REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Physique

Spécialité : Physique Théorique

Par :

M'hamed ezzine Mohamed
Guehlouz Chahra

Thème :

Théorie de Landau des transitions de phase application aux modèles statistiques décrivant l'ordre dans les cristaux liquides.

Soutenue publiquement le : 19 / 06 / 2018. Devant le jury composé de :

Hannachi ZITOUNI	Grade : MCA	Etablissement	Président
Ziane KECHIDI	Grade : MCB	Etablissement	Examinateur
Othmane CHERROUD	Grade : MAA	Etablissement	Examinateur
Kamel IDRIS-BEY	Grade : Prof	Etablissement	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

REMERCIEMENTS

Tout D'abord, Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Toutes nos infinies gratitudes à notre promoteur, monsieur Kamel Idris-bey pour son encadrement et ses aides précieuses.

Nous remercions, Dr. Hannachi ZITOUNI d'avoir accepté d'être président du comité de jury.

Nous remercions, aussi Dr. Ziane KECHIDI et M. Othmane CHERROUD d'avoir accepté d'examiner notre mémoire et aussi dans la participation à la formation du jury.

DÉDICACES

Moi, Mohamed M'HAMED EZZINE dédions ce modeste travail :

À ma mère, Source de tendresse. À mon père, Qui a était toujours une source de ma force.

À mes chers frères. et les enfants : Ritaj, Abd el Basset, Mohamed Abd el Hamid et Siraj eddine.

À mes chères sœurs et leurs enfants.

À mes amis : MOULABAT Hicham, HACHEMI Halim, ADILI Mouloud, NOURINE Bilal, LAJAIMI Ahmed, DAHMANI Rachid, DJELLADI Khaled, KERROUCHE Abd el Malek, SELMANE Moussa, BEN ZIREG Abd el Kader, DJOUABRI Abd el Ghani, MAZARI Fatah, LADJEL ETTOUMI Djamel, BELAID SIDHOM Saïd, YOUSEF EZZINE Ahmed et La liste continue, Je m'excuse auprès de ceux dont je ne me souviens pas.

Aux habitants du Quartier Oulad ezzine.

A toute la famille M'HAMED EZZINE.

Et tous ceux qui connaissent :

MOHAMED M'HAMED EZZINE.

Moi, Chahra Je dédie ce mémoire :

A la mémoire de mes grands-parents.

A mes très chers parents.

A mon marié.

A mes chers frères et sœurs.

A mes meilleurs amis.

Résumés en trois langues

الملخص:

في هذا المشروع من نهاية مرحلة التعليم لنيل شهادة الماستر والذي يحمل عنوان "نظرية لندو للمراحل الانتقالية في النماذج الاحصائية المطبقة على البلورات السائلة" عرفنا الحالات الاربعة الشهيرة للبلورات السائلة وهي النيماتيك السائل المتناظر الكولستريك والسمكتيك. ومن ست انتقالات ممكنة سلطنا الضوء على الانتقال "النيماتيك – السائل المتناظر" درسنا هذا الانتقال بنموذجين مختلفين وهما "نموذج لندو دوجان"ونموذج"ماير وسوب" واللذان يستندان على نظرية لندو للمراحل الانتقالية في البلورات السائلة حيث درسنا خصائص هذا الانتقال كدرجة الحرارة الانتقالية والطاقة الحرة ومعلمة الطلب S

Résumé :

Dans ce projet de fin d'étude ≪ Théorie de Landau des transitions de phases application aux modèles statistiques de l'ordre dans les cristaux liquides≫. Nous avons défini les quatre phases célèbres des cristaux liquides : nématique, liquide isotrope, choléstérique et smectique. Parmi ses six transitions possibles, nous nous sommes intéressés à la transition de phase (nématique-liquide isotrope). Nous avons étudié cette transition avec deux modèles différents : Modèle de Landau De Gennes et Modèle de Maier et Saupe, ce sont deux modèles qui sont basés sur la théorie de landau des transitions de phases. Nous avons étudié les caractéristiques de cette transition, en premier lieu l'énergie libre g, puis le paramètre d'ordre S et enfin la détermination de la température de transition ou critique T_c.

Abstract:

In this end of the studies project "Landau theory of phase transitions applied to statistical models of order in liquid crystals", We have defined the four famous phases of liquid crystals: nematic, isotropic liquid, cholesteric and smectic. Among its six possible transitions, we are interested in the phase transition (nematic-liquid isotropic). We have studied this transition with two different models: Model of Landau-De Gennes and Model of Maier-Saupe. These two models are based on the Landau theory of phase transitions. We have studied the characteristics of this transition, firstly the free energy g, then the order parameter S and finally the determination of the transition or critical temperature Tc.

Liste des figures

Figure 1: disposition des molécules dans la phase nématique……(4)

Figure 2 : textures de phase nématique (a, b, c)……..…(5)

Figure 3 : disposition des molécules dans la phase liquide isotrope……(5)

Figure 4 : textures de phase choléstérique (a, b, c)……..(6)

Figure 5 : textures de phase smectique (a, b, c)……..……(6)

Figure 6 : Trois déformations de courbure distinctes d'un cristal liquide……..(19)

Figure 7 : Dépendance de la densité d'énergie libre g en fonction du paramètre d'ordre S, pour les trois températures T*, T_C etT ……...….(29)

Figure 08 : Courbe de l'intégrale de Dawson ...……..…….(43)

Figure 09 : Courbe du paramètre d'ordre S en fonction de (kT/A), le point en bleu correspond à la température de transition ……(43)

Figure 10 : Fonction de Dawson D(x)……(56)

Figure 11: Fonction de Dawson généralisée $D_{-}(x)$……..(56)

SOMMAIRE

Introduction générale……..……..……(1)

Chapitre **I**-Généralités sur les cristaux liquides…….(2)

I-1 -Introduction ……..……..……..(3)

I-2-Définition …….……...……..…(3)

I-3- Différentes phases…….……(4)

- phases nématiques ……..……(4)
- phases liquides isotropes ……...…….(5)
- phases cholestériques……..……...……(5)
- phases smectiques…….……...……(6)

I-4-Formes et orientations des molécules……(7)

I-5-Conclusion……..…….……..(9)

Chapitre II -Modèle de Landau -de Gennes…….…..……(10)

II-1-Introduction……..……...……..(11)

II-2-Tenseur d'ordre……....…….……(11)

II-3-Propriétés du tenseur d'ordre……....……(12)

II-4-Réalisateur…….……..……..……(14)

II-5-Description phénoménologique……..……(16)

II-5-1-Energie libre de Landau de Gennes :……..……...…(16)

II-5-2-Energie libre de Frank-Oseen……(17)

II-6-Transition de phase nématique isotrope.....(23)

II -6-1-La théorie de Landau de Gennes……..…..(23)

II -7-Conclusion……..……...(29)

Chapitre III- Modèle de Maier et Saupe……..……(31)

III-1-Introduction……..……(32)

III-2-Les hypothèses de la théorie de Maier- Saupe ……...…..(32)

III- 3-Présentation de la théorie de Maier et Saupe.…….……...(33)

III-4-L'évolution de paramètre d'ordre en fonction de la température……(37)

III- 5-Traitement informatique du modèle ……..…….(42)

III- 6-Conclusion …….……..……(44)

Conclusion Générale …….……..…….(45)

Annexe 01……...……...……(46)

Annexe 02……..……(48)

Annexe 03……...……...…(53)

Bibliographie…….……(57)

Introduction Générale

Un matériau ‘’cristal liquide‘’ dans un état mésomorphe, posséde des propriétés intermédiaire entre celles d’un liquide et celles d’un cristal solide, au niveau mécanique et des symétries. C’est en 1888 que le botaniste F. Reinitzer a mis en évidence l’état cristal liquide. Le physicien O. Lehman remarqua par la suite que la phase était optiquement anisotrope, cette anisotropie résulte de la forme allongée des molécules qui s’orientent parallèlement. Par la suite il fut établi que les cristaux liquides possédaient aussi d’autres anisotropie, électriques, magnétiques, …etc. En 1922, G Friedel donna une classification des phases ainsi découvertes basé sur les différences de structure ou de texture.

La plupart des molécules impliquées dans ces phases sont constituées de deux noyaux benzéniques, ou plus, liés rigidement entre eux avec, en autres des chaines alkyl ou alkoxy en position para. La présence d’un carbone asymétrique dans l’une de ces chaines rend la molécule chirale provoquant ainsi une perte de symétrie et donc des conséquences importantes sur les propriétés électriques et optique des phases et enrichit considérablement le polymorphisme. Les chimistes sont capables en modifiant la structure moléculaire d’un composé, d’en faire varier de façon spectaculaire les propriétés qui dépendent directement de la forme et des dimensions de la molécule, aussi bien que son moment dipolaire permanente et sa polarisabilité.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

I-1-Introduction :

La découverte des cristaux liquide ne fut possible qu'à partir du moment où se furent développées les techniques d'analyse microscopique, c'est-à-dire au XIX^{e} siècle. Le physicien allemand, Rudolph Virchow, fut sans doute le premier, en 1853, à observer une phase cristal liquide au microscope, la myéline, substance qui entoure le cylindre des nerfs et qui est contenue dans la gaine de Schwann.

Le physicien allemand Lehmann, qui travaillait sur la fusion, identifia, en 1888, l'état cristal liquide. Reinitzer avait commencé à caractériser ce produit en étudiant son point de fusion et il avait noté un phénomène inhabituel : ce composé semblait avoir deux points 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 inverses se produisaient. Alors que les cristaux qui ont une structure tridimensionnelle, bien définie à l'échelle atomique, sont souvent biréfringents, en revanche les liquides, dont les molécules sont distribuées aléatoirement, sont caractérisés par un indice de réfraction unique. Lehmann et Reinitzer, surpris d'observer de la biréfringence dans la phase liquide intermédiaire du benzoate de cholesteryl, décidèrent d'appeler cette phase, cristal liquide. Cette dénomination fut reprise, ultérieurement, par G. Friedel.

I-2-Définition:

Un cristal liquide fond lorsque l'énergie thermique qui tend à créer le désordre, devient supérieure à l'énergie d'interaction intermoléculaire qui stabilise la structure périodique du cristal. Les molécules sont alors libres de se déplacer d'une manière aléatoire. A une certaine température (température de fusion du cristal), l'énergie thermique peut être suffisante pour détruire l'ordre de positionnement, mais encore insuffisante pour s'opposer aux forces

intermoléculaire responsables de l'ordre d'orientation. On obtient alors une **phase mésomorphe** (phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide). Enfin, à une température plus élevée (température de fusion de la phase mésomorphe), cette phase liquide ordonnée donnera naissance à la phase isotrope du liquide normal lorsque l'énergie thermique sera suffisante pour supplanter la contribution de l'énergie potentielle qui favorise l'alignement des molécules.

I-3-Les différentes phases :

- Les phases nématiques :

Sont constituées de molécules du type bâtonnet, qui sont identiques à leur image dans un miroir (Molécules achirales), En absence de contrainte, le nématique devrait être mono domaine avec un vecteur directeur $\vec{n}$ constant et arbitraire. Mais, en pratique, une phase nématique est constituée de domaines chacun d'eux étant caractérisé par un vecteur directeur $\vec{n}$, imposé par les contraintes extérieures (effets des parois ou des interfaces).

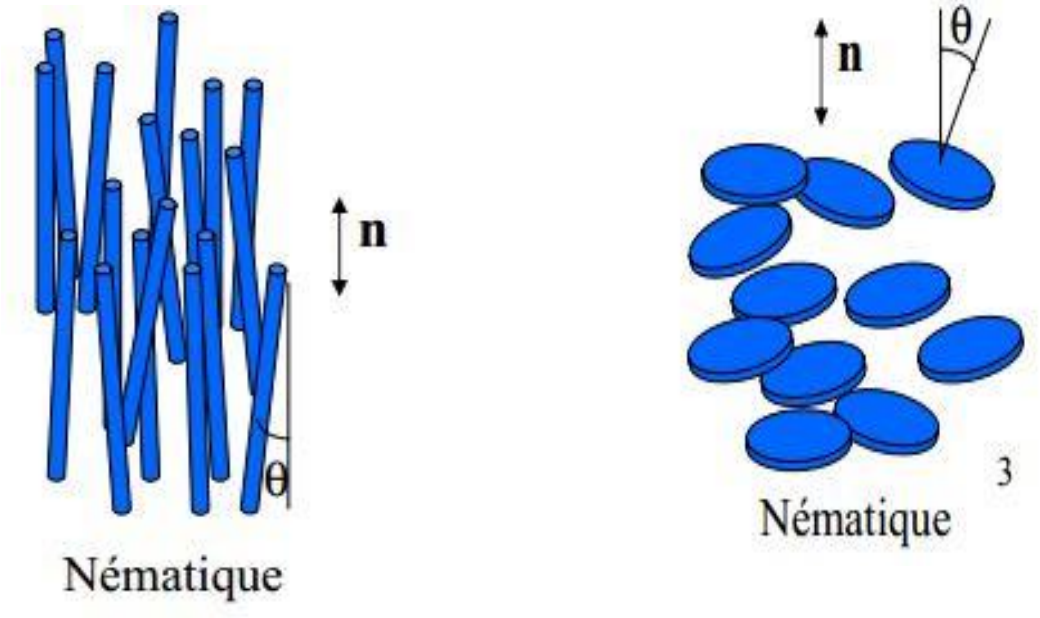


Figure 1 : disposition des molécules dans la phase nématique [2].

