

Et Z peut maintenant être écrit comme suite :

$$Z = 2\pi\int_0^\pi \exp\left[-\frac{V(\theta,S)}{kT}\right]\sin\theta\ d\theta \quad (57)$$

On remplace le potentiel $V(\theta,S) = -AS(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})$ dans l'équation (57) et après dans l'équation (55) on trouve :

$$S = \frac{2\pi\int_0^\pi (\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2})\exp\left[\frac{AS(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})}{kT}\right]\sin\theta\ d\theta}{2\pi\int_0^\pi \exp\left[\frac{AS(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})}{kT}\right]\sin\theta\ d\theta} \quad (58)$$

On pose :

$$S_i = \left(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) \quad (59)$$

Sachant que S_i doit satisfaire à la contraint $< S_i > = < S >$

Et on pose:

$$\propto = \frac{AS}{KT} \quad \text{.....(60)}$$

On remplace $\propto = \frac{AS}{KT}$ dans l'équation (58) on trouve :

$$S(\propto) = \frac{\int_0^{\pi} S_i \exp\ [\propto S_i] \sin\theta\ d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\ [\propto S_i] \sin\theta\ d\theta} \quad \text{..... (61)}$$

Et on pose:

$$U = \cos\theta \implies dU = -\sin\theta \quad \text{..... (62)}$$

C'est qui donne

$$\cos\theta^2 = U^2 \text{ et } \sin\theta = -dU \quad \text{..... (63)}$$

On remplace dans l'équation (61) on trouve :

$$S(\propto) = \frac{\int_0^1 (\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})\ \exp\left[\propto(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})\right] \sin\theta\ d\theta}{\int_0^{\pi} \exp\left[\propto(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2})\right] \sin\theta\ d\theta} \quad \text{..... (64)}$$

Et pose :

$$S(\propto) = \frac{\propto KTx^2}{A} \quad \text{..... (65)}$$

Et on trouve que :

$$\frac{S(\propto)}{\propto} = \frac{KTx^2}{A} \quad \text{..... ...(66)}$$

Après intégration par parties l'équation (64) peut être écrite dans un mode paramétrique de la forme :

$$S = \frac{3}{4}\left[\frac{\exp(x^2)}{xD(x)} - \frac{1}{x^2}\right] - \frac{1}{2} \quad \text{..... (67)}$$

$$\frac{kT}{A} = \frac{3}{2}\frac{S}{x^2} \quad \text{(68)}$$

Avec :

$$\mathrm{D(x)} = \int_0^{\mathrm{x}} \exp\ (\mathrm{y}^2)\mathrm{dy} \quad \text{(69)}$$

Est $\mathrm{D(x)}$ l'intégrale de Dawson.

Est développement limité de la fonction de Dawson est :

$$\mathrm{D(x)} = \mathrm{x} + \frac{1}{3.1!}x^3 + \frac{1}{5.2!}x^5 + \frac{1}{7.3!}x^7 \quad \text{(70)}$$

D'après l'équation(68) en trouve :

$$S = \frac{2x^2}{3}\frac{KT}{A} \quad \text{(71)}$$

On pose :

$$\mathrm{X} = \frac{KT}{A} \quad \text{(72)}$$

On écrit l'équation (68) en fonction de l'équation (72) en trouve :

$$S = \frac{2x^2}{3}\mathrm{X} \quad \text{(73)}$$

C'est qui donne :

$$x^2 = \frac{3S}{2X} \quad \text{(74)}$$

$$x = \sqrt{\frac{3S}{2X}} \quad \text{(75)}$$

On remplace aussi les équations (74) et (75) dans l'équation(67) on trouve :

$$S = \frac{3}{4}\left[\frac{e^{\frac{3S}{2X}}}{\sqrt{\frac{3S}{2X}}\,\mathrm{D}\left(\sqrt{\frac{3S}{2X}}\right)} - \frac{2X}{3S}\right] - \frac{1}{2} \quad \text{(76)}$$

Avec :

$$\mathrm{D}\left(\left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{1}{2}}\right) = \left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{3.1!}\left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{5.2!}\left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{5}{2}} + \frac{1}{7.3!}\left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{7}{2}} \quad \text{(77)}$$

Et :

$$e^{\frac{3S}{2X}} = 1 + \left(\frac{3S}{2X}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\left(\frac{3S}{2X}\right) \quad \text{(78)}$$

Pour chaque valeur de x (équation 68) qui détermine une valeur correspondante de S et de T. La relation résultante, entre S et T est représentée sur la figure II 2.

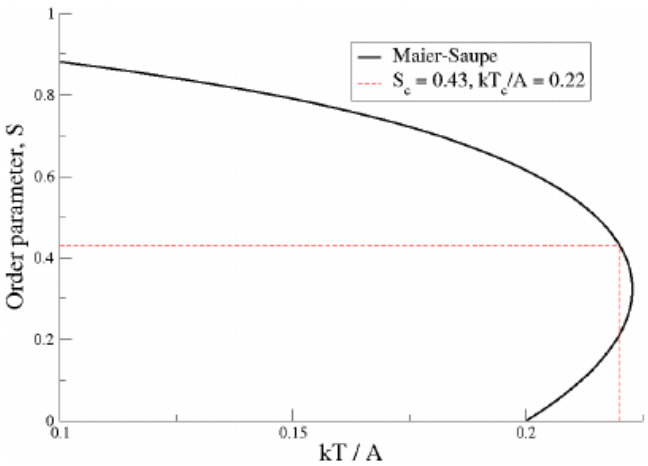


Figure II .2 : Théorie de Maier-Saupe: dépendance de l'énergie libre F et du paramètre d'ordre S en fonction de la température. [22].

La mésophase stable est donnée par la solution qui minimise l'énergie libre par particule, ce qui peut être calculé comme suite:

$$\mathrm{F(T,S)} = -\frac{1}{2}A_0 S^2 + kT\ln\frac{C}{4\pi} \quad \text{(79)}$$

La théorie de Maier-Saupe prédit une transition de phase du premier ordre à une température T_c définie par :

$$k_B T_c = 0{,}22\ A_0 \quad \text{(80)}$$

Ou la constante de Boltzmann k (ou k_B) vaut :

$$k_B = 1{,}38064852 \times 10^{-23} J.K^{-1}$$

Et la valeur du paramètre d'ordre à la transition est :

$$S_c = 0{,}43. \text{ [22]} \quad \text{(81)}$$

II .4. Conclusion :

Le modèle de Maier et Saupe (MS), qui propose que l'interaction des molécules provoque l'ordre et les simulations informatiques suivies par eux ont montré leur bon accord avec des

données expérimentales, donc c'est un bon modèle pour une description au niveau moléculaire.

