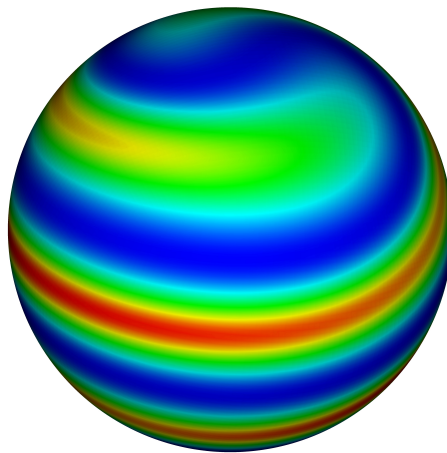


---

# Exploration numérique de la transition isotrope-nématique

---



**Résumé :**

**Mots clefs :** cristaux liquides, nématique, Monte-Carlo.

# Remerciements

## Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b>                                  | <b>2</b>  |
| <b>1 Théorie de la transition nématique-isotrope</b> | <b>3</b>  |
| 1.1 La phase nématique . . . . .                     | 3         |
| 1.2 Le paramètre d'ordre . . . . .                   | 3         |
| <b>2 Méthodes numériques</b>                         | <b>5</b>  |
| 2.1 Modèle de Lebwohl-Lasher . . . . .               | 5         |
| 2.2 Algorithme Monte-Carlo . . . . .                 | 5         |
| 2.3 Équiprobabilité des directions . . . . .         | 6         |
| 2.4 Ratio d'acceptation . . . . .                    | 6         |
| 2.5 Déroulement d'une simulation . . . . .           | 7         |
| 2.6 Langage de programmation . . . . .               | 7         |
| <b>3 Transition nématique-isotrope</b>               | <b>8</b>  |
| 3.1 Echelle de température et d'énergie. . . . .     | 8         |
| 3.2 Observation de la transition . . . . .           | 8         |
| 3.3 Température de transition . . . . .              | 9         |
| 3.4 Histogramme en énergie . . . . .                 | 10        |
| <b>4 Influence d'un champ électrique</b>             | <b>11</b> |
| <b>Conclusion</b>                                    | <b>12</b> |
| <b>A Première annexe</b>                             | <b>13</b> |
| <b>Références</b>                                    | <b>14</b> |

## Introduction

Le domaine des cristaux liquides a subi une importante expansion durant tout le 20<sup>ème</sup> siècle et est encore aujourd'hui un domaine actif de la recherche en physique. L'intérêt pour ces milieux intermédiaires entre cristaux et liquides provient, entre autres, de leurs applications industrielles en matière d'afficheurs (Figure 1).



FIGURE 1 – Un écran à cristaux liquides

Le nom "cristal liquide" regroupe les molécules ou mélange de molécules possédant une mésophase, c'est à dire une phase partiellement structurée, intermédiaire entre les phases liquide et cristalline. Dans ce rapport, on s'intéressera au cas particulier de la phase nématique qui emprunte aux liquides l'invariance par translation, mais brise partiellement la symétrie par rotation. Dans cette phase, les molécules s'organisent en effet pour avoir une orientation identique en moyenne (Figure 2).

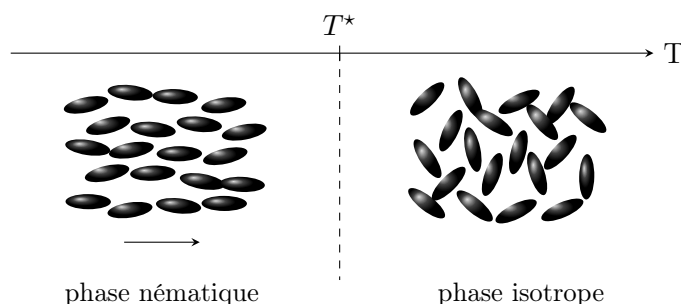


FIGURE 2 – Les cristaux liquides peuvent être représentés par un ensemble d'ellipsoïdes allongés dans une direction. Malgré les positions aléatoires des molécules, il existe un comportement collectif orientationnel : les molécules ont tendance à s'orienter, en moyenne, dans la même direction.

L'objectif de ce projet a été d'étudier, par des méthodes numériques, la transition de phase nématique-isotrope. Ce rapport présente dans un premier temps le modèle ainsi que les outils numériques utilisés. Les résultats obtenus sur la transition de phase observée sont ensuite détaillés. Enfin, une dernière partie étudiera l'influence d'un champ électrique sur cette transition.

# 1 Théorie de la transition nématique-isotrope

## 1.1 La phase nématique

Comme expliqué dans l'introduction, les molécules en phase nématique ont tendance à avoir une orientation commune en moyenne. L'ordre est cependant purement orientationnel puisqu'elles occupent des positions aléatoires dans l'espace. Il est possible d'étudier théoriquement ces phases en définissant le directeur  $\mathbf{n}$ , comme le vecteur unitaire donnant la direction moyenne des molécules dans un volume mésoscopique. On peut noter que  $\mathbf{n}$  et  $-\mathbf{n}$  sont équivalents puisque rien ne change en retournant les molécules à l'envers.