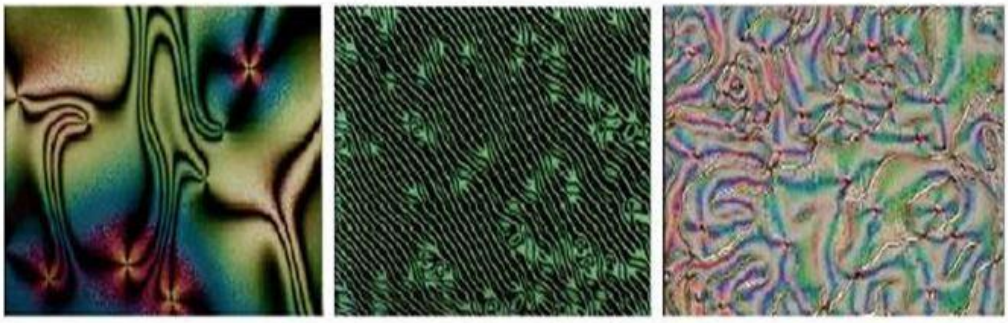


Figure 2 : (a)texture de Schlieren d'un film nématique avec des défauts de pointes de surface.
(b) film nématique mince sur surface isotrope : périodicité à 1 dimension.
(c) Texture semblable au fil nématique. [2]

- Les phases liquides isotropes :

Un fluide est isotope si ses propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les directions. Cela n'est vrai pour un liquide sur Terre [de l'eau par exemple] que par approximation, soit en considérant qu'il est incompressible. En effet, la pression hydrostatique y varie avec la profondeur… etc

Un liquide au repos est isotrope pour ce qui concerne la pression, cela signifie qu'en un point quelconque d'un fluide la pression en ce point est identique dans toutes les directions.

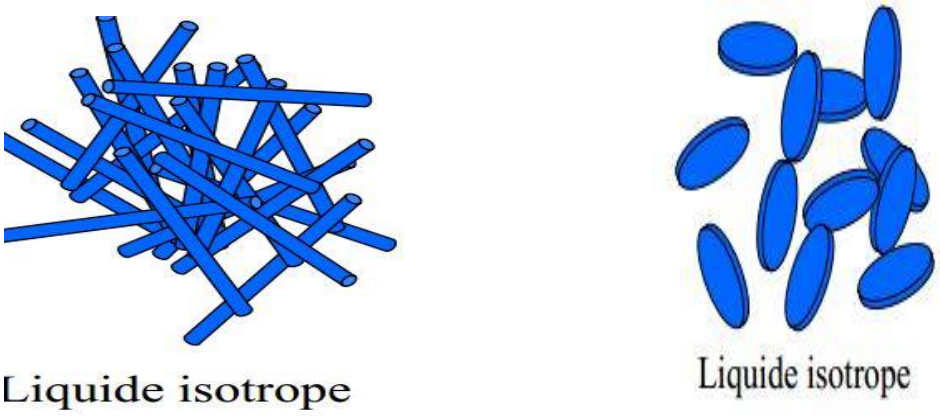


Figure 3 : disposition des molécules dans la phase liquide isotrope. [2]

- Les phases cholestériques : sont constituées de molécules du type bâtonnet, qui ne sont pas identiques à leur image dans un miroir (molécules

chirales). La désignation <<cholestérique>> est due au fait que les premières mises en évidence d'une telle phase ont été faites sur les dérivées du cholestérol.

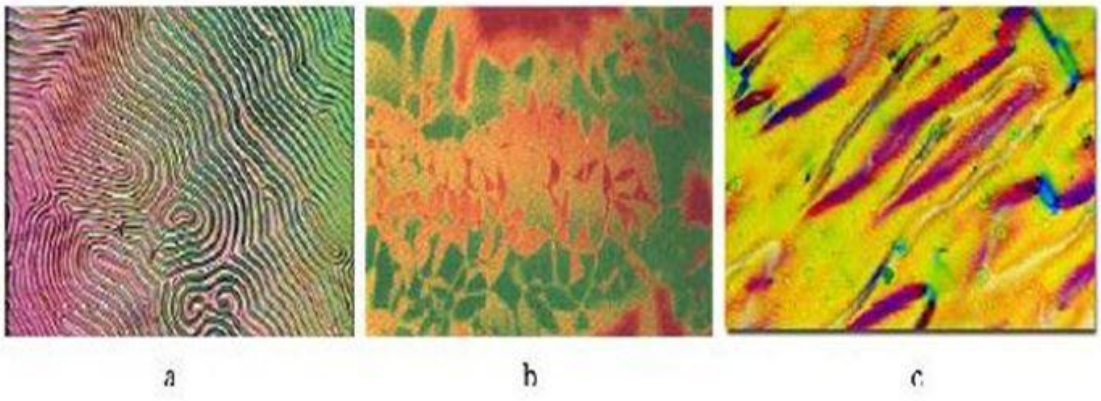


Figure 4 : (a) texture de choléstérique .photo gracieuseté d'Ingo Dierking.
(b) Un cristal liquide cholestérique à courte portée .photo courtoisie de per Rudqvist.
(c) Orientation à longue distance d'un cristal liquide cholestérique se produisent à des intensités de champ magnétique supérieures à 2 Tesla. [2]

- Les phases smectiques : regroupent une vaste famille de mésophases ayant des structures en couches. Les molécules qui les composent ont là encore une structure en forme de bâtonnet. Elles possèdent un axe d'orientation préférentiel. L'épaisseur des couches est bien définie et mesurable par diffraction des rayons X.

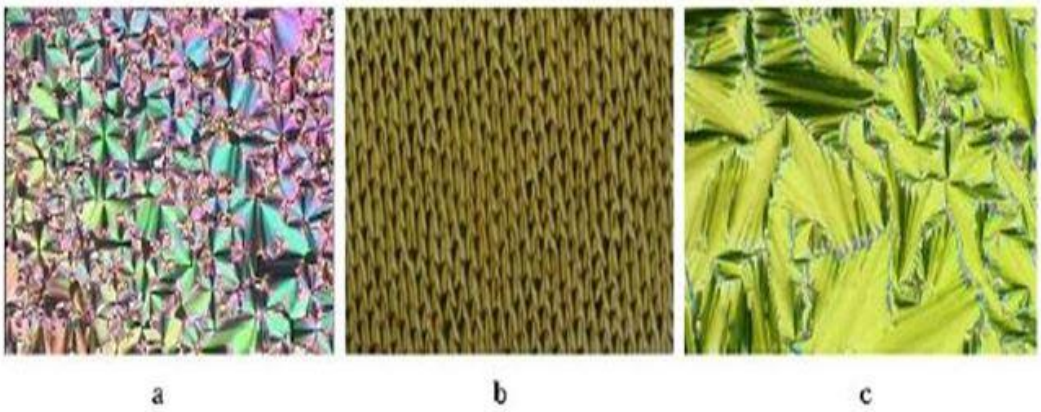


Figure 5 : Texture des phases smectiques :
(a, b) La texture du ventilateur focal-conique d'un cristal liquide smectique.
(c) La texture du ventilateur focal –conique d'un cristal smectique Chirale. [2]

I-4-Formes et orientations des molécules :

- Les phases nématiques :

En générale, la direction d'orientation préférentielle des molécules fait un angle ψ avec la surface libre de sorte que la direction d'orientation est sur un cône dont l'axe est perpendiculaire à l'interface et dont l'angle est (π -2ψ). L'angle ψ est fonction de la température et il est vraisemblablement très sensible à la présence de contaminants.

- Les phases cholestériques :

Notons qu'à la fois, l'axe de l'hélice, Oz, et l'angle Φ sont arbitraire; en pratique ils sont imposés par les contraintes extérieures (effets des parois ou des interfaces). La structure et donc périodique le long de Oz, mais, comme dans un nématique, les états n et –n sont équivalentes. De ce fait, Λ, la période spatiale de la structure hélicoïdale, est égale à la moitié du pas de l'hélice :

$$\Lambda = \pi / |q|$$

Les valeurs typiques de Λ sont très supérieures à la taille des molécules; elle est de l'ordre 3000 Å. Par contre Λ est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde λ optiques, de sorte qu'il est possible de faire interagir ce milieu uniaxial avec un faisceau lumineux et obtenir en étudiant la diffusion de Bragg la valeur de Λ. La grandeur q peut être positif ou négatif (hélice droite ou hélice gauche); sa valeur dépend de la température.

- Les phases liquides isotropes :

Les états cristallins liquides apparaissent entre une température de fusion du solide, T_f, et une température Tc dite température de clarification (au-delà de laquelle le liquide opaque devient transparent). Ces états intermédiaires sont appelés mésophases (phases du milieu, du grec). Dans toutes ces mésophases, on observe un ordre d'orientation des molécules à longue distance (elles pointent

toutes dans la même direction); cette direction moyenne est appelée directeur $\vec{n}$. Pour quantifier cet ordre orientationnel, on peut utiliser le paramètre d'ordre scalaire *S* défini par $S = ½ <3 \cos2\alpha - 1>$, où α est l'angle entre les molécules individuelles et le directeur $\vec{n}$. Il varie de *S* = 1 (système parfaitement aligné) à *S* = 0 quand tout ordre d'orientation est perdu. En pratique, *S* prend des valeurs entre 0,8 et 0,3 décroît continûment en fonction de la température, et chute brutalement à 0 lors de la clarification (*figure 1*).

- Les phases smectiques :

1 – smectique A :

- Les molécules, sont disposées en couches successives de même épaisseur. Leurs centres de gravité ne présentent aucun ordre à grande distance de sorte que chaque couche peut être considérée comme un liquide à deux dimensions.
- L'épaisseur de chaque couche est, suivant le type de molécule, voisine d'une ou deux fois la longueur d'une molécule.

- Dans chaque couche, les molécules ont une orientation $\vec{n}$, perpendiculaire au plan de la couche.

2 – smectique C :

- Comme dans les cas de smectique A, les molécules sont disposés en couches successive de même épaisseurs, et les centres de gravité des molécules ne présentent aucun ordre à grand distance, de sorte que chaque couche peut être considérée comme un liquide à deux dimensions.
- Dans chaque couche, les molécules ont la même orientation préférentielle $\vec{n}$, qui, cette fois, fait un angle Θ avec la perpendiculaire au plan de la couche; il s'ensuit que le milieu est bi-axial et correspond à une symétrie monoclinique (groupe de symétrie d'orientation C_{2h}).

I-5-Conclusion :

Il a fallu attendre 1968 pour que Heilmeier, un chercheur de la RCA (Radio Carporation of America), mette au point le premier dispositif à affichage à cristaux liquides, et encore 5 ans pour que la mise au point d'une technologie stable (Twisted Nematic), utilisant le cyanobiphenyle comme dérivé mésomorphe, permettant la mise en vente du premier dispositif grand public une montre Seiko. Les cristaux liquides sont utilisés depuis 1970 comme photoconducteur, dans les afficheurs des écrans des montres digitales, des calculatrices, des petits téléviseurs, des ordinateurs portables, etc... Les écrans à cristaux liquides utilisent souvent moins d'énergie que les écrans classiques comme ceux qui utilisent des diodes.

Les téléviseurs à technologie LCD (Liquid Crystal Display), aussi appelé écran à cristaux liquides, sont actuellement mis sur le marché de l'électronique et sont très prisés pour leur qualité de l'image et leur rapport qualité/prix.

CHAPITRE II

Modèle de Landau de Gennes

II-1-Introduction:

La théorie généralement utilisée pour décrire la transition liquide isotrope-nématique est la théorie de Landau-de Gennes. Cette théorie phénoménologique peut être utilisée car il y a brisure de symétrie à la transition. Elle décrit le fait que la transition isotrope nématique est une transition dite "faiblement du premier ordre". En effet, à la température de transition I/N (T_{NI}), il existe deux valeurs possibles pour le paramètre d'ordre, une nulle et une non nulle. La transition est donc du premier ordre. Cependant, il existe dans la phase isotrope près de la transition I/N des fluctuations d'orientation prétransitionnelles. C'est-à-dire qu'à un instant donné et à un endroit donné de l'espace, sont présents des îlots ou amas au sein de la phase isotrope dans lesquels les mésogènes (molécules entre un état liquide et un état cristallisé ou molécules à l'état de cristal liquide) sont alignés. Ces fluctuations d'orientation sont d'autant plus importantes qu'on est proche de la phase nématique.

II-2-Tenseur d'ordre $S_{\alpha\beta}$ à trois dimensions :

Nous considérons par la suite un système thermodynamique Σ possédant au minimum deux phases et dont la transition s'effectue avec un paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$. On suppose outre que la phase haute température passe de la métastabilité à l'instabilité en deçà d'une température critique *Tc*. L'influence de la pression ne sera pas étudiée ici. Le système Σ peut très bien être hétérogène et c'est pourquoi il convient de définir une grandeur *u* qui est fonction de la position dans le matériau : $u(\boldsymbol{r})$. Cependant, nous nous contenteront d'étudier des systèmes homogènes, et ainsi le paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$ sera supposé indépendant des coordonnées spatiales, mais il peut être une quantité vectorielle (l'aimantation $\boldsymbol{M}$ d'un solide) ou tensorielle (le tenseur des orientations d'une

phase nématique). De même, nous simplifierons toujours l'étude en se ramenant à une quantité scalaire.