On conclu que le modèle de Maier et Saupe repose sur deux hypohèses simplificarices :

a) Il décrit les interactions intermoléclaire qu'en prenant en compte partiellement la structure moléculaire.
b) L'approximation de champ moyen conduit à négliger les fluctuations de chaque environnement moléculaire, chaque molécule étant supposée placée dans un même environnement moyen.

Par ailleurs il est souhaitable de disposer d'une modélisation générale de la transition de phase permettant de mettre en évidence les corrélations de comportement de 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 structure moléculaire.

Dans ce type de stratégie un modèle simple à été proposé par de Gennes qui généralise la méthode proposé 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 qui sera notre prochain chapitre.

CHAPITRE III

Modèle de Landau de Gennes

III.1. Introduction :

Le modèle de Landau de Gennes de transition de phase nématique isotrope (NI) dans les cristaux liquides, est basé sur la description générale de la théorie de transition de phase de landau **[1]**. De Gennes développe le modèle phénoménologique pour la phase transitoire (NI), il la surnommé la théorie de landau de Gennes (LDG). La force de la théorie (LDG) est basée sur sa simplicité et sa capacité à capturer l'élément le plus important de la transition de phase. Le modèle est construit indépendamment de la nature détaillée des interactions et de la structure moléculaire, il a été appliqué à beaucoup d'autres transitions et embelli de plusieurs façons[23, 24]. D'abord nous discutons les ingrédients essentiels de la théorie de landau comme l'énergie libre, ici la densité d'énergie libre de Gibbs, et le paramètre d'ordre qui est présenté comme un tenseur caractérisant l'ordre dans une phase, avec le directeur d'orientation n(r) dans une phase nématique, ensuite son application à la transition nématique isotrope (NI).

III.2. Description phénoménologique:

Dans ce sous paragraphe, nous présentons rapidement les principaux modèles de transformation de phase pour les cristaux liquides qui relèvent de la mécanique des milieux continus. En effet il existe plusieurs théories basées sur des approches différentes, nous nous intéressons en particulier aux modèles de Frank-Oseen [22, 23]. Surtout son paramètre d'ordre qui est un tenseur d'ordre et le directeur puis son énergie libre, qu'on a bien détaillé dans le chapitre de modèle de Maier et Saupe, avant d'introduire le modèle de Landau-de Gennes qui sera l'objectif principal de ce chapitre.

III.3.1. Energie libre de Landau-de Gennes:

Une fois que le paramètre d'ordre approprié du système est identifié (ici l'entropie S sous forme de tenseur d'ordre $S_{\alpha\beta}$), nous pouvons supposer, dans un esprit de théorie de Landau, que la densité d'énergie libre g (P, T, $S_{\alpha\beta}$) est une fonction analytique qui dépend de la pression P, de la température T et du tenseur de

paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$. Dans la mesure où $S_{\alpha\beta}$ est un petit paramètre, on peut développer g en série de puissance de S. En particulier, cette expansion est supposée bien fonctionner près de la température de transition. De plus l'énergie libre doit être invariante sous des rotations rigides, tous les termes de l'expansion doivent être des fonctions scalaires du tenseur $S_{\alpha\beta}$ [22].

L'expansion la plus générale de l'énergie libre g possède la forme :

$$\mathrm{g} = \mathrm{g}_i + \frac{1}{2} A S_{\alpha\beta}\, S_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} B\, S_{\alpha\beta}\, S_{\beta\gamma}\, S_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4} C\, S_{\alpha\beta}\, S_{\alpha\beta}\, S_{\gamma\delta}\, S_{\gamma\delta} \quad \ldots\ldots (82)$$

Invariant distinct de l'ordre 2, 3 et 4, comme indiqué : d'autres formes (telles que $S_{\alpha\beta}\, S_{\beta\gamma}\, S_{\gamma\delta}\, S_{\delta\alpha}$) peuvent être réduite, pour les cristaux uni-axiaux, à l'une des formes données en tenant compte du fait que la trace $S_{\alpha\alpha}$ disparaît. Les coefficients A, B et C sont en général des fonctions de P et de T.

Typiques des théories de Landau, cette équation modèle d'état prédit une transition de phase proche de la température où A disparaît (A=0), ce qui laisse normalement supposé que A dépend de la température selon la relation :

$$\mathrm{A} = A'(\mathrm{T} - T^*) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (83)$$

La température de transition $\mathrm{T_C}$ elle-même se révélera légèrement supérieure à T^* et les coefficients B et C n'ont pas de propriétés particulières près de T^*, nous les considérerons comme des constantes. Si l'on considère un cristal liquide nématique dans lequel le paramètre d'ordre varie lentement dans l'espace, l'énergie libre contiendra également des termes qui dépendent du gradient du paramètre d'ordre. Ces termes doivent être des scalaires et compatibles avec la symétrie d'un nématique. Si nous nous bornons aux termes $\mathcal{O}(\mathrm{S}^2)$, la forme la plus générale pour la partie inhomogène de la densité d'énergie libre est :

$$\mathrm{g}_e = \frac{1}{2} L_1 \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_K} \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_K} + \frac{1}{2} L_2 \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_j} \frac{\partial S_{ik}}{\partial x_K} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (84)$$

Nous nous référerons aux constantes $\mathrm{L_1}$ et $\mathrm{L_2}$ comme constantes élastiques. Dans l'élasticité de la courbure de la théorie de Frank-Oseen, il sera démontré qu'il existe trois constantes indépendantes pour les nématiques en contraste, au lieu de seulement deux ici. Il est évidemment nécessaire de conserver des termes plus élevés dans l'expansion de S.

Les constantes L_1 et L_2 sont liées aux constantes élastiques de Frank-Oseen par $K_{11} = K_{33} = 9S_b^2 (L_1 + L_2/2)/2$ et $K_{22} = 99S_b^2 L_1/2$ et S_b est le paramètre d'ordre nématique en bloc.

Valeurs typiques pour un composé nématique 5CB : $A' = 0{,}044.10^6$ J/m^{3}K, $B = 0{,}816.10^6$ J/m^3, $C = 0{,}45.10^6$ J/m^3, $L_1 = 6.10^{-12}$ J/m, $L_2 = 12.10^{-12}$ J/m, $T^* = 307$ K. La température de transition nématique-isotrope pour 5CB est $T_{NI} = 308{,}5$ K **[22]**.