II-3-Propriétés de tenseur d'ordre :

Le tenseur d'ordre $S_{\alpha\beta}$ (ou tenseur décrivant l'ordre) possède des propriétés qui sont liées à la symétrie et au désordre des phases qui sont mis en jeu. Ces propriétés sont :

a- $S_{\alpha\beta}$ est un tenseur symétrique

$$S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha} \tag{1}$$

Depuis : $$u_{\alpha}^{(i)} u_{\beta}^{(i)} = u_{\beta}^{(i)} u_{\alpha}^{(i)} \text{ et } \delta_{\alpha\beta} = \delta_{\beta\alpha} \tag{2}$$

b- la trace

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

Puisque $\|u\| = 1$ est un vecteur unitaire.

c- dans la phase liquide isotrope $S_{\alpha\beta}{}^{\text{iso}} = 0$

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

$$\vec{u} = \begin{cases} u_x = \sin\theta\cos\varphi & (4) \\ u_y = \sin\theta\sin\varphi & (5) \\ u_z = \cos\theta & (6) \end{cases}$$

Alors :

$$S_{\alpha\beta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} sin\theta d\theta P(\theta,\varphi)\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \tag{7}$$

où $P(\theta,\varphi)$ 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 $P_{iso}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi}$. Effectivement :

$$2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} sin\theta d\theta = 4\pi \tag{8}$$

Notez que l'intégration sur θ est de 0 à π / 2, mais nous doublons la valeur de l'intégrale par rapport à φ pour compenser l'intégration classique de 0 à π en coordonnées sphériques. Ceci est dû au fait que le u et -u sont indiscernables (pour les molécules non polaires), mais nous décrivons néanmoins leurs orientations en utilisant des vecteurs, pour lesquels les directions opposées sont bien entendu distinguables.

Il est facile de voir que dans la phase isotrope les termes croisés sont nuls :

$$S_{xy} = S_{yz} = S_{xz} = 0 \tag{9}$$

en raison de l'intégration sur φ (fonction périodique intégrée sur toute sa période). Considérons l'un des composants diagonaux, par exemple S_{zz}.

$$\begin{aligned} S_{zz} &= 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} sin\theta d\theta P(\theta,\varphi)(cos^2\theta - \tfrac{1}{3}) \\ &= 4\pi P_{iso} \int_0^1 (cos^2\theta - \tfrac{1}{3}) d(cos\theta) = \tfrac{2}{3}\pi(x^3 - x)]_0^1 = 0 \end{aligned} \tag{10}$$

De même, on peut montrer que les deux autres composantes diagonales sont égales à zéro $S_{xx} = S_{yy} = 0$.

d- Dans un nématique parfaitement aligné (avec les molécules le long de l'axe z) géométrie prolate, c'est-à-dire allongé le long de l'axe z pour avoir une forme ellipsoïdale. Pour $\theta = 0$

$$S_{\alpha\beta}^{Prolate} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \tag{11}$$

Pour le prouver, il suffit de calculer uniquement le composant S_{zz} :

$$S_{zz} = u_z u_z - \frac{1}{3} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \quad (12)$$

En gardant à l'esprit que S est symétrique et sans trace, nous obtenons $S^{Prolate}$

e- Dans une géométrie parfaitement alignée ($u_z = 0$). Pour ($\theta = {}^{\pi}/_{2}$, $\varphi = {}^{\pi}/_{4}$).

$$S^{Prolate} = \begin{pmatrix} \frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Ces propriétés nous indiquent que $S_{\alpha\beta}$, est un très bon candidat pour le paramètre d'ordre $S_{\alpha\beta}$ 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 des molécules autour de leur orientation moyenne. Il est en effet souvent utilisé pour décrire des situations "difficiles", qui comprennent la présence de défauts, la fusion de parties du système, i. e. où le paramètre d'ordre est une fonction des coordonnées spatiales (dans le noyau du défaut région centrale, à l'interface nématique-isotrope, etc.).

II-4-Réalisateur :

Dans la section précédente, nous avons montré que le tenseur de l'ordre est un candidat approprié pour un paramètre d'ordre d'une mésophase nématique. Cependant, il est plutôt incommode à utiliser car il manque une interprétation physique claire. En effet, dans certains cas particuliers, nous pouvons trouver une représentation plus pratique, en particulier dans les systèmes où le degré de commande ne change pas et donc seulement l'orientation moyenne des molécules est intéressante. En général, tout tenseur de second ordre symétrique a

trois vraies valeurs propres et trois vecteurs propres orthogonaux correspondants. (Rappel du tenseur de giration ou du tenseur de masse et d'inertie). Puisque ce tenseur est symétrique, matrice 3 × 3, un système de coordonnées cartésiennes peut être trouvé dans lequel il est diagonal avec la diagonale des éléments $\frac{2}{3}$S, -$\frac{1}{3}$S + B, - $\frac{1}{3}$ S – B (moments principaux dans le cas d'un tenseur de giration). Dans ce cas les valeurs propres sont ordonnées tels que |S| a la plus grande valeur absolue. Le vecteur propre correspondant est appelé un directeur, n (r). Le terme B indique une bi-axialité de la distribution moléculaire. Pour une phase nématique uniaxiale (la fonction de distribution moléculaire a une symétrie axiale) deux petites valeurs propres sont égales (B = 0) et le tenseur de l'ordre s'écrit :

$$S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \quad (14)$$

où n_α sont les composantes de $\vec{n}$ dans un système de coordonnées de laboratoire (fixe). Si nous choisissons $\vec{n}$ le long de l'axe z du système de coordonnées, les trois composantes non nulles de S sont :

$$S_{zz} = \frac{2}{3}S\,, S_{xx} = S_{yy} = -\frac{1}{2}S \quad (15)$$

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

$$S = \int_0^\pi (1 - \frac{3}{2}sin^2\theta)P(\theta)d\theta \quad (16)$$

Dans la phase isotrope S = 0, et dans la phase nématique 0 < S <1. La limite S = 1correspond à l'alignement parfait de toutes les molécules et, bien sûr, ne peut jamais être réalisé dans la pratique. Si nous comparons l'équation (14) aux deux cas précédents de distributions moléculaires idéales prolate et oblate, nous allons voir que les valeurs négatives de S correspondent à une distribution moléculaire de type crêpe (oblate), les valeurs positives décrivent des distributions de type prolate, et liquide isotrope lorsque S = 0. En général, il peut

être montré que le paramètre d'ordre scalaire S varie de -1/2 à 1 (de parfait prolate à parfaite géométrie via la phase isotrope). Les classes les plus importantes de cristaux liquides appartiennent au cas uniaxial (le smectique C est typique, exemple de compteur). Le paramètre d'ordre pour tous ces systèmes peut être caractérisé par une magnitude S et une direction$\vec{n}$, où cette dernière est l'axe principal du tenseur du paramètre d'ordre. Le développement théorique dépend simplement de l'existence de $\vec{n}$ et n'est en aucun cas restreint au cas des molécules symétriques rigides.

II-5- Description phénoménologique :

Dans ce paragraphe, nous voulons expliquer les principaux modèles du déphasage des cristaux liquides. En effet il existe plusieurs théories basées sur des approches différentes, nous nous intéressons en particulier aux modèles de Frank-Oseen.

II-5-1-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 $S_{\alpha\beta}$. L'expansion la plus générale de l'énergie libre g possède la forme :

$$g = g_i + \frac{1}{2}AS_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}BS_{\alpha\beta}S_{\beta\gamma}S_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}CS_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}S_{\gamma\delta}S_{\gamma\delta} \qquad (17)$$

correct au quatrième ordre en $S_{\alpha\beta}$. Ici $g_{i\,i}$ est la densité d'énergie libre de la phase isotrope. Il n'y en à qu'un invariant vide 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 réduites pour les cristaux uniaxiaux à l'une des formes données lorsqu'on prend en considération le fait que la trace $S_{\alpha\alpha}$ disparaît.

Les coefficients A, B et C sont des fonctions générales de P et T. Typique aux théories de type Landau, cette équation d'état de modèle prédit une transition de phase près de la température où A disparaît. C'est normalement supposé que A possède la forme :

$$\mathrm{A} = A'(\mathrm{T} - T^*) \qquad (18)$$

La température de transition se révélera elle-même légèrement supérieure à T*, et les coefficients B et C n'ont pas besoin 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 scalaires et compatibles avec la symétrie d'un nématique. Si nous nous limitons aux termes $O(S^2)$, la forme la plus générale pour la partie inhomogène de la densité d'énergie libre est :

$$g_i = \frac{1}{2}L_1\frac{\partial S_{ij}}{\partial x_k}\frac{\partial S_{ij}}{\partial x_k} + \frac{1}{2}L_2\frac{\partial S_{ij}}{\partial x_j}\frac{\partial S_{ik}}{\partial x_k} \qquad (19)$$

II-5-2-Energie libre de Frank-Oseen :

Dans une région microscopique donnée d'un cristal liquide, il existe un axe préféré définitif le long duquel 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 $\vec{n}$(r) un vecteur unitaire donnant la direction de la solution préférée, orientation au point **r**. Le signe de ce vecteur n'a aucune signification physique. Une fois que $\vec{n}$ 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 $\vec{n}$. Les axes x et y peuvent être choisi arbitrairement parce que le cristal liquide est uniaxial. A ce système de coordonnées, les six composantes de la courbure à ce point sont définies comme :

$$S_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x}, S_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y} \tag{20}$$

$$t_1 = -\frac{\partial n_y}{\partial x}, t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y} \tag{21}$$

$$b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z}, b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z} \tag{22}$$

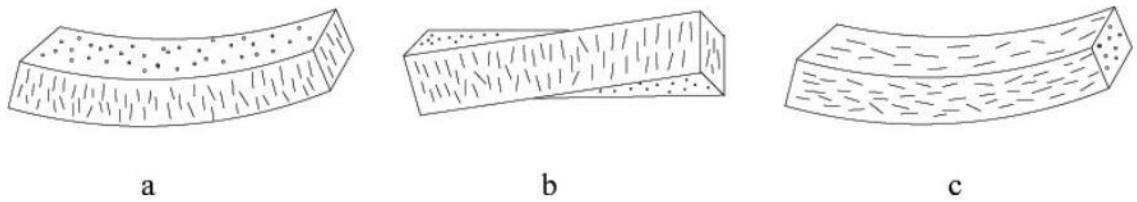


Figure 6 : Les trois déformations de courbure distinctes d'un cristal liquide: (a) évasement, (b) torsion et (c) courbure [2].

Ces trois déformations de courbure peuvent également être définies en développant $\vec{n}(\mathrm{r})$ dans une série de Taylor en puissances de x, y, z mesurés à partir de l'origine.

$$n_x(\mathrm{r}) = s_1\mathrm{x} + t_2\mathrm{y} + b_1\mathrm{z} + \mathrm{O}(r^2) \tag{23}$$

$$n_y(\mathrm{r}) = -t_1\mathrm{x} + s_2\mathrm{y} + b_2\mathrm{z} + \mathrm{O}(r^2) \tag{24}$$

$$n_z(\mathrm{r}) = 1 + \mathrm{O}(r^2) \tag{25}$$

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

$$\mathrm{g} = \sum_{i=1}^{6} k_i a_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{6} k_{ij} a_i a_j \tag{26}$$

où le k_i et $k_{ij} = k_{ji}$ sont les constantes élastiques de courbure et pour la commodité de la notation, nous posons $a_1 = s_1$, $a_2 = t_2$, $a_3 = b_1$, et $a_4 = -t_1$, $a_5 = s_2$, $a_6 = b_2$. Parce que le cristal est uniaxial, une rotation autour de z n'apportera aucun changement dans la description physique de la substance, et par conséquent la densité d'énergie libre g devrait être invariante sous de telles rotations. En tenant compte de quelques cas particuliers (tels que des rotations de $\frac{1}{2}\pi$ et $\frac{1}{4}\pi$ à propos de z), il est facilement montré qu'il n'y a 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 :

$$g = k_1(s_1 + s_2) + k_2(t_1 + t_2) + \frac{1}{2}k_{11}(s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(t_1 + t_2)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(b_1^2 + b_2^2) + k_{12}(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - (k_{22} + k_{24}) + (s_1 s_2 + t_1 t_2) \quad (27)$$

Le dernier terme peut être écrit comme suite :

$$(s_1 s_2 + t_1 t_2) = \frac{\partial n_x}{\partial x}\frac{\partial n_y}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\frac{\partial n_x}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x}(n_x \frac{\partial n_y}{\partial y}) - \frac{\partial}{\partial y}(n_x \frac{\partial n_y}{\partial x}) \quad (28)$$

et par conséquent il ne contribuera qu'aux énergies de surface. Ainsi, nous pouvons omettre le dernier terme dans des 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 droitier dans lequel z est positif dans la direction de n. Dans le cas d'une inversion de n, qui conserve la chiralité de la coordonnée, le système génère la transformation :

$$n \to -n, \quad x \to x, \quad y \to -y, z \to -z \quad (29)$$

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

$$k_1 = k_{12} = 0 \qquad \text{(Non polaire)} \quad (30)$$

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

2. En l'absence d'énantiomorphisme (molécules chirales qui ont des images miroir différentes) g est invariant sous les réflexions dans le plan contenant l'axe z, comme la transformation :

$$x \to x, \quad y \to -y, \quad z \to z \quad (31)$$

Cela introduit les contraintes :

$$k_2 = k_{12} = 0 \qquad \text{(Symétrie miroir)} \tag{32}$$

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'énantiomorphie, et k_{12} disparaît sauf si la polarité et l'énantiomorphie se produisent ensemble.