III.3.2. Energie libre de Frank-Oseen :

Dans une région microscopique donnée d'un cristal liquide, il existe un axe préféré définitif le long de laquelle les molécules s'orientent. Globalement, l'orientation du cristal liquide est alors caractérisée par un champ vectoriel, que nous désignons par «directeur déposé». La question que nous aimerions aborder ici est: combien d'énergie il faudra pour déformer le directeur déposé?

Nous nous référerons à la déformation des orientations relatives, loin de la position d'équilibre, comme courbure souche. Les forces de rappel qui s'élèvent pour s'opposer à ces déformations, on les appellera des contraintes de courbure ou couples. Si ces changements d'orientation moléculaire varient lentement dans l'espace, par rapport à la distance moléculaire, nous serons en mesure de décrire la réponse du cristal liquide avec une version d'un continuum élastique. Nous supposerons que les contraintes de courbure sont proportionnelles aux souches de courbure lorsqu'elles sont suffisamment petit, ou de manière équivalente, que la densité d'énergie libre est une fonction quadratique de la courbure souches dans lesquelles l'analogue des modules élastiques apparaît comme des coefficients. On considère un cristal liquide uniaxial et n(r) un vecteur unitaire donnant la direction de la solution préférée, orientation au point **r**. Le signe de ce vecteur n'à aucune signification physique. Une fois que n est défini à un certain point, nous supposons qu'il varie lentement d'un point à un autre. Au point r nous introduisons un système de coordonnées cartésiennes local x, y, z avec z parallèle à n. Les axes x et y peuvent être choisi arbitrairement parce que le cristal liquide est uniaxial **[2 ,22]**. A ce système de coordonnées, les six composantes de la courbure à ce point sont définies comme **[2 ,22]**:

Splay (éventail) $s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x}$, $s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y}$ ..... (85)

Twist (torsion) $t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x}$, $t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y}$ ..... (86)

Bend (flexion) $b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z}$, $b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z}$ .....(87)

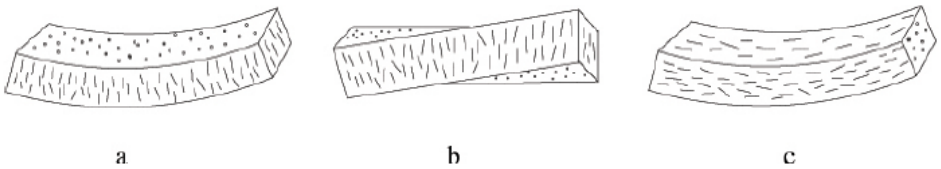


Figure III.1: Les trois courbes de courbure distinctes d'un cristal Liquid: (a) splay, (b) twist, et (c) bend. **[22]**.

Ces trois souches de courbure peuvent également être définies en développant n(r) en série de Taylor en fonction des puissances de x, y, z, mesurés à partir de l'origine.

$$n_x(\mathrm{r}) = s_1\mathrm{x} + t_2\mathrm{y} + b_1\mathrm{z} + \mathcal{O}\,(r^2) \ldots\ldots (88)$$

$$n_y(\mathrm{r}) = -\,t_1\mathrm{x} + s_2\mathrm{y} + b_2\mathrm{z} + \mathcal{O}\,(r^2) \ldots\ldots (89)$$

$$n_z(\mathrm{r}) = 1 + \mathcal{O}\,(r^2) \ldots\ldots (90)$$

Nous postulons maintenant que la densité d'énergie libre de Gibbs g d'un cristal liquide, par rapport à son énergie libre dans l'état d'orientation uniforme peut être étendue en termes de six souches de courbure :

$$\mathrm{g} = \sum_{i=1}^{6} k_i\, a_i + \frac{1}{2}\sum_{i;i=1}^{6} k_{ij}\, a_i\, a_j \ldots\ldots (91)$$

Où k_i et $k_{ij} = k_{ji}$ sont les constantes élastiques de courbure et pour commodité dans la notation nous avons $a_1 = s_1$, $a_2 = t_2$, $a_3 = b_1$, $a_4 = -t_1$, $a_5 = s_2$, $a_6 = b_2$. Parce que le cristal est uniaxial, une rotation autour de z ne changera pas la description physique de la substance et, par conséquent, la densité d'énergie libre g doit être invariante dans ces rotations. En considérant quelques cas particuliers (tels que des rotations de $\frac{1}{2}\pi$ et $\frac{1}{4}\pi$ autour de z), il est facilement montré qu'il n'y à que deux modules indépendants k_i, et que des trente-six k_{ij}, seuls cinq sont indépendants. L'expression générale de la densité d'énergie libre, écrite en termes d'un ensemble de huit modules indépendants, devient :

$$g = k_1 (s_1+s_2) + k_2 (t_1+t_2) + \frac{1}{2}k_{11} (s_1 + s_2)^2+\frac{1}{2}k_{22} (t_1 + t_2)^2+\frac{1}{2}k_{33}$$

$$(b_1^2 + b_2^2)^2+k_{12} (s_1+s_2) (t_1+t_2) -(k_{22}+k_{24}) (s_1 s_2+t_1 t_2) \ldots\ldots\ldots\ldots (92)$$

Le dernier terme peut être écrit comme suite :

$$s_1 s_2 + t_1 t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial x}\frac{\partial n_y}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\frac{\partial n_x}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x}(n_x \frac{\partial n_y}{\partial y}) - \frac{\partial}{\partial y}(n_x \frac{\partial n_y}{\partial x}) \ldots\ldots\ldots(93)$$

Et par conséquent elle ne contribuera qu'aux énergies de surface. Ainsi, nous pouvons omettre le dernier terme, considérations impliquant les propriétés du cristal liquide en vrac. En présence d'autres symétries, g peut avoir des formes encore plus simples.

- 1. Si les molécules sont non polaires ou, si polaires, sont distribuées avec une probabilité égale dans les deux directions, alors le choix du signe de n est arbitraire. Nous avons choisi un système de coordonnées qui est positive dans la direction de n. Une inversion de n qui conserve la chiralité de la coordonnée système génère la transformation :

$$n\rightarrow -n, \quad x\rightarrow x, \quad y\rightarrow -y, \quad z\rightarrow -z \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(94)$$

L'invariance de l'énergie libre sous cette transformation nécessite :

$$k_1 = k_{12} = 0 \text{ (non polaire)}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(95)$$

Si $k_1 \neq 0$, l'état d'équilibre a un jeu fini.

- 2. En l'absence d'énantio-morphisme (molécules chirales qui ont des images miroir différentes) g devrait être invariants sous des réflexions dans un plan contenant l'axe z, tel que la transformation :

$$x\rightarrow x, \quad y\rightarrow -y, \quad z\rightarrow z, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(96)$$

Ceci introduit les contraintes :

$$k_2 = k_{12} = 0 \quad \text{(Symétrie miroir)}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(97)$$

Si $k_2 \neq 0$ alors l'état d'équilibre a une torsion finie.