Il est pratique de définir

$$s_0 = -\frac{k_1}{k_{11}}\,, t_0 = -\frac{k_2}{k_{22}} \tag{33}$$

et d'ajouter des constantes à g

$$\text{g}= g\ + \frac{1}{2}k_{11}s_0^2 + \frac{1}{2}k_{22}t_0^2 = \frac{1}{2}k_{11}(s_1 + s_2 - s_0)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(t_1 + t_2 - t_0)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(b_1^2 + b_2^2) + k_{12}(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - (k_{22} + k_{24})(s_1 + s_2)(t_1 + t_2) \tag{34}$$

de sorte que maintenant évident que s_0 et t_0 sont l'écart et la torsion de l'état qui minimise l'énergie libre c'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

$$(s_1 + s_2) = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} = \vec{\nabla}\vec{n}, \tag{35}$$

$$-(t_1 + t_2) = \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} = \vec{n}\left(\vec{\nabla} \times \vec{n}\right) \tag{36}$$

$$(b_1^2 + b_2^2) = \left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 = (\vec{n}\,\vec{\nabla}n)^2 \tag{37}$$

qui peut être remplacé par l'expression de l'énergie libre pour donner

$$g = \frac{1}{2}k_{11}(\vec{\nabla}\vec{n} - s_0)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\vec{n}\,\overrightarrow{rot}(\vec{n}) + t_0)^2 + \frac{1}{2}k_{33}\left(\vec{n} \times \overrightarrow{rot}(\vec{n})\right)^2 - k_{12}(\vec{\nabla}\vec{n})(\vec{\nabla}\overrightarrow{rot}(\vec{n})) \tag{38}$$

C'est la fameuse densité d'énergie sans élastique de **Frank-Oseen** pour les nématiques et les cholestériques. Brièvement sur la signification de différents symboles:

$$\text{div}(\vec{n}) = \vec{\nabla}\vec{n} = \frac{\partial}{\partial x}n_x + \frac{\partial}{\partial y}n_y + \frac{\partial}{\partial z}n_z \tag{39}$$

$$\overrightarrow{rot}(\vec{n}) = \vec{\nabla} \times \vec{n} = \begin{pmatrix} \vec{\imath} & \vec{\jmath} & \vec{k} \\ \dfrac{\partial}{\partial x} & \dfrac{\partial}{\partial y} & \dfrac{\partial}{\partial z} \\ n_x & n_y & n_z \end{pmatrix}$$

$$= \vec{\imath}\left(\frac{\partial}{\partial y}n_z - n_y\frac{\partial}{\partial z}\right) - \vec{\jmath}\left(\frac{\partial}{\partial x}n_z - n_x\frac{\partial}{\partial z}\right) + \vec{k}\left(\frac{\partial}{\partial x}n_y - n_x\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{40}$$

Aux fins des calculs qualitatifs, il est parfois utile de considérer un facteur non polaire, non énantiomorphe (cristal liquide dont les constantes de courbure, de splay et de torsion sont égales, approximation à une constante). La densité d'énergie libre pour la substance est :

$$g = \frac{1}{2}k\{(\vec{\nabla}\vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2\} \tag{41}$$

Les équations pour le directeur peuvent être obtenues en minimisant l'énergie libre $\int_v g dr$ avec un supplémentaire contrainte $n^2 = 1$ et ont la forme suivante :

$$-k_{11}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\vec{n}) + k_{22}\{A\left(\vec{\nabla} \times \vec{n}\right) + \left(\vec{\nabla} \times (A\vec{n})\right)\} + k_{33}\{\left(\left(\vec{\nabla} \times \vec{n}\right) \times \vec{B}\right) + \left(\vec{\nabla} \times \left(\vec{B} \times \vec{n}\right)\right)\} + u\vec{n} = 0 \tag{42}$$

où A = $\vec{n}$ [$\vec{\nabla}\times$ $\vec{n}$], $\vec{B}$ = [$\vec{n}$ × [$\vec{\nabla}$ × $\vec{n}$]], u est un multiplicateur de Lagrange inconnu qui doit être trouvé à partir de la condition $n^2 = 1$.

II-6-transition de phase nématique - isotrope :

Dans cette section, nous allons appliquer les théories existantes pour décrire la transition de phase isotrope à Nématiques. Nous considérons les cristaux liquides thermo-tropes, ou la température est le paramètre conduisant la transition.

II-6-1-La théorie de Landau de Gennes :

Dans un cristal liquide uniaxial le paramètre d'ordre S s'écrit comme :

$$S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \quad (43)$$

On remplace cette équation (43) dans l'équation (17) on obtient l'équation qui décrit la densité de l'énergie libre g :

$$g = g_i + \frac{1}{3}\mathrm{A}S^2 - \frac{2}{27}\mathrm{B}S^3 + \frac{1}{9}CS^4 \quad (44)$$

La valeur de S qui minimise équation (44) peut être trouvée algébriquement. Il sera une racine de la dérivée qui est, en tenant compte que g_i est une constante par rapport à :

$$\frac{dg}{ds} = \frac{2}{3}\,S\,\{\mathrm{A} - \frac{1}{3}\,\mathrm{BS}\, + \frac{2}{3}\mathrm{C}S^2\,\} \quad (45)$$

On calcule $\frac{dg}{ds} = 0$:

Les solutions sont :

- Phase basse température qui correspond à la phase liquide isotrope, qui est caractérisée par un paramètre d'ordre nul :

$$S_{LI} = 0 \quad (46)$$

- Phase haute température correspondante à la phase nématique, qui est caractérisée par l'équation :

$$\frac{2}{3}\mathrm{C}S^2 - \frac{1}{3}\mathrm{BS} + A = 0 \qquad (47)$$

Dans la phase liquide isotrope le paramètre d'ordre S est nul, ce qui donne pour valeur de l'énergie libre une constante g_i que l'on prend égale à zéro.

Par contre il est intéressant d'étudier la phase nématique à travers l'équation (47).

- $1^{er} cas : \Delta = \frac{1}{9}B^2 - \frac{8}{3}AC = 0$

Ce qui conduit à :

$$\beta = \frac{AC}{B^2} = \frac{1}{24} \qquad (48)$$

La solution critique est :

$$S_{N0} = \frac{1}{3}\mathrm{B}\frac{3}{4C} = \frac{B}{4C} \qquad (49)$$

- $2^{éme} cas : \Delta > 0 : \frac{1}{9}B^2 > \frac{8}{3}\mathrm{AC} \Rightarrow \frac{AC}{B^2} < \frac{1}{24} \Rightarrow \beta < \frac{1}{24}$

Les solutions sont :

a) Première solution de la phase nématique s_1 :

$$S_{N1} = \frac{B}{4C} + \frac{B}{4C}(1 - 24\,\beta)^{1/2} \qquad (47)$$

b) 2^{eme} solution de la phase nématique s_2 :

$$S_{N2} = \frac{B}{4C} - \frac{B}{4C}(1 - 24\,\beta)^{1/2} \qquad (48)$$

Le paramètre d'ordre étant positif on ne garde que la solution positive :

$$S_{N1} = \frac{B}{4C}\{1+(1-24\beta)^{1/2}\} \quad (49)$$

La transition de phase est telle que la phase nématique est égale à la phase liquide isotrope, donc :

$$g(S_{N1}) = g\ (S_{LI}) = g(0) = g_i$$

Ce qui donne:

$$\frac{1}{3}\mathrm{A}S_{N1}^2 - \frac{2}{27}\mathrm{B}S_{N1}^3 + \frac{1}{9}\ \mathrm{C}S_{N1}^4 = 0$$

Puis:

$$\frac{1}{3}\,S_{N1}^2\{\mathrm{A}-\frac{2}{9}\,\mathrm{B}S_{N1} + \frac{1}{3}\,\mathrm{C}S_{N1}^2\}=0$$

Donc :

$$\frac{1}{3}CS_{N1}^2 - \frac{2}{9}BS_{N1} + A = 0 \quad (50)$$

$\Delta = \frac{4}{81}B^2 - \frac{4}{3}\mathrm{AC} = \frac{4}{3}\ (\frac{1}{27}B^2 - AC)$

$\Delta = 0 \Rightarrow B^2 = 27AC$, donc :

$$\beta = \frac{1}{27} \quad (51)$$

On sait que :

$$A = A'(T_C - T^*) \quad (52)$$

Donc $\frac{A'C}{B^2}(T_C - T^*) = \frac{1}{27}$

D'où:

$$T_C = T^* + \frac{1}{27}\ \frac{B^2}{A'C} \quad (53)$$

La valeur du paramètre d'ordre S_C à la transition, de l'équation (47), est tel que :

$$S_C = \frac{B}{3C} \quad (54)$$

La température T* correspond à la limite de la métastabilité de la phase isotrope.

A 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).

En effet, on calcul la dérivé second de g, on aura :

$$\frac{d^2g}{ds^2} = \frac{2}{3}A - \frac{4}{9}BS + \frac{4}{3}CS^2$$

$$= \frac{2}{3}A'(T - T^*) - \frac{4}{9}BS + \frac{4}{3}CS^2 \qquad (55)$$

$\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{g}}{\mathrm{ds}^2} = 0$, conduit à l'équation suivante : $\frac{2}{3}\mathrm{A}'(\mathrm{T} - \mathrm{T}^*) + \frac{4}{3}\mathrm{S}(\mathrm{CS} - \frac{\mathrm{B}}{3}) = 0$

1- **Pour la courbe $\mathbf{g(s)}$ à $\boldsymbol{T = T^*}$:**

$$\frac{d^2g}{ds^2} = \frac{4}{3}S(CS - \frac{B}{3}) = 0 \qquad (56)$$

Les solutions sont :

$S = 0$ et $S = \frac{B}{3C}$ ce qui donne pour $B = C = 1$: $S = \frac{1}{3}$

Donc le point $(S = 0,\ g(0) = 0)$ et $(S = \frac{1}{3},\ g(\frac{1}{3}) \approx -1{,}4 \times 10^{-3})$ sont des points d'inflexion de la courbe $g(s)$ pour $T = T^*$.

On a aussi :

le point $(S = \frac{1}{2},\ g(\frac{1}{2}) \approx -2{,}3 \times 10^{-3})$ est un point minimum de la courbe $g(s)$ pour $T = T^*$.

2- **Pour la courbe $\boldsymbol{g(s)}$ à $\boldsymbol{T = T_C}$:**

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{g}}{\mathrm{ds}^2} = \frac{2}{81}\frac{\mathrm{B}^2}{\mathrm{C}} - \frac{4}{9}\mathrm{BS} + \frac{4}{3}\mathrm{CS}^2 \qquad (57)$$

$$\frac{d^2g}{ds^2} = S^2 - \frac{1}{3}\frac{B}{C}S + \frac{B^2}{54C^2} = 0$$

On calcule déterminante Δ :

$$\Delta = \frac{B^2}{9C^2} - \frac{4B^2}{54C^2} = 0{,}037\ \frac{B^2}{C^2}\,, \qquad \Delta > 0$$

On obtient donc deux racines :

$$S_1 = \frac{\frac{B}{3C} - 0{,}19\frac{B}{C}}{2} = 0{,}072\ \frac{B}{C} \tag{58}$$

Comme on a supposé $B = C = 1$ donc : $S_1 = 0{,}072$

$$S_2 = \frac{\frac{B}{3C} + 0{,}19\frac{B}{C}}{2} = 0{,}262\ \frac{B}{C} \tag{59}$$

De même comme $B = C = 1$ donc : $S_2 = 0{,}262$

On calcul les valeurs prises par la densité d'énergie libre en ces deux points :

$g(S_1) = g(0{,}072) = 0{,}0385.10^{-3}$ et $g(S_2) = g(0{,}262) = 0{,}0388.10^{-3}$ (60)

Donc les deux points :

$(S_1 = 0{,}071,\ g = 0{,}0385.10^{-3})$; $(S_2 = 0{,}262,\ g = 0{,}0388.10^{-3})$

sont des points d'inflexions de la courbe $g(s)$ pour $T = T_C$.

On à aussi $(S = 0{,}3335\ ;\ g\ (0{,}3335) = 3{,}4328.10^{-10})$ est un point minimum de la courbe $g(s)$ pour $T = T_C$.