En résumé, k_1 disparaît en l'absence de polarité, k_2 en l'absence d'énantio-morphisme, et k_{12} disparaît à moins que la polarité et l'énantio-morphisme ne se produisent ensemble.

Il est commode de définir

$$s_0 = -\frac{k_1}{k_{11}}, \quad t_0 = -\frac{k_2}{k_{22}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(98)$$

Et d'ajouter des constantes à g :

$$g = g + \frac{1}{2}k_{11}\ s_0^2 + \frac{1}{2}k_{22}\ t_0^2 = +\frac{1}{2}k_{11}\ (s_1 + s_2 - s_0)^2 + \frac{1}{2}k_{22}\ (t_1 + t_2 - t_0)^2 + \frac{1}{2}k_{33}\,(b_1^2 + b_2^2) + k_{12}\ (s_1 + s_2)\,(t_1 + t_2) - (k_{22} + k_{24})(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) \quad (99)$$

De sorte que maintenant qu'il est évident que s_0 et t_0 sont le splay, et la torsion de l'état qui minimise l'énergie libre est l'état d'équilibre, ainsi la phase cholestérique est caractérisée par $t_0 \neq 0$.

La densité d'énergie libre peut être écrite en notation vectorielle. On remarque que :

$$s_1 + s_2 = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = \nabla \cdot n \quad (100)$$

$$-(t_1 + t_2) = \frac{\partial n_x}{\partial x} - \frac{\partial n_y}{\partial y} = n \cdot (\nabla \times n) \quad (101)$$

$$b_1^2 + b_2^2 = \left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 = (n \cdot \nabla n)^2 \quad (102)$$

En bref sur la signification des différents symboles:

$$\text{div n} = \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{n} = \frac{\partial}{\partial x}n_x + \frac{\partial}{\partial y}n_y + \frac{\partial}{\partial z}n_z \quad (103)$$

$$\text{curl n} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{n} = \begin{vmatrix} i & i & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ n_x & n_y & n_z \end{vmatrix} = \mathbf{i}\left(\frac{\partial}{\partial y}n_z - \frac{\partial}{\partial z}n_y\right) + \mathbf{j}\left(\frac{\partial}{\partial z}n_x - \frac{\partial}{\partial x}n_z\right) + \mathbf{k}\left(\frac{\partial}{\partial x}n_y - \frac{\partial}{\partial y}n_x\right) \quad (104)$$

Qui peut être substitué à l'expression de l'énergie libre pour donner :

$$g = \frac{1}{2}k_{11}\,(n \cdot \nabla n - s_0)^2 + \frac{1}{2}k_{22}\,(\text{n} \cdot \text{curl. n} + t_0)^2 - k_{12}\,(\nabla.n)(\nabla.\text{curl}\,n) \quad (105)$$

C'est la célèbre densité d'énergie libre élastique de Frank-Oseen pour les nématiques et les cholestériques.

Aux fins de calculs qualitatifs, il est parfois utile de considérer un modèle non polaire, nonénatiomorphe cristaux liquides dont les constantes de pliage, d'éjection et de torsion sont égales (approximation d'une constante).

La densité d'énergie libre pour la substance est :

$$g = \frac{1}{2}k\ [(\nabla.n)^2 + (\nabla \times n)^2] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (106)$$

Les équations pour le directeur peuvent être obtenues par minimisation de l'énergie libre $\int V g\, dr$ avec un supplément contrainte $n^2 = 1$ et ont la forme suivante :

$$-k_{11}\,\nabla\,(\nabla.n) + k_{22}\,\{A[\nabla \times n] + [\,\nabla \times (An)]\}$$
$$+k_{33}\,\{[\,[\nabla \times n] \times B] + [\,\nabla \times [B \times n)]]\} + \mu n = 0 \ldots\ldots\ldots (107)$$
$$\text{Où :}\ \ A = n.\,[\nabla \times n],\ B = [\,n \times [\nabla \times n]]$$

μ est un multiplicateur de Lagrange inconnu qui doit être trouvé à partir de la condition $n^2 = 1$**[22]**.

III.4. Transition de phase nématique-isotrope :

Dans ce paragraphe nous allons appliquer les théories existantes pour décrire la transition de phase liquide isotrope – nématique, puis on applique le modèle de Landau de-Gennes qui est basé sur la théorie thermodynamique de Landau permetant de décrire l'équilibre d'un système présentant une transition de phase en introduisant un paramètre d'ordre, la transition sépare une phase ordonnée à basse température d'une autre désordonnée et plus symétrique à haute température et nous considérons les cristaux liquides thermo-tropiques, pour lesquels la température est le paramètre qui gouverne la transition**[23 ,24]** .

III.4.1. Théorie de Landau de- Gennes:

Dans un cristal liquide uniaxial le paramètre d'ordre S prend la forme suivante **[22]** :

$$S_{\alpha\beta} = S\left[n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (108)$$

En remplaçant cette expression (108) dans l'équation (82) on obtient :

$$g = g_i + \frac{1}{3}AS^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (109)$$

La valeur d'équilibre de S est celle qui donne la valeur minimale de l'énergie libre. La dépendance de g_i sur S pour plusieurs choix de T est représentée sur la figure 2. Il y à une transition de phase discontinue à une température T_c légèrement supérieure à T^*. La source de cette transition de phase du premier ordre réside dans la présence des puissances d'ordre impair de S dans l'expansion $g(S) \neq g(-S)$. L'existence de ces termes est à son tour due au fait que le signe de S a une signification physique.

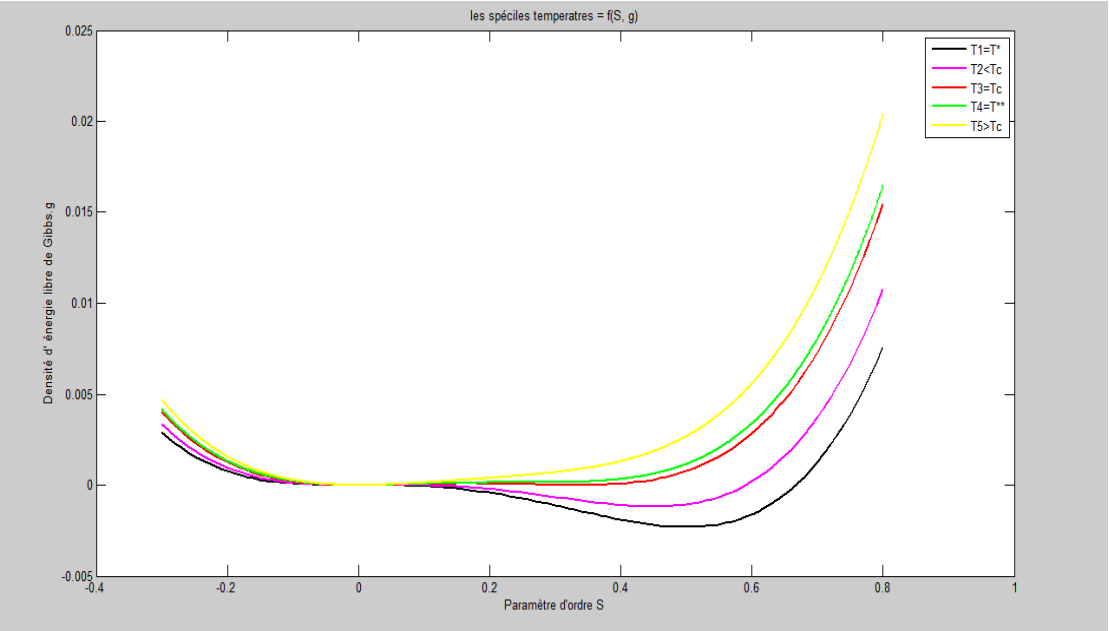


Figure III.2: Théorie de Landau, dépendance de la densité d'énergie libre de Gibbs avec le paramètre d'ordre. Les trois températures spéciales T^{**}, T_c et T^* sont reportées. Pour l'illustration nous utilisons $A = A'(T - T^*)$ et $A' = B = C = 1$.

La valeur de S qui minimise l'équation (109) peut être trouvée algébriquement. Il sera une racine de la dérivée :

$$\frac{d}{dS}(g) = \frac{d}{dS}\left(g_i + \frac{1}{3}AS^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4\right)$$

$$= \frac{2}{3}AS - \frac{2\times3}{27}BS^2 + \frac{1\times4}{9}CS^3$$

$$= \frac{2}{3}AS - \frac{6}{27}BS^2 + \frac{4}{9}CS^3$$

Après on calcule $\frac{3}{2}\frac{d}{dS}(g)$ en trouve :

$$AS - \frac{1}{3}BS^2 + \frac{2}{3}CS^3 = 0 \quad \text{(110)}$$

$$S\left(A - \frac{1}{3}BS + \frac{2}{3}CS^2\right) = 0 \quad \text{(111)}$$

Les solutions de cette équation sont :

a) première solution $S = 0$ (phase isotropique)

b) deuxième solution $S \neq 0$ (phase nématique)

De l'équation (111) en trouve un polynôme de second ordre.

$$\frac{2}{3}CS^2 - \frac{1}{3}BS + A = 0 \quad \text{(112)}$$

$$S^2 - \frac{1}{2C}BS + \frac{3}{2C}A = 0 \quad \text{(113)}$$

$$\Delta = \frac{B^2}{4C^2} - \frac{6A}{C} = \frac{1}{4C^2}(B^2 - 24AC) \quad \text{(114)}$$

Pour $\Delta = 0$ On a $\frac{1}{4C^2}(B^2 - 24AC) = 0$

Et en trouve que $B^2 = 24AC$ (115)

L'équation a une solution double $S_0 = -\frac{b}{2a}$ avec $b = -\frac{B}{2C}$ et $a = 1$ on remplace on trouve :

$$S_0 = -(-\frac{\frac{B}{2C}}{2a})) = \frac{B}{4C} \quad \text{(116)}$$

Ce qui donne la valeur du paramètre d'ordre à la transition de phase, dans la phase isotrope, comme suite :

$$S_0 = \frac{B}{4C} \quad \text{(117)}$$

Remarque : on prend $B = C = 1$ dans figure III 2.

$S_0 = \frac{B}{4C} = \frac{1}{4} = 0{,}25 \Longrightarrow S = 0{,}25$ c'est le point critique du paramètre d'ordre S dans la phase isotrope.

Et Pour $\Delta > 0$

a) La première solution de la phase nématique, S_1, est :

$$S_1 = \frac{B}{4C} + \frac{1}{4C}\sqrt{B^2 - 24AC} = \frac{1}{4C}\left(B + \sqrt{B^2 - 24AC}\right)$$
$$= \left(\frac{B^2}{4C}\right)\left[1 + (1 - 24\beta)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{……………………………………}(118)$$

b) La deuxième solution de la phase nématique, S_2 est :

$$S_2 = \frac{B}{4C} - \frac{1}{4C}\sqrt{B^2 - 24AC} = \frac{1}{4C}\left(B - \sqrt{B^2 - 24AC}\right)$$
$$= \left(\frac{B^2}{4C}\right)\left[1 - (1 - 24\beta)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{……………………………………}(119)$$

$$\text{Où } \beta = \frac{AC}{B^2} \quad \text{……………………………………} (120)$$

Et pour $\Delta < 0$

c) La troisième solution S_3, correspondant à un maximum de l'énergie libre, a été supprimée.

La température de transition T_c sera telle que les énergies libres des phases isotrope et nématique soient égales.
Donc dans la phase nématique isotrope $T = T_c$, ce qui permet de remplacé T par T_c dans l'équation (83)

$A = A'(T - T^*)$ et on obient A on fonction de La température de transition T_c donc A prend la forme suivante :

$$A = A'(T_c - T^*) \quad \text{……………………………………………………}(121)$$

D'après les équations (115) et (120) on peut déterminer aussi que l'exposant critique β [22] :

$\beta = \frac{1}{27}$, Et on a aussi $\beta = \frac{AC}{B^2}$

D'ou

$$\beta = \frac{AC}{B^2} = \frac{1}{27}$$

$$\Longrightarrow \frac{A'(T_c - T^*)\,C}{B^2} = \frac{1}{27}$$

$(T_c - T^*) = \frac{B^2}{27A'C} \Longrightarrow T_c = T^* + \frac{1}{27}\frac{B^2}{A'C}$ c'est qui donne la température de transition T_c :

$$T_c = T^* + \frac{1}{27}\frac{B^2}{A'C} \text{.....(122)}$$

Et d'après la température de transition T_c on conclu que :

1. si $T > T_c$ donc la phase isotrope est stable.
2. si $T < T_c$ donc la phase nématique est stable.
3. La valeur du paramètre d'ordre à la transition de phase dans la phase nématique est [22]:

$$S_c = \frac{B}{3C} \text{.....(123)}$$

Remarque : on a prend B = C = 1 dans la figure (III 2).