3- pour la courbe $g(s)$ à $T = T^{**}$:

D'après l'équation de la dérivée seconde de g, qui est donnée par l'équation (55), on aura pour $T = T^{**}$:

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

Ce qui conduit à :

$$\frac{2}{3}\frac{1}{24}\frac{B^2}{C} - \frac{4}{9}BS + \frac{4}{3}CS^2 = 0 \tag{61}$$

On obtient alors l'équation du second degré :

$$S^2 - \frac{B}{3C}S + \frac{B^2}{48C^2} = 0$$

$$\Delta = \frac{B^2}{9C^2} - \frac{B^2}{12C^2} = 0{,}028\ \frac{B^2}{C^2} > 0$$

Ce qui donne les deux solutions possibles :

$$S_1 = \frac{\frac{1}{3}-0{,}17}{2}\frac{B}{C},\ comme\ B = C = 1\ donc\ S_1 = 0{,}082 \quad (62)$$

$$S_2 = \frac{\frac{1}{3}+0{,}17}{2}\frac{B}{C},\ comme\ B = C = 1\ donc\ S_2 = 0{,}252 \quad (63)$$

On calcul les valeurs prises par la densité d'énergie libre en ces deux points :

$$g(0{,}082) = 0.058.10^{-3}\ \ et\ \ g(0{,}252) = 0{,}145.10^{-3}$$

Donc les points :

$(S_1 = 0{,}082, \quad g = 0{,}058.10^{-3}\ et\ S_2 = 0{,}251, \quad g = 0{,}145.10^{-3})$

sont des points d'inflexion de la courbe $g(s)$ pour $T = T^{**}$.

De la même façon, la phase nématique isotrope devient instable lorsque l'exposant critique β est tel que :

$$\beta \geq \frac{1}{24}$$

Ceci détermine une température de transition si $T = T^{**}$, lorsque $\beta = \frac{1}{24}$.

$$A = A'(T^{**} - T^{*}) \quad (64)$$

Ce qui se traduit par :

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

ce qui donne la température de transition :

$$T^{**} = T^{*} + \frac{1}{24}\frac{B^2}{A'C} \quad (65)$$

Les températures T * et T ** ont également pour signification qu'elles sont des «points critiques» apparents pour les phases isotropes et ordonnées, respectivement. Ainsi, les susceptibilités et les longueurs de corrélation, qui augmentent au fur et à mesure que l'on se rapproche du point de transition, sembleront se diriger vers une divergence à une température légèrement supérieure à la température de transition Tc.

Nous avons fait le traitement informatique de ce modèle sous Matlab R2014b. La figure (7) ci-dessous donne l'allure de la densité d'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre pour les trois températures T*, T_C et T**.

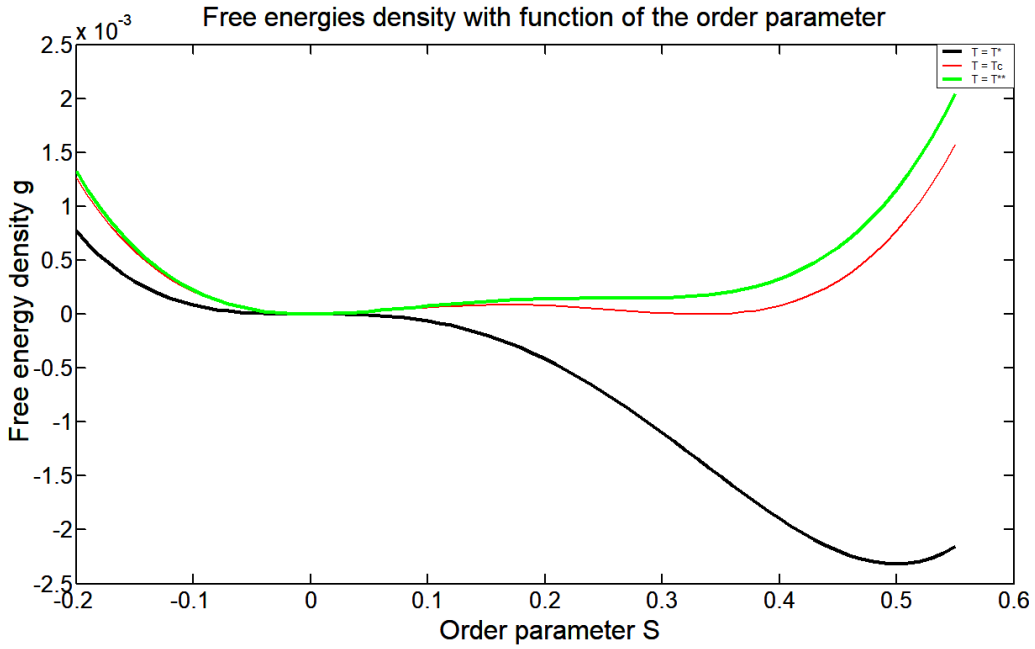


Figure 7 : Dépendance de la densité d'énergie libre g en fonction du paramètre d'ordre S, pour les trois températures T*, T_C et T. Les calculs ont été faits avec B = C = 1.**

II-7- conclusion :

La description des transitions de phase fait souvent intervenir la notion de paramètre d'ordre (celui –ci est discontinu pour les transitions de premier ordre, continu pour celle de seconde ordre).

Le formalisme de landau permet d'unifier les transitions de phase, l'énergie libre gardant la même forme, indépendamment des détails microscopique.

Les transitions de second ordre correspondent à des phénomènes coopératifs, les grandeurs physiques montrent des comportements singuliers au point de transition et l'on peut définir des exposants critiques universels.

CHAPITRE III

Modèle de Maier - Saupe

III-1-Introduction :

La théorie de Maier - Saupe des cristaux liquides nématiques est fondée sur un traitement en champ moléculaire de la contribution à long terme au potentiel intermoléculaire et ignore les forces importantes à courte portée. Néanmoins, cette théorie réussit particulièrement bien à prédire les propriétés orientationnelles des nématiques réelles. Nous proposons ici un modèle qui explique à la fois le succès de la théorie de Maier - Saupe et l'échec des théories basées exclusivement sur les forces à courte portée.

La phase de cristal liquide d'un nématogène, c'est à dire d'une molécule susceptible d'engendrer un cristal liquide nématique dans une certaine gamme de températures, est caractérisée par l'ordre orientationnel à longue distance qui est détruit lors de la transition vers le fluide isotrope.

La théorie de Maier - Saupe a été particulièrement réussie en comptabilité, non seulement pour la transition ordre - désordre, mais aussi pour les propriétés orientationnelles de la mésophase nématique. La théorie est fondée sur l'approximation du champ moléculaire appliquée à un faible potentiel de paire anisotrope.

III -2-Les hypothèses de la théorie de Maier-Saupe :

Maier et Saupe dans une série de documents (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. Une interaction de Van der Waals attrayante et dépendante de l'orientation entre les molécules.

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 que les molécules non polaires en forme de bâtonnets interagissent via les interactions de van der Waals. Nous nous limitons à la partie dépendante de l'orientation et supposons qu'une molécule particulière ressent l'interaction moyennée des molécules environnantes. Nous supposons également que les molécules sont disposées de manière à avoir une symétrie sphérique (les corrélations de position sont isotropes) et que la distribution des orientations de chaque molécule est décrite par le paramètre d'ordre moyen $S_{\alpha\beta}$.

III-3-Présentation de la théorie de Maier - Saupe :

On suppose que les molécules ont la forme de bâtonnets rigides de symétrie cylindrique. Au sein de la phase nématique caractérisée par un paramètre d'ordre $< s >$, l'énergie d'interaction d'une molécule (i) avec ses proches voisines est fonction :

- de son orientation par rapport à la direction moyenne d'orientation des molécules environnantes ;
- du paramètre d'ordre $< s >$ caractérisant les molécules environnantes.

Les interactions à prendre en compte sont a priori :

- des interactions dipolaires induites (forces attractives de van der Waals) ;
- des interactions stériques répulsives.

Ces deux types d'interaction doivent évidemment tenir compte du caractère rigide et cylindrique de ces molécules.

Maier et Saupe ont proposé une modélisation simple des interactions intermoléculaires en supposant que l'effet conjoint des interactions répulsives (stérique) et des interactions attractives (dipolaire induites) maintient les

molécules qui sont les plus proches voisins à une distance fixe, (R), quelle que soit l'orientation relative des molécules, négligeant ainsi l'interdiction de certaines orientations relatives. Notons au passage que le fait de négliger la variation des répulsions stériques en fonction de l'orientation relative des molécules voisines est évidemment critiquable et doit expliquer en grande partie les limites de ce modèle.

Maier et Saupe ont montré que l'énergie des interactions dipolaires induites d'une molécule (i) avec ses m_i (plus proches voisines) s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{int,i} = -\frac{b}{R^6} - \frac{a}{R^6}\sum_{k=1}^{m_i} s_k s_i \qquad (66)$$

Avec a et $b > 0$ et $s_i = \frac{1}{2}(3cos^2\theta_i - 1).\theta_i$ caractérise la déviation de l'orientation d'une molécule (i) par à la direction d'orientation préférentielle dans la phase nématique. Les interactions entre les molécules plus éloignées sont négligées dans ce modèle.

En faisant l'hypothèse simplificatrice dite de « champ moyenne » $\sum_{k=1}^{m_i} s_k$, la somme des s_k sur les m_i molécules entourant la molécule (i) ,sera remplacée par $< \sum_{k=1}^{m_i} s_k >$ ou <> représente ici une moyenne d'ensemble sur tous les molécules. En notant (m),le nombre moyen des plus proches voisins,

$$< \sum_{k=1}^{m_i} s_k >= m < s > \qquad (67)$$

De sorte que :

$$H_{int,i} \cong -\frac{b}{R^6} - \frac{a}{R^6} m < s > s_i \qquad (68)$$

Le « champ moyenné », conjugué de s_i, étant représenté par le terme $\frac{a}{R^6} m < s >$. En introduisant le volume molaire V, proportionnel à R^3, l'énergie d'interaction prend la forme suivante :

$$H_{int,i} \cong -\frac{B}{V^2} - \frac{A}{V^2} < s > s_i \tag{69}$$

La fonction de partition $Z_{int,i}$, relative à cette interaction, s'écrit alors :

$$Z(T, < s >)_{int,i} = \exp[\frac{1}{kT}\frac{B}{V^2}] \int_0^\pi d\theta_i \, sin\theta_i exp[\frac{1}{kT}\frac{A}{V^2}] < s > s_i \tag{70}$$

Sachant que $< s_i >$ doit satisfaire à la contrainte suivante $< s_i >=< s >$. En posant :

$$\alpha = \frac{1}{kT}\frac{A}{V^2} < s > \tag{71}$$

Cette dernière condition s'écrit :

$$I(\alpha) = \frac{\int_0^\pi d\theta_i sin\theta_i s_i \exp(\alpha \, s_i)}{\int_0^\pi d\theta_i sin\theta_i \exp(\alpha \, s_i)} = \alpha \frac{kT \, V^2}{A} \tag{72}$$

Et en posant $u = cos\theta_i$ et :

$$I(\alpha) = \frac{\int_0^1 du \frac{1}{2}(3u^2-1)\exp[\alpha\frac{1}{2}(3u^2-1)]}{\int_0^\pi du \exp[\alpha\frac{1}{2}(3u^2-1)]} = \alpha \frac{kT \, V^2}{A} \tag{73}$$

On a alors l'équation :

$$\frac{I(\alpha)}{\alpha} = \frac{kT \, V^2}{A} \tag{74}$$

Celle-ci permet d'obtenir la fonction $\alpha(T)$ et par conséquent de relier le paramètre d'ordre $< s >$ à la température T. On constate que $< s >= 0$ ($\alpha = 0$) est solution de cette équation quel que soit T.

Les solutions non nulles de l'équation (74) sont les abscisses des interactions de la courbe $y = \frac{I(\alpha)}{\alpha}$ avec la droite $y = \frac{kT \, V^2}{A}$.

Les variations de l'énergie moyenne $< \Delta E >$, de l'énergie libre ΔF, et de l'entropie, ΔS, associées à la variation du paramètre d'ordre de 0 à $< s >$, sont respectivement égales à :

$$< \Delta E >= -\frac{A}{V^2} < s >^2 \tag{75}$$

$$\Delta F = -kT\{Log[Z(T, < s >)_{int}] - Log[Z(T, 0)_{int}]\} \tag{76}$$

$$\Delta S = \frac{< \Delta E >}{T} - \frac{< \Delta F >}{T}$$
$$= -\frac{A}{TV^2} < s >^2 + k\{Log[Z(T, < s >)_{int}] - Log[Z(T, 0)_{int}]\} \quad (77)$$

La détermination de la température de transition entre liquide nématique et liquide isotrope nécessite la connaissance les potentiels chimiques de ces deux phases, la température de transition correspondant à l'équilibre des pressions, et aussi des températures et des potentiels chimiques.

Considérons maintenant une mole de liquide nématique ; elle contient N_0 molécules avec mN_0 paires proches voisines en interaction.

Par mole, les variations d'énergie, $\Delta < E >$, d'entropie, ΔS, d'énergie libre, ΔF et d'enthalpie libre, ΔG, associées au paramètre d'ordre $< s >$, s'écrivent alors :

$$\Delta < E > = \frac{1}{2} N_0 < E > = -\frac{1}{2} N_0 \frac{A}{V^2} < s >^2 \quad (78)$$

$$\Delta S = N_0 \Delta S = N_0\{-\frac{A}{TV^2} < s >^2 + kLog[z(T, < s >)_{int}]\} \quad (79)$$

Avec :

$$z(T, < s >)_{int} = \frac{Z(T, <s>)_{int}}{Z(T, <0>)_{int}} = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} d\theta_i sin\theta_i \exp[\frac{1}{kT}\frac{A}{V^2} < s > s_j) \quad (80)$$

De sorte que :

$$\Delta F = < \Delta E > -T\Delta S = N_0\{\frac{A}{2V^2} < s >^2 - kTLog[z(T, < s >)int]\} \quad (81)$$

et :

$$\Delta G = N_0 \Delta\mu = \Delta F - p\Delta V \quad (82)$$

Ou ΔV est la variation de volume molaire, associées au paramètre d'ordre $< s >$.

A basse pression, on peut généralement négliger le terme en $p\Delta V$, de sorte que

$$\Delta\mu \cong \frac{A}{2V^2} < s >^2 - kTLog[z(T, < s >)_{int}] \quad (83)$$

à la température de transition $\ll nématique - isotrope \gg$, la coexistence des phases nématique et isotrope, implique l'égalité des potentiels chimiques des deux phases ($\Delta\mu = 0$), soit, pour $\alpha \neq 0$, utilisant (71) et (83) :

$$2\frac{Log[z(\alpha)_{int}]}{\alpha^2} = \frac{kTV^2}{A} \tag{84}$$

La valeur de α, solution de système d'équations précédent, doit satisfaire à l'équation suivante :

$$\frac{I(\alpha)}{\alpha} = 2\frac{Log[z(\alpha)_{int}]}{\alpha^2} \tag{85}$$

Les équations (73), (80), et (85) permettent d'obtenir la température T_{NI} et la valeur de paramètre d'ordre dans la phase nématique à la transition $< s >_{NI}$. La résolution graphique de l'équation précédent est obtenue en recherchant le point d'intersection (différent de $\alpha = 0$) des courbes $y = \frac{I(\alpha)}{\alpha}$ et $y = 2\frac{Log[z(\alpha)_{int}]}{\alpha^2}$.

A T et p constant, les limites d'existences des phases isotrope et nématique correspondent à :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial <s>^2} = 0 \tag{86}$$

G et approximativement égal à F, soit :

$$G = N_0\{-\frac{B}{V^2} + \frac{A}{2V^2} < s >^2 - kTLog[z(T, < s >)_{int}]\} \tag{87}$$

De sorte qu'à T et p constants, tenant compte de (71), la condition $\frac{\partial^2 G}{\partial <s>^2} = 0$, qui définit la limite de stabilité, s'écrit :

$$\frac{kTV^2}{A} = \frac{\partial^2 Log[Z(\alpha)_{int}]}{\partial \alpha^2} \tag{88}$$

III-4-L'évolution de paramètre d'ordre $< s >$ en fonction de la température :

Les hypothèses que nous avons posées dans la deuxième partie de ce chapitre permettent de dériver le potentiel effectif de chaque molécule avec l'orientation u.

$$V(u, < s >) = -\frac{3}{2}AS_{\alpha\beta}(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \tag{89}$$

Où $\delta_{\alpha\beta}$ est la fonction de Dirac tel que :

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & lorsque \quad \alpha = \beta \\ 0 & lorsque \quad \alpha \neq \beta \end{cases} \tag{90}$$

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

$$f(u) = \frac{1}{Z} exp[-\frac{V(u,S)}{kT}] \tag{91}$$

Où :

$$Z = \int du exp[-\frac{V(u,S)}{kT}] \tag{92}$$

est le facteur de normalisation, qui indique une intégration sur toutes les orientations de u.

La théorie est rendue cohérente en exigeant que la valeur moyenne de $(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta)}$ soit égal à $S_{\alpha\beta}$:

$$S_{\alpha\beta} = \int du(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) f(u) \tag{93}$$

Dans le cas d'un cristal liquide uniaxial, cette équation peut être simplifiée. On prend la direction préférée (directeur) pour être l'axe z, et nous définissons θ l'angle entre u et z, la composante S_{zz} de l'équation (93) peut être écrite dans le cas $\alpha = \beta$:

$$S_{zz} = S_{\alpha\alpha} = S = \int du(u_\alpha u_\alpha - \frac{1}{3}) f(u) = \int du(u^2 - \frac{1}{3}) f(u) \tag{94}$$

Avec : $u^2 = u_\alpha u_\alpha$.

En reportant l'expression de $f(u)$ qui est donnée par l'équation (91) on obtient :

$$S = \int du(u^2 - \frac{1}{3}) \frac{1}{Z} exp[-\frac{V(u,S)}{kT}] \tag{95}$$

Comme : $u = -cos\theta \Rightarrow du = sin\theta \; d\theta$, on aura :

$$S = \frac{2\pi}{Z} \int_0^\pi (\frac{3}{2} cos^2\theta - \frac{1}{2}) \exp\left[-\frac{V(\theta,S)}{kT}\right] . sin\theta d\theta \tag{96}$$

où, selon l'équation (89)

$$V(\theta, < s >) = -AS(\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2}) \quad (97)$$

et Z peut maintenant être écrit comme suite :

$$Z = 2\pi \int_0^\pi \exp\left[-\frac{V(\theta,S)}{kT}\right] sin\theta d\theta \quad (98)$$

Pour S = < S > = 0 on aura, d'après l'équation (97), $V(\theta, S) = 0$. Ce qui donne pour l'équation (96) :

$$S = \frac{2\pi}{Z}\int_0^\pi (\frac{3}{2}cos^2\theta - \frac{1}{2}) sin\theta d\theta$$

$$= \frac{2\pi}{Z}\int_0^\pi \frac{3}{2}cos^2\theta\, sin\theta d\theta - \frac{\pi}{Z}\int_0^\pi sin\theta d\theta$$

$$= \frac{-3\pi}{Z}\int_0^\pi cos^2\theta\, d(cos\theta) - \frac{\pi}{Z}\int_0^\pi sin\theta d\theta$$

$$= \frac{-\pi}{Z}[cos\theta^3]_0^\pi + \frac{\pi}{Z}[cos\theta]_0^\pi = 0$$

On voit facilement qu'une solution des équations (96) et (98) est S = 0, ce qui correspond à la phase isotrope. D'autres solutions non triviales existent également. Après intégration par parties l'équation (96) peut être écrite dans une forme paramétrique :

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

$$= \frac{2\pi}{Z}\exp\left[-\frac{AS}{2kT}\right]\left\{-\int_0^\pi \frac{3}{2}cos^2\theta \exp\left[\frac{3AS}{2kT}cos^2\theta\right] dcos\theta + \int_0^\pi \frac{1}{2}\exp\left[\frac{3AS}{2kT}cos^2\theta\right] dcos\theta\right\}$$

Avec :

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

$$= -2\pi \exp\left(\frac{-AS}{2kT}\right)\int_0^\pi \exp(\frac{3AS}{2kT}\, cos^2\theta) dcos\theta$$

On pose : $x^2 = \frac{3AS}{2kT}$

On aura :

$$Z = -2\pi\, exp\left(\frac{-x^2}{3}\right)\int_0^{\pi} exp(x^2\, cos^2\theta)dcos\theta$$

Et :

$$S = -\frac{1}{\exp\left(\frac{-x^2}{3}\right)\int_0^{\pi}\exp(x^2\, cos^2\theta)dcos\theta}$$

$$\left\{exp\left(\frac{-x^2}{3}\right)\left\{-\int_0^{\pi}\frac{3}{2}cos^2\theta\, exp[x^2cos^2\theta]dcos\theta\right.\right.$$

$$\left.\left.+\int_0^{\pi}\frac{1}{2}exp[x^2cos^2\theta]dcos\theta\right\}\right\}$$

$$S = -\frac{1}{\int_0^{\pi} exp(x^2\, cos^2\theta).\, dcos\theta}\left\{-\int_0^{\pi}\frac{3}{2}cos^2\theta\, exp[x^2cos^2\theta]dcos\theta\right.$$

$$\left.+\int_0^{\pi}\frac{1}{2}exp[x^2cos^2\theta]dcos\theta\right\}$$

$$S = \left\{\frac{\int_0^{\pi}\frac{3}{2}cos^2\theta\, exp[x^2cos^2\theta]dcos\theta}{\int_0^{\pi}\exp(x^2\, cos^2\theta)dcos\theta} - \frac{1}{2}\right\}$$

On pose maintenant la variable : $y\ = cos\theta \Rightarrow \begin{cases}\theta = \pi, & x = -1\\ \theta = 0, & x = +1\end{cases}$

$$S = \frac{3}{2}\left\{\frac{\int_1^{-1} y^2\, exp[x^2y^2]dy}{\int_1^{-1} exp(x^2\, y^2)dy}\right\} - \frac{1}{2}$$

On intègre pour cela on pose :

$$J = \int_1^{-1}\exp(x^2y^2)\, dy \quad et \quad I = \int_1^{-1} y^2\, exp(x^2y^2)dy$$

On intègre d'abord, par parties, l'expression I :

$$u = y\ \Rightarrow du = dy\ \ et\ \ dv = y\, exp[x^2y^2]dy\ \Rightarrow v = \frac{1}{2x^2}exp[x^2y^2]$$

On sait que : $d(uv) = u\, dv + v\, du \Rightarrow u\, dv = d(uv) - v\, du$

On aura alors :

$$I = \frac{1}{2x^2}\left[y\ exp[x^2y^2]\right]_1^{-1} - \frac{1}{2x^2}\int_1^{-1} exp[x^2y^2]\,dy$$

$$= -\frac{1}{x^2}\exp(x^2) - \frac{1}{2x^2}\int_1^{-1} exp[x^2y^2]\,dy$$

On aura donc en posant :

$$L = \int_1^{-1} exp(x^2y^2)\,dy$$

$$S = \frac{3}{2}\left\{\frac{I}{J}\right\} - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}\left\{\frac{-\frac{1}{x^2}exp(x^2) - \frac{1}{2x^2}\int_1^{-1} exp[x^2y^2]\,dy}{\int_1^{-1} exp(x^2y^2)\,dy}\right\} - \frac{1}{2}$$

$$= \frac{3}{2}\left\{\frac{-\frac{1}{x^2}exp(x^2) - \frac{1}{2x^2}L}{L}\right\} - \frac{1}{2}$$

$$= \frac{3}{2}\left\{\frac{-\frac{1}{x^2}exp(x^2)}{L} - \frac{1}{2x^2}\right\} - \frac{1}{2} = \frac{3}{4}\left\{\frac{-2\ exp(x^2)}{x^2L} - \frac{1}{x^2}\right\} - \frac{1}{2}$$

Comme :

$$L = \int_1^{-1} exp(x^2y^2)\,dy = -\int_{-1}^{1} exp(x^2y^2)\,dy = -2\int_0^1 exp(x^2y^2)\,dy$$

On introduit le changement de variable :

$$t = xy \Rightarrow dy = \frac{1}{x}dt$$

On obtient :

$$L = -\frac{2}{x}\int_0^1 exp(t^2)\,dt$$

$$S \Rightarrow \frac{3}{4}\left\{\frac{-2\ exp(x^2)}{x^2L} - \frac{1}{x^2}\right\} - \frac{1}{2} = \frac{3}{4}\left\{\frac{-2\ exp(x^2)}{x^2(-)\frac{2}{x}\int_0^1 exp(t^2).dt} - \frac{1}{x^2}\right\} - \frac{1}{2}$$

On trouve :

$$S = \frac{3}{4}\left\{\frac{exp(x^2)}{x\,D(x)} - \frac{1}{x^2}\right\} - \frac{1}{2} \qquad (99)$$

Avec : $D(x) = \int_0^x exp(t^2)\,.\,dt$ pour $x = 1 \Rightarrow D(1) = \int_0^1 exp(t^2)\,.\,dt$ (100)

$D(x)$ est l'intégrale de Dawson.

$$\frac{kT}{A} = \frac{3}{2}\frac{S}{x^2} \tag{101}$$

III-5-Calcule numérique du modèle :

Nous avons traité le modèle de Maier et Saupe sous environnement Matlab R2014b. Nous avons commencé par étudier l'intégrale de Dawson qui est définie comme suite.