$S_c = \frac{B}{3C} = \frac{1}{3} = 0,33$

$\Longrightarrow S = 0{,}33$ c'est le point critique du paramètre d'ordre S dans la phase nématique.

4. La température T^* correspond à la limite de métastabilité de la phase isotrope.
5. Dans la température T^* le coefficient A change le signe de d'énergie libre dans, la phase isotrope qui devient instable (parce que S = 0 n'est pas un minimum local de l'énergie libre).
6. De la même façon, la phase nématique isotrope devient instable lorsque l'exposant critique β est :

$\beta \geq 1/24$.

Ceci détermine une température de transition si $T = T^{**}$.

Ce qui donne :

$A = A'(T^{**} - T^{*})$ et on prend $\beta = \frac{1}{24} = \frac{AC}{B^2}$

$\Longrightarrow \frac{A'(T^{**} - T^{*})\,C}{B^2} = \frac{1}{24}$

$(T^{**} - T^{*}) = \frac{B^2}{24\,A'C} \Longrightarrow T^{**} = T^{*} + \frac{1}{24}\frac{B^2}{A'C}$ c'est qui donne la température de transition $T = T^{**}$.

$$T^{**} = T^{*} + \frac{1}{24}\frac{B^2}{A'C} \quad \text{.....(124)}$$

Les températures T^{**} et T^{*} ont également la signification que ce sont des «températures critiques».

III.5. Conclusion :

Lorsque la transition d'ordre nématique isotrope (NI) a été observée, de nombreuses tentatives ont été faites par les physiciens pour expliquer les propriétés de cette transition. Jusqu'a l'apparition d'une nouvelle théorie qui est basé sur sa simplicité et sa capacité de capturer l'élément le plus important de la transition de phase, c'est la théorie de Landau-De Gennes, de description phénoménologique qui pourrait montrer les caractéristiques importantes de la transition (NI) comme les points critiques du paramètres d'ordre S_c et S_0 dans la phase nématique et la phase isotrope respectivement, avec les trois températures spéciales T^{**}, T^{*} et T_c la température critique de la transition (NI).

Conclusion Générale :

Le travail réalisé dans ce mémoire à consisté en l'étude théorique des deux modèles phénoménologiques de Maier et Saupe puis de Landau-de Gennes, ils sont basés sur la théorie de landau des transitions de phase dans les cristaux liquides. Après une étude bibliographique dans le première chapitre, qui es intitulé généralité sur les cristaux liquides, on a conclu que les cristaux liquides sont composés de longues molécules en forme de tiges. On peut les rencontrer dans plusieurs états comme la phase isotrope ou les orientations et les positions des molécules sont aléatoires, et une phase nématique ou les positions des molécules sont aléatoires aussi mais les tiges qui représente les molécules s'orientent toutes dans une direction privilégiée qui est caractérisée par un vecteur appelé directeur, et des phases smectiques ou les tiges s'orientent dans une direction privilégiée comme dans la phase nematique, mais les molécules s'empilent en couches parallèles, elles se repartissent aléatoirement et une autre phase smectique qui a plusieurs types notées par les lettres allant de A à K. Une autre phase qui est utilisée dans les produits de beauté, pour leur aspect purement esthétique, c'est la phase cholestérique et la dernière phase qui est encore peu connue et peu étudiée c'est la phase colonnaire.

Dans le second chapitre on a s'est intéressé à la transition nematique -isotrope (NI). On a conclu que cette phase transitoire est trouve entre les liquides et les solides cristallins. Dans cette théorie nous avons découvert que le tenseur de l'ordre est un candidat approprié pour un paramètre d'ordre d'un Mésophase nématique. Et le paramètre d'ordre est de façon générale une grandeur physique de caractère extensif qui est nulle dans la phase la plus symétrique (ou la plus désordonnée) et non nulle dans la phase la moins symétrie (ou ordonnée). Donc le modèle de Maier et Saupe repose sur l'approximation et l'utilisation de la théorie du champ moyen, qui décrit la dépendance a l'orientation des molécules dans le potentiel intermoléculaire de Van der Waals.

Dans le dernier chapitre, le modèle de landau-de Gennes qui s'intéresse aussi à la transition nématique-isotrope (NI), on a conclu que par un simple type de stratégie on peut généraliser la méthode proposé par Landau pour prédire l'évolution d'un paramètre d'ordre au voisinage de la température de transition de phase.

ANNEXE A : Théorie de Landau.

La première théorie quantitative pour les transitions de phase est la théorie de Landau (1936) qui est encore largement utilisée aujourd'hui **[25]**.

L'hypothèse cruciale de la théorie de Landau est que le potentiel thermodynamique $\Omega = -TlnZ$ puisse être développé en série en fonction du paramètre d'ordre m. Il est important de savoir qu'en général le postulat basilaire de la théorie, le fait que Ω soit une fonction analytique en $m=0$, n'est pas vérifié. Toutefois la théorie de Landau reste un outil qualitatif puissant et, proprement généralisé, est à la base de la moderne théorie de renormalisation de Wilson **[25 ,26]**.

Il est important d'insister sur le fait que la théorie de Landau est la première et encore aujourd'hui la plus intuitive représentation phénoménologique d'une transition de phase, d'où son grand intérêt pédagogique (voir dessin pour une représentation qualitative de la transition liquide-gaz)**[27]** .