La fonction de Dawson, ou intégrale de Dawson, F (x) est une fonction entière, elle est caractérisée par le comportement suivant pour les très petites et très grandes valeurs de l'argument :

$$F(-x) = -F(x) \tag{102}$$

$$F(0) = 0\,, \quad F'(0) = 1\,, \quad F''(0) = 0 \tag{103}$$

$$\lim_{x\to\infty} F(x) = 0\,, \lim_{x\to\infty} F'(x) = 0\,, \lim_{x\to\infty} x\,F(x) = \frac{1}{2} \tag{104}$$

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

$$\frac{dF}{dx} + 2xF = 1 \tag{105}$$

satisfaisant la condition initiale $F(0) = 0$; la méthode de variation de la constante permet alors d'arriver à l'expression donnée par l'équation (101), voir aussi annexe 3. Nous avons traité par informatique cette fonction, ce qui a conduit à la figure 9 suivante :

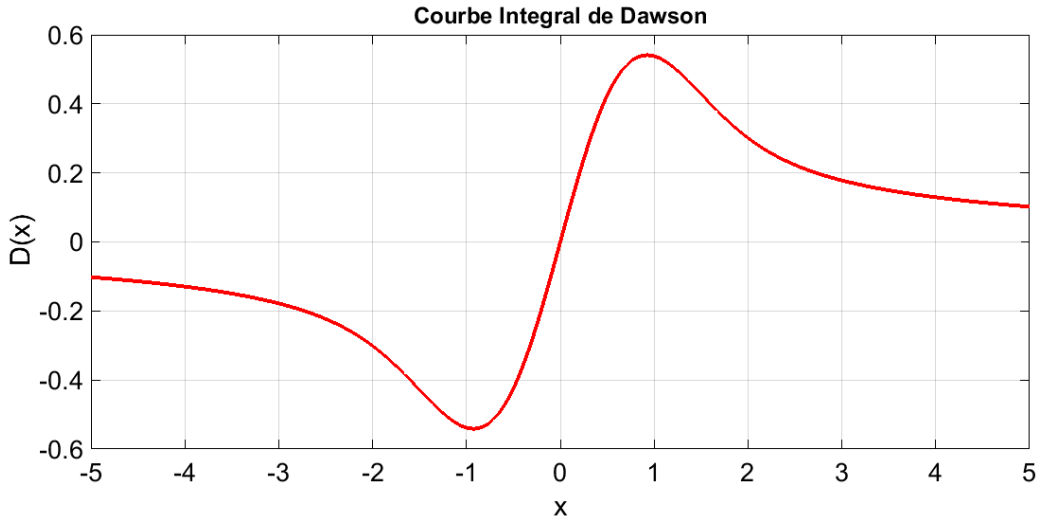


Figure 8 : Courbe de l'intégrale de Dawson

L'étape suivante a été consacrée à l'étude des deux équations (99) et (101), ce qui a conduit à la figure 9 suivante :

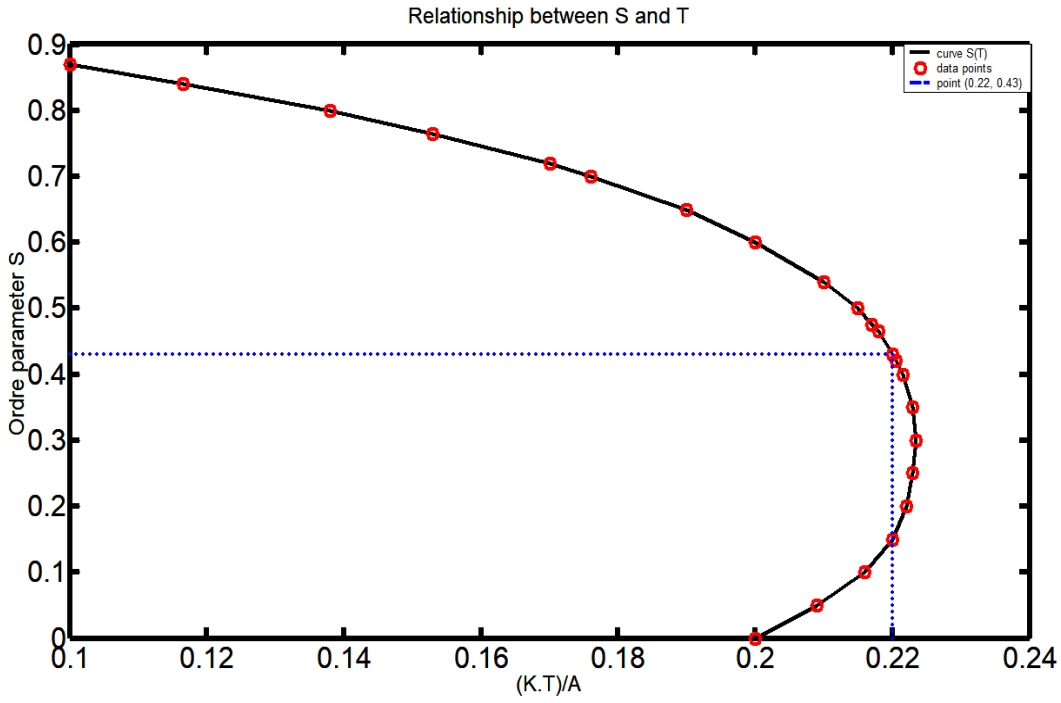


Figure 9 : Courbe du paramètre d'ordre S en fonction de (kT/A), le point en bleu correspond à la température de transition

III-6-Conclusion :

En fin d'étudier le modèle de Maier et Saupe on arrive à deux hypothèses simplificatrice qui sont :

1- il ne décrit les interactions intermoléculaires qu'en ne prenant que partiellement en compte la structure moléculaire.

2- L'approximation de champ moyenne 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 ≪ nématique – liquide isotrope ≫ permettant de mettre en évidence les corrélations de comportement des 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 détailles des interactions moléculaire, ni celui de la structure moléculaire.

Conclusion Générale

Dans ce projet de fin d'étude intitulé ((théorie de landau des transitions de phase application aux modèles statistiques décrivant l'ordre dans les cristaux liquides)) nous avons dans le premier chapitre étudié les cristaux liquides et nous avons décrit les différentes phases qui peuvent exister. Puis nous nous somme intéresser à la transition de phase << nématique – liquide isotrope >>, que nous avons étudié par deux modèles différents : modèle de Landau de Gennes puis modèle de Maier et Saupe qui sont basés sur la théorie de landau des transitions de phase. On a conclu que les cristaux liquides sont composés de longues molécules en forme de tiges. On peut les rencontrer dans plusieurs états comme nématique et liquide isotrope et des phases smectiques, ou les tiges s'orientent dans une direction privilégiée comme dans la phase nématique mais les molécules s'empilent en couches parallèles, et enfin la phase cholestérique qui est encore peu connue.

Dans le second chapitre on s'est intéressé à la transition nematique - isotrope (NI). On a conclu que cette phase transitoire est se situe 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'une 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).

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié le modèle de Maier et Saupe qui s'intéresse aussi à la transition nématique-isotrope (NI), on a conclu que 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.

Il faut signaler que du point de vue théorique sur les quatre phases possibles (smectique, nématique, cholestérique et liquide isotrope), qui donnent lieu à six transitions de phases, seule la transition de phase nématique-liquide isotrope a été étudié et a suscité le plus d'intérêts par les scientifiques. De plus les résultats et modèles qui sont élaborés ont propulsé certains de ces scientifiques au sommet des connaissances de la physique des cristaux liquides. En effet les cristaux liquides ont introduit une nouvelle façon de penser et de raisonner par rapport aux cristaux solides.

Annexe 01

Définitions

1-Cristal liquide :

Mot composé de cristal et de liquide :

Cristal :

Du latin crystallus (« eau congelée, glace » puis « cristal, objet de cristal »), issu du grec ancien κρύσταλλος, krústallos (« glace »), dérivé κρύος, Krups (« gel »).

Liquide :

1. Corps qui se trouve à l'état liquide à la température et à la pression ordinaires : exemple l'eau (un liquide transparent et inodore).
2. Aliment ou boisson liquide.
3. Corps qui prend la forme du récipient qui le contient mais dont le volume est déterminé. (Dans l'état liquide, les molécules sont séparées par de faibles distances et sont soumises à une agitation thermique intense et aléatoire.)

Cristal liquide :

1. En physique : état de la matière qui est fluide comme un liquide et où les molécules sont régulièrement alignées comme un solide cristallisé.
2. En chimie : matière dans cet état, très souvent organique.

2-Isotrope :

Se dit d'un milieu dont les propriétés (macroscopiques) en un point ne dépendent pas de la direction. Dans la plupart des liquides, des gaz et des solides amorphes [verres, résines….], les propriétés physiques sont les mêmes dans

toutes les directions. Les corps cristallins sont généralement anisotropes ainsi que certains liquides [cristaux liquides].

3-Transition de phase :

Terme initialement utilisé en physique pour décrire les changements d'états de la matière. Ces états étant bien sûr dénommés gaz, liquide, solide. Par extension, et dans le cadre de la thermodynamique, il est employé pour décrire un changement abrupt et soudain dans l'un des paramètres décrivant l'état (au sens thermodynamique du terme) d'un système arbitraire (souvent la chaleur spécifique).

Ainsi le passage de l'état ferromagnétique à paramagnétique, l'apparition de la superfluidité ou le changement de type de réseau cristallin (avec brisure de symétrie) sont caractérisés comme des transitions de phases.

Il existe une théorie très large et très complexe pour essayer de décrire ces phénomènes à partir du groupe de renormalisation en physique statistique.
Le phénomène est très général et s'applique aussi bien aux systèmes matériels qu'aux champs d'interactions.

Annexe 02

Théorie de Landau

En physique, la **théorie de Landau** est une théorie mathématique des transitions de phases. Elle doit son nom au théoricien russe Lev Landau. Cette théorie repose sur un développement polynomial de l'énergie libre en fonction d'un paramètre, appelé paramètre d'ordre, au voisinage de la transition.

Cette théorie s'applique aux transitions de phases marquées par la perte de certains éléments de symétrie. La forme du potentiel de Landau est alors influencée par les symétries des phases en présence, et peut être donnée par la théorie des groupes. De fait, la théorie de Landau constitue la première application de la théorie des groupes à la thermodynamique.

Les principes généraux de la théorie ont été posés par Lev Landau en 1937. Par la suite, différentes travaux ont appliqué cette théorie générale à des cas plus spécifiques qu'on désigne parfois par des noms légèrement différents : théorie de Ginzburg-Landau pour les supraconducteurs, théorie de Landau-Devonshire pour les ferroélectriques, théorie de Landau de Gennes pour les cristaux liquides, etc …. Il faut rappeler qu'il n'existe que deux sortes de transitions de phases : du 1^{er} ordre et du $2^{ème}$ ordre.

1-Caractéristiques Générales de la théorie :

La théorie de Landau est une théorie locale. Elle a été pensée comme une approximation valable au voisinage de la transition, c'est-à-dire pour des très petites valeurs du paramètre d'ordre. Toutefois, il peut arriver que le domaine de validité de la théorie couvre une gamme très étendue.

La théorie de Landau est une théorie phénoménologique : elle ne permet pas de prédire ex-nihilo une transition de phase dans un système quelconque

comme le ferait par exemple un calcul ab-initio. En revanche, partant d'une transition de phase identifiée expérimentalement, elle est capable de décrire de manière cohérente l'ensemble des phénomènes micro et macroscopiques accompagnant cette transition : changement de symétrie cristalline, anomalies de diverses propriétés physiques (constante diélectrique, chaleur spécifique etc.). Elle permet aussi de construire des diagrammes de phases qui récapitulent les domaines de stabilités des différentes phases prédites par symétrie.

Enfin, la théorie de Landau est une théorie du champ moyen : les interactions microscopiques sous-jacentes ne sont pas prises en compte de manière détaillée mais seulement en moyenne. De la sorte, la théorie ne peut prendre en compte les fluctuations du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre. Or, ces fluctuations peuvent être significatives au voisinage de la transition.

2-Concepts de la théorie de landau :

a - Briseur de symétrie :

En physique, le terme brisure spontanée de symétrie (BSS) renvoie au fait que, sous certaines conditions, certaines propriétés de la matière ne semblent pas respecter les équations décrivant le mouvement des particules (on dit qu'elles n'ont pas les mêmes symétries). Cette incohérence n'est qu'apparente et ne signifie pas que les équations soient fausses. Cette notion joue un rôle important en physique des particules et en physique de la matière condensée.

b - Paramètre d’ordre :

Un paramètre d'ordre est une quantité qui caractérise l'état d'un système physique au cours d'une transition de phase.

Dans la théorie de Landau des transitions de phase, la phase désordonnée est invariante par un groupe de transformation **G**, tandis que la phase ordonnée est

seulement invariante sous l'action d'un sous-groupe $\mathbf{G}'$ du groupe **G**. Le paramètre d'ordre est une quantité invariante sous l'action du sous-groupe $\mathbf{G}'$ mais pas du groupe **G** tout entier. La phase désordonnée étant invariante sous l'action du groupe **G** tout entier, le paramètre d'ordre doit nécessairement avoir une valeur nulle dans cette phase.

Exemples de paramètres d'ordre :

- Transition gaz/liquide : la masse volumique.
- Transition nématique (d'un cristal liquide) / liquide isomorphe : le directeur (ou le tenseur diélectrique) dont dépend l'ordre d'orientation.
- Transition cholestérique/colonnaire (d'un cristal liquide lyotrope) : la concentration dans le solvant dont dépend l'ordre de position (avec un ordre d'orientation invariant).
- Transition nématique/smectique (d'un cristal liquide thermotrope) : la température dont dépend l'ordre de position (avec un ordre d'orientation invariant).
- Transition ordre/désordre (par exemple dans un alliage solide) : la probabilité de présence sur un type de site cristallographique donné.
- Transition ferromagnétique/paramagnétique : l'aimantation.
- Transition conducteur/isolant (dans un semi-conducteur) : la charge électrique.
- Transition ferroélectrique/para-électrique : le moment dipolaire.

c - Potentiel (ou développement) de Landau :

Le paramètre d'ordre apporte sa contribution à l'énergie totale du système. C'est cette contribution supplémentaire qui déséquilibre la phase de haute symétrie. La théorie de Landau ne s'intéresse donc pas, au potentiel

thermodynamique, mais uniquement à cette contribution supplémentaire, c'est souvent l'énergie libre L(Q). L'hypothèse centrale de la théorie de Landau est de l'écrire sous forme d'une série, appelée développement de Landau, au voisinage de la transition. En notant Q le paramètre d'ordre, on peut l'écrire en toute généralité :

$$L(Q) = A_1 Q + \frac{A_2}{2} Q^2 + \frac{A_3}{3} Q^3 + \cdots \quad (2\text{-}01)$$

La théorie des groupes permet, à partir des symétries des phases avant et après la transition, de montrer que certains coefficients de ce développement sont nécessairement nuls. Le nombre de termes à inclure dans le développement dépend du problème considéré.

Par exemple, pour le modèle d'Ising, le paramètre d'ordre est le spin moyen. En l'absence de champ extérieur, l'énergie du système ne change pas sous l'effet d'une inversion. Elle ne peut donc dépendre que des termes pairs du paramètre d'ordre soit, c'est le modèle Q^2-Q^4 :

$$L(Q) = \frac{A_2}{2} Q^2 + \frac{A_4}{4} Q^4 + \cdots \quad (2\text{-}02)$$

Pour les cristaux liquides, le paramètre d'ordre ne peut être un vecteur (les molécules ont un centre de symétrie, donc n'ont pas de différences haut et bas). Il faut un tenseur Q de trace nulle, construit à partir de la direction d'orientation des molécules. L'énergie est indépendante par toute rotation, et dépend de la trace des puissances de Q (le terme linéaire est donc nul par construction). Finalement :

$$L(Q) = \frac{A_2}{2} Q^2 + \frac{A_3}{3} Q^3 + \frac{A_4}{4} Q^4 + \cdots \quad (2\text{-}03)$$

Les valeurs des coefficients non nuls peuvent être affinées à partir de données expérimentales au voisinage de la transition. Comme pour un potentiel thermodynamique, la valeur à l'équilibre du paramètre d'ordre est donnée par :

$$\frac{dL}{dQ} = 0 \qquad (2\text{-}04)$$

et la condition de l'équilibre stable correspond à une dérivée seconde positive, qui prouve l'existence d'un minimum de l'énergie libre.

d - Susceptibilité :

En thermodynamique de manière générale, les propriétés (élastiques, diélectriques etc…) d'un système sont données par les dérivées secondes du potentiel thermodynamique G. Dans la théorie de Landau, la susceptibilité, habituellement notée φ, élargit cette notion aux propriétés régies par le paramètre d'ordre. Elle est définie par :

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{\partial^2 G}{\partial Q^2} \qquad (2\text{-}05)$$

et intervient dans l'étude des propriétés du système au voisinage de la transition.

3-Application de la théorie de landau :

- Transitions de phases ferroélastiques.
- Transitions de phases ferroélectriques.
- Supraconductivité : théorie de Ginzburg-Landau.
- Transitions de phases nématique-liquide isotrope : théorie de Landau-de Gennes.

Annexe 03

Intégrale de Dawson

1-Introduction :

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 :

$$y' + 2xy = 1 \qquad (3\text{-}01)$$

2- Définition et propriétés :

La fonction de Dawson, ou intégrale de Dawson, F (x) est une fonction entière. C'est une fonction étrange, caractérisée par le comportement suivant pour les très petites et très grandes valeurs de l'argument (ces caractéristiques doivent être respectées exactement par n'importe quelle approximation numérique):

$$F(-x) = -F(x) \qquad (3\text{-}02)$$

$$F(0) = 0\,, \quad F'(0) = 1\,, \quad F''(0) = 0 \qquad (3\text{-}03)$$

$$\lim_{x\to\infty} F(x) = 0\,, \lim_{x\to\infty} F'(x) = 0\,,\ \lim_{x\to\infty}\ x.F(x) = \frac{1}{2} \qquad (3\text{-}04)$$

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

$$\frac{dF(x)}{dx} + 2\,x.F(x) = 1 \qquad (3\text{-}05)$$

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

$$F(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2}\, dt \qquad (3\text{-}06)$$

La fonction de Dawson peut être calculée à partir de la fonction d'erreur erf. On à :

$$F(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2} erfi(x) = -\frac{i\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2} \mathrm{erf}(ix) \qquad (3\text{-}07)$$

où erfi est la fonction d'erreur imaginaire, erf i(x) = −i erf (ix).

Les dérivées de la fonction Dawson sont aussi calculées directement à partir de ses propres valeurs:

$$F'(x) = \frac{d}{dx} F(x) = 1 - 2xF(x) \qquad (3\text{-}08)$$

$$F''(x) = \frac{d^2}{dx^2} F(x) = 2[-x + (2x^2 - 1)F(x)] \qquad (3\text{-}09)$$

$$F'''(x) = \frac{d^3}{dx^3} F(x) = 4[(x^2 - 1) - x(2x^2 - 3)F(x)] \qquad (3\text{-}10)$$

L'intégrale de F (x) est plus compliquée (pour les grands x elle grandit comme O [ln (x)]) et, si nécessaire, devrait être évaluée en utilisant une approximation différente.

La forme générale de la fonction de Dawson ressemble à :

$$\mathrm{x} \,/\, (1 + \mathrm{x}^2) \qquad (3\text{-}11)$$

c'est-à-dire, la partie "imaginaire" d'un profil de pic de Lorentz, sauf qu'aux grandes valeurs de x elle tend vers zéro comme (1 / 2x) plutôt que (1 / x).

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

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2)^n}{1..3..5.....(2n+1)} x^{2n+1} = x - \frac{2}{3}x^3 + \frac{4}{15}x^5 \ldots .... \qquad (3\text{-}12)$$

(cette série entière converge pour tout x) et, en $(+\infty)$, on a le développement asymptotique :

$$F(x) = \frac{1}{2x} + \frac{1}{4x^3} + \frac{3}{8x^5} + \cdots\cdots + \frac{1..3..5.....(2n-1)}{2^{n+1}x^{2n+1}} + o(x^{-2n-2}) \quad (3\text{-}13)$$

(Qui, au contraire, correspond pour tout x à une série divergente).

3-Généralisations :

On trouve parfois pour la fonction de Dawson la notation :

$$D_+(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{t^2}dt \quad (3\text{-}14)$$

et la fonction « symétrique » est alors notée :

$$D_-(x) = e^{x^2}\int_0^x e^{-t^2}dt \quad (3\text{-}15)$$

avec ces notations, on a donc :

$$D_+(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}e^{-x^2}erfi(x) \quad (3\text{-}16)$$

et :

$$D_-(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}e^{x^2}erf(x) \quad (3\text{-}17)$$

4-Graphes de la fonction de Dawson :

Les graphes de la fonction de Dawson D(x) et $D_-(x)$ sont reportés sur les figures figure 10et figure 11 ci-dessous :

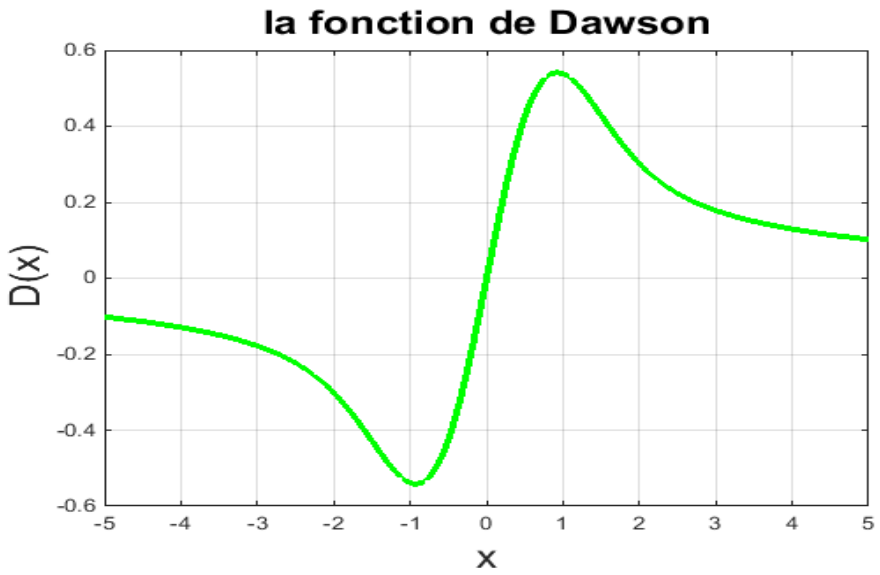


Figure 10 : La fonction de Dawson D(x)

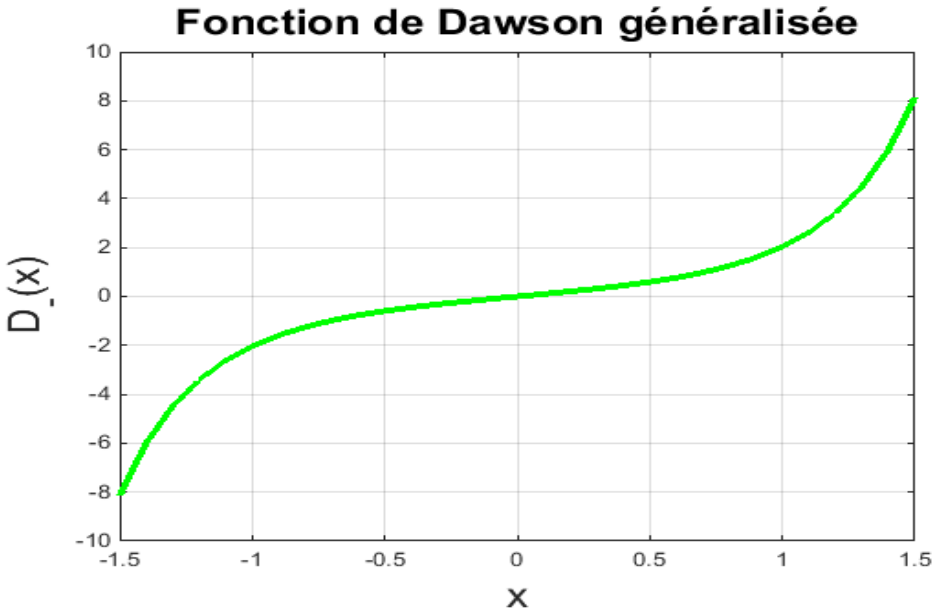


Figure 11 : La fonction de Dawson généralisée $D_{-}(x)$

Bibliographie

[1]- Pierre Papon, Jacques Leblond, Paul H.E. Meijer. Physique des transitions de phases concepts et applications 2^e édition, 2000.

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

[3]- Lena M. Lopatina, Jonathan V. Selinger. Maier-Saupe-Type Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals. Kent State University - Kent Campus. 10-11-2011.

[4]- Geoffrey R. Luckhurst, Claudio Zannoni. Why is the Maier–Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? . Article in Nature · June 1977.

[5]- Epifanio G. Virga. Mathematical Institute ,University of Oxford. The Maier-Saupe Theory.

[6]-Eric W.Weisstein. « Dawson's integral ». Math World.

[7]-Nikolai G.Lehtinen. April 23, 2010 "Error Functions". Université Stanford 2010.

[8]- Caroline Pujolle –Robic .Identification et l'étude de la transition isotrope-nématique induite sous cisaillement dans les Polymères cristaux liquides en peigne. Université Paris XI UFR Scientifique D'Orsay. Mémoire de Doctorat Soutenue le 30 septembre 2002.

[9]-M'boudraa Kamel eddine. Etude thermophysique de mélanges de réseaux interpénétrés de polymères a base d'acrylates (EHA+Abu) et de solvant isotropes et anisotropes. Université Abou- bakr belkaid. Mémoire de Doctorat. Soutenu le 29 juin 2010.

[10] P. G. de Gennes and J. Prost. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford, second, paperback edition, 1995.

[11] M.J. Stephen and J.P Straley. Physics of liquid crystals. Rev. Mod. Phys., 46:617–704, 1974.

[12] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[13] O. D. Lavrentovich and M. Kleman. Defects and Topology of Cholesteric Liquid Crystals, in Chirality in Liquid Crystals. Springer Verlag, New York, 2001.

[14] Oleg Lavrentovich. Defects in Liquid Crystals: Computer Simulations, Theory and Experiments. NATO science series, Springer, 2001.

[15] Iam-Choon Khoo and Shin-Tson Wug. Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals. World Scientific, 1993.

[16] Ingo Dierking. Textures of Liquid Crystals. Wiley-VCH, 2003.

[17] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, hardback edition, 1987. isbn 0-19-855375-7, 385pp.

[18] Epifanio G. Virga. Variational Theories for Liquid Crystals. CRC Press, 1994.

[19] H. J. Coles. Laser and electric field induced birefringence studies on the cyanobiphenyl homologues. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 49:67–74, 1978.

[20] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. Ann. N. Y. Acad. Sci., 51:627, 1949.

[21] R. Evans. Density functionals in the theory of nonuniform fluids. In D. Henderson, editor, Fundamentals of Inhomogeneous Fluids, chapter 3, pages 85–175. Dekker, New York, 1992.

[22] J. L. Billeter. Computer simulation of liquid crystals: Defects, Deformations and Dynamics. PhD thesis, Brown University, 1999.

[23]- Cours sur la Théorie de Landau des transitions de phase en M1 – Bertrand Berche (PDF).

Sites internet :

- https://fr.wikipedia.org/wiki/Théorie_de_Landau.
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Transition_de_phase.
- https://fr.wiktionary.org/wiki/crista.
- *https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/liquide/47361.*
- https://fr.wiktionary.org/wiki/cristal_liquide.
- www.larousse.fr/dictionnaires/francais/isotrope/44538.
- *https://www.futurasciences.com/sciences/definitions/physique-transition-phase-4710/.*