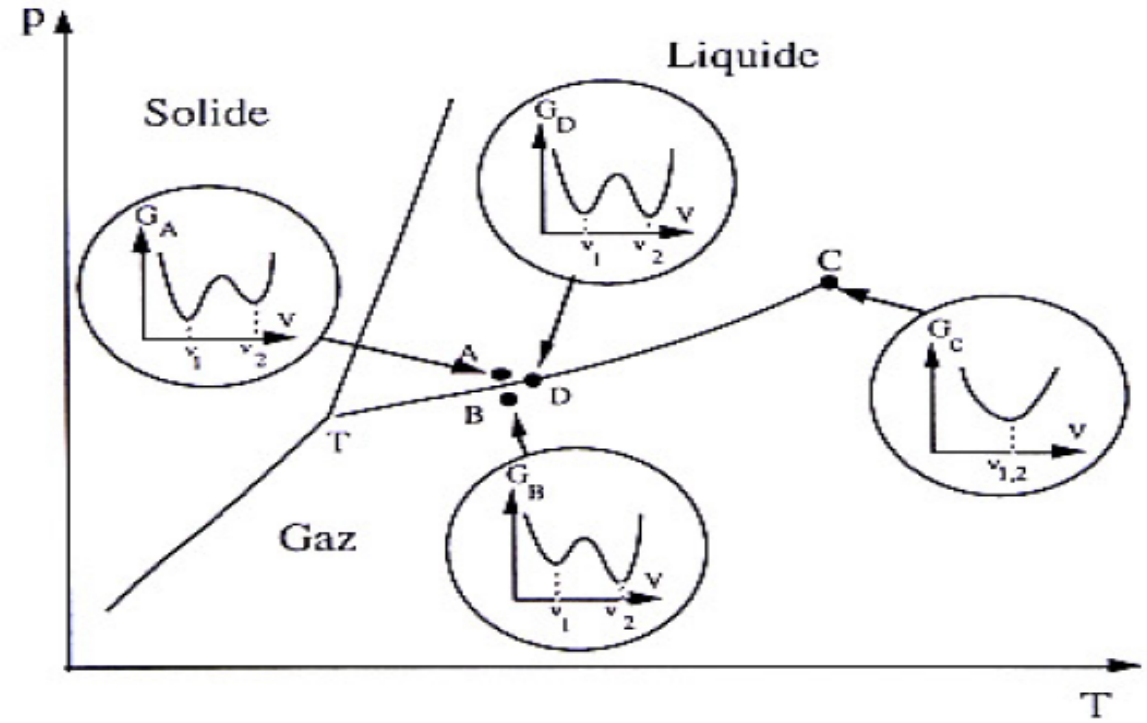


Figure A : une représentation qualitative de la transition solide-liquide-gaz.

ANNEXE B : Liquide, Cristal et Cristal liquide.

Liquide :

• parfaitement désordonné, donc parfaitement symétrique : symétries de rotation, de translation. Tout point, tout axe, tout plan est un élément de symétrie.

• L'énergie d'agitation thermique est plus grande que les interactions moléculaires : c'est elle qui désordonne le liquide. L'état liquide est donc observé à relativement haute température (par rapport au solide).

• Au niveau macroscopique, les propriétés physiques (optiques, électriques et magnétiques, mécaniques et hydrodynamiques) d'un liquide sont homogènes et isotropes [8].

Cristal :

• Parfaitement ordonné (ordre moléculaire à longue portée). Il ne reste plus qu'un petit nombre discret d'éléments de symétries. (La cristallographie est l'art de décrire ces symétries).

• L'énergie d'agitation thermique (énergie d'interactions moléculaires): l'état cristallin existe à basse température.

• Au niveau macroscopique : propriétés physiques anisotropes.

Quand on passe du liquide au cristal (en abaissant la température du système), on diminue le Nombre de symétries du système : transition de phase avec brisure de symétrie. On peut décrire cette transition de phase à l'aide d'une grandeur physique liée à la symétrie brisée, que L'on appelle le paramètre d'ordre [8].

- Cristal liquide :

• Ce n'est ni un cristal, ni un liquide : à la fois ordonné et désordonné.

• Fluide complexe !!

• Brise une ou plusieurs symétries de la phase liquide, mais pas au point de à la fois figer la position et l'orientation des molécules (par exemple, brise une symétrie d'orientation mais pas la symétrie de translation).

• Les phases cristal liquide sont en général dues à une frustration moléculaire (une molécule ayant des affinités différentes liées par une liaison chimique).

• Au niveau macroscopique, il coule encore (liquide), et pourtant ses propriétés physiques sont anisotropes (comme celles d'un cristal).

Vocabulaire : les cristaux liquides sont aussi appelés, mésophases, états mésomorphes (ou mésogènes) [8].

ANNEXE C : intégrale de Dawson.

1 .Définition :

En mathématiques, et plus précisément en analyse, la **fonction de Dawson** (portant le nom de H. G. Dawson, et parfois appelée **intégrale de Dawson**) est une fonction spéciale, définie comme étant une solution particulière de l'équation différentielle [28] :

$$y' + 2xy = 1 \quad \text{.....(C1)}$$

2. Propriétés :

La fonction de Dawson peut être définie comme la solution de l'équation différentielle :

$$\frac{dF}{dx} + 2xF = 1 \quad \text{.....(C2)}$$

Satisfaisant la condition initiale $F(0) = 0$; la méthode de variation de la constante permet alors d'en déduire que :

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt \quad \text{.....(C3)}$$

La fonction de Dawson peut être calculée à partir de la fonction d'erreur **erf** [29] : on a

$$F(x) = -\frac{i\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2} erf(ix) \quad \text{..... (C4)}$$

Pour x proche de 0, on a $F(x) \cong x$ et pour les grandes valeurs de $|x|$, $F(x) \cong 1/(2x)$; plus précisément, au voisinage de 0,

$$F(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-2)^n}{1.3.5...(2n-1)} x^{2n+1} \quad \text{.....(C5)}$$

Cette série entière converge pour tout x et, en $+\infty$, on a le développement asymptotique.

$$F(x) = \frac{1}{2x} + \frac{1}{4X^3} + \frac{3}{8x^5} + \cdots + \frac{1.3.5...(2n-1)}{2^{n+1}x^{2n+1}} + O(x^{-2n-2}) \quad \text{.....(C6)}$$

Qui, au contraire, correspond pour tout *x* à une série divergente [28].

2. Généralisations :

On trouve parfois pour la fonction de Dawson la notation [28] :

$$D_{+}(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} \mathrm{dt} \quad \text{.....(C7)}$$

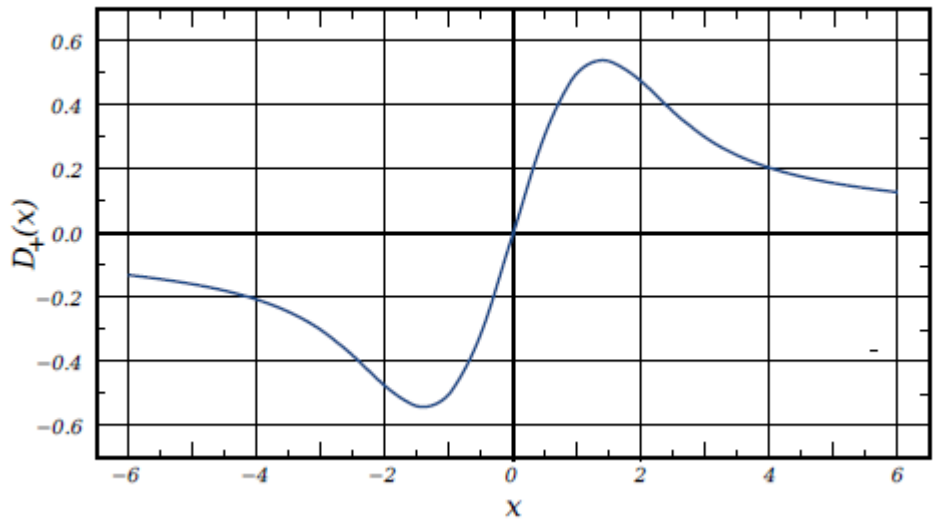


Figure. ANNEX .C1: *La* fonction de Dawson, F(x), près de l'origine.

la fonction « symétrique » est alors notée :

$$D_{-}(x) = e^{x^2} \int_0^x e^{t^2} \mathrm{dt} \quad \text{.....(C8)}$$

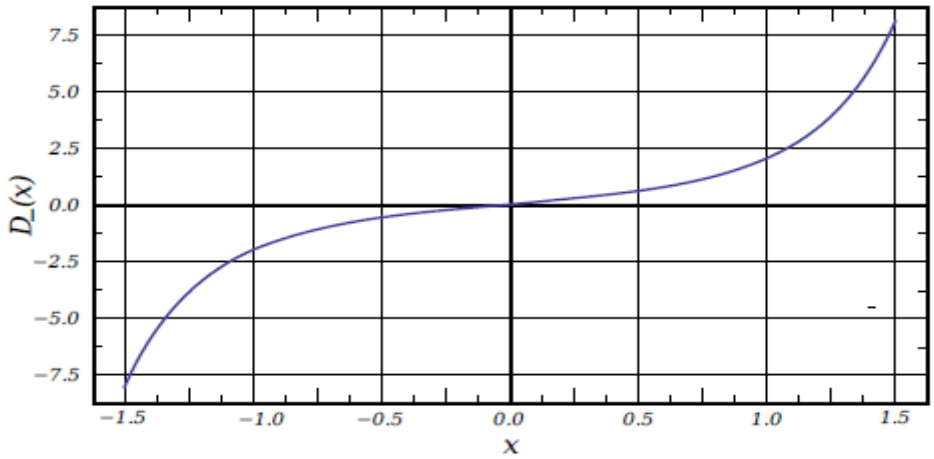


Figure .ANNEX.C2: *La* fonction de Dawson *généralisée,* $D_{-}(x)$ près de l'origine.

Avec ces notations, on a donc :

$$\boldsymbol{D_{+}(x) = = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2} erf(ix)} \quad \textbf{.....(C9)}$$

Et

$$\boldsymbol{D_{-}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{x^2} erfi(x)} \quad \textbf{.....(C10)}$$

3. Développement limité de la fonction de Dawson :

Est développement limité de la fonction de Dawson est **[16]** :

$$\mathbf{D(x) = \int_0^x exp\ (y^2) dy} \quad \textbf{.....(C11)}$$

Est :

$$\mathbf{D(x) = x + \frac{1}{3.1!} x^3 + \frac{1}{5.2!} x^5 + \frac{1}{7.3!} x^7 +} \ \text{..... ...(C12)}$$

BIBLIOGRAPHIE

[1] – Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H, E, Mijer. Physique des transitions de phases concepts et application.**2000**

[2] – Les cristaux liquides. Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences Tome1, par P. Oswald et P. Pieranski, Editions scientifiques GB, Paris, **2000**.

[4] – M. Doi, S. F. Edwards, The theory of polymer dynamics, Clarendon Press, Oxford, (**1986**).

[5] – C. G'Sell, J. M. Naudin, Introduction à la mécanique des polymères, Institut National polytechnique de Lorraine (**1995**).

[6] – H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia ofpolymer science and engineering, Vol. 10: Nonwoven fabrics to photopolymerization," **1987**.

[7] – J. Perez, Physique et mécanique des polymères amorphes. Paris: Technique et Documentation Lavoisier, **1992**.

[9] – *R.P. Lemieux*, Acc. Chem. Res., Vol. 34, pp. 845. **2001 .**

[10] – *M. Mitove*, « Les cristaux liquides », N° 1296, PUF. **2000**.

[11] – F. *Yuksel, D. Atilla, V. Ahsen*, Polyhedron, vol. 26, pp. 4551-4556. **2007**.

[12] – *P.J. Collings*, , « Liquid crystals: Nature's Delicate phase of Matter », Princeton niv. Press. **2001.**

[13] – *G.W Gray and J.W. Goodby*, « Smectic Liquid Crystals », Leonard Hill,London. **1984**.

[14] – *R. Celho*, « Analyse chimique », T. I , Vol. D2, Ed. Istra, Paris. **1990**.

[15] – *R.P. Lemieux*, Acc. Chem. Res., Vol. 34, pp. 845. **2001**.

[16] – *P. Barois.* « Cristaux liquides », Techniques de l'ingénieur, N° A1325, **1996**.

[17] – *David Scanu,* **«** Conception de dyades liquides-cristallines ferrocènefullerènes », thèse de doctorat, Univ. Neuchâtel. **2006**.

[18] – *A.M. Levelut*, , J. Chim. Phys., Vol. 80, p.149. **1983.**

[19] –Maier W. Saupe A. *Eine einfache molecular-statistische theorie der nematiscen tristallinflussgen phase, Teil I. Z Naturforsch,*; 15a: 287. **1960.**

[20] –Maier W. Saupe A. *Eine einfache molecular-statistische theorie der nematiscen tristallinflussgen phase, Teil I. Z Naturforsch,*; 14a: 882. **1959.**

[21] – Brochard F., Hebd C. R., *Seances Acad. Sci.*; 289B, 229. **1979.**

[22] Introduction to liquid crystals,Denis Andrienko,International Max Planck Research School Modelling of soft matter ,11-15 September **2006**.

[23] A. Majumdar, Equilibrium order parameters of nematic liquid crystals in the landau-de genes theory, European J. Appl. Math., 21 (**2010**), 181-203.

[24] A. Majumdar, The landau-de gennes theory of nematic liquid crystals: Uniaxiality versus biaxiality, Communications on Pure and Applied Analysis, 1303-1337. 11 (**2012**).

[25] Bernard Diu . Physique statistique, Hermann, **1989**

[26] Roger Balian, Du Microscopique au Macroscopique ", Cours de physique statistique de l'Ecole polytechnique", Ellipses **1983**

[27] H. Eugene Stanley , Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Science publications **1987**

[29] J.P. Boyd / Applied Mathematics and Computation 204 ,914–919, (**2008**).

Les sites web:

[3] – http://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-cristaux-liquides-nouvelle-phase-nematiqueecrans- lcd-50218/

[8] – https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00215879

[28] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e7/Dawson%2B_Function.svg