Pour décrire le degré d'alignement moléculaire dans la phase nématique, on peut considérer chaque molécule comme un bâtonnet rigide et définir le vecteur  $\mathbf{v}$  parallèle au bâtonnet. Ce vecteur peut être repéré à l'aide des coordonnées sphériques  $\theta$  et  $\phi$  :

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Le degré d'alignement moléculaire peut donc être décrit par la densité de probabilité  $f(\theta, \phi)d\Omega$  de trouver la molécule dans un angle solide  $d\Omega = d\theta \sin \theta d\phi$  autour de la direction  $(\theta, \phi)$ . Si on choisit d'orienter la troisième coordonnée selon le directeur  $\mathbf{n}$ , cette fonction ne dépend pas de  $\phi$  par symétrie. De plus, elle respecte  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$  puisque les molécules ont la même probabilité de pointer dans une direction ou dans celle opposée. La forme générique de cette fonction est présentée en Figure 3.

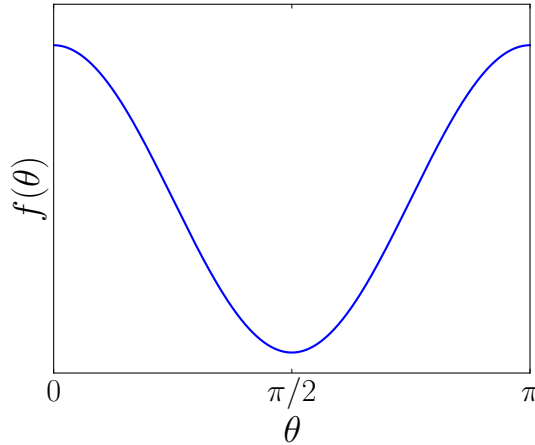


FIGURE 3 – Densité de probabilité  $f(\theta)$

## 1.2 Le paramètre d'ordre

On essaie maintenant de construire un paramètre qui décrit l'orientation moyenne selon  $\mathbf{n}$  et qui tend vers 0 dans la phase isotrope. Le vecteur  $\langle \mathbf{a} \rangle$  ne convient pas car il est nul par symétrie. Une meilleure idée est d'utiliser le tenseur  $\underline{S}$  définie par :

$$S_{i,j} = \langle a_i a_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \quad (1.2)$$

où  $\delta_{i,j}$  est le symbole de Kronecker. Ce tenseur est non nul dans la phase nématique et s'annule bien dans la phase isotrope puisqu'on a alors  $\langle a_i a_j \rangle = \frac{1}{3} \delta_{i,j}$ . Ce tenseur est de plus symétrique et donc diagonalisable. Enfin, sa trace est nulle par construction et deux de ses valeurs propres doivent être égales par symétrie par rapport au directeur  $\mathbf{n}$ . Il se diagonalise donc dans une base  $(\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n})$  sous la forme :

$$\underline{\underline{S}} = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

où  $S$  est une amplitude. Il est possible d'obtenir l'expression de  $S$  en remarquant que, d'après 1.3 :

$$\mathbf{n} \cdot \underline{\underline{S}} \mathbf{n} = 2S/3$$

et que d'après l'équation 1.2 :

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \underline{\underline{S}} \mathbf{n} &= n_i \left( \langle a_i a_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \right) n_j \\ &= \langle n_i a_i n_j a_j \rangle - \frac{1}{3} \\ &= \langle (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle - \frac{1}{3} \end{aligned}$$

de sorte que l'on ait :

$$S = \frac{3\langle (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle - 1}{2} = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1.4)$$

Le scalaire  $S$  mesure donc le degré d'alignement selon le directeur. Il est égal à 1 lorsque toutes les molécules sont alignées selon  $\mathbf{n}$  et il est nul dans la phase isotrope où les directions des molécules sont purement aléatoires. Il s'agit donc d'un bon choix de paramètre d'ordre pour suivre l'évolution de la transition nématique isotrope.

## 2 Méthodes numériques

Dans cette partie, on présente le modèle de Lebwohl-Lasher utilisé ainsi que les différentes optimisations implémentés en plus de l'algorithme Monte-Carlo qui gouverne son évolution.

### 2.1 Modèle de Lebwohl-Lasher

Le modèle de Lebwohl-Lasher [1] est en quelque sorte l'analogue pour la transition nématique-isotrope du modèle d'Ising. Comme pour ce dernier, il permet d'obtenir des résultats très satisfaisants malgré sa simplicité.

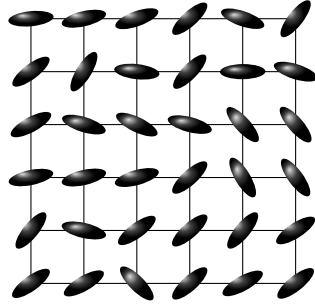


FIGURE 4 – Représentation à deux dimensions du modèle de Lebwohl-Lasher.

Dans ce modèle, les molécules du cristal liquide sont représentées uniquement par leur direction et occupent des positions fixes sur les sites d'un réseau cubique. Les différents sites du réseau interagissent uniquement entre plus proches voisins par l'intermédiaire d'un potentiel de la forme :

$$E_{i,j} = -\epsilon \frac{3 \cos^2 \theta_{i,j} - 1}{2} \quad (2.1)$$

où  $\epsilon$  est une constante positive et  $\theta_{i,j}$  est l'angle entre deux molécules voisines. Cette énergie est minimale lorsque les molécules sont parfaitement alignées : si  $\theta_{i,j} = 0$  alors  $E_{i,j} = -\epsilon$ . Et elle est maximale lorsque les molécules ont des directions orthogonales : si  $\theta_{i,j} = \pi/2$  alors  $E_{i,j} = \epsilon/2$ . Ces interactions auront donc tendance à favoriser les configurations où les molécules pointent toutes dans la même direction.

On comprend alors assez bien pourquoi ce système subit une transition de phase. Les deux énergies intervenant dans ce système sont celles de l'interaction entre les molécules et celle de l'agitation thermique dont les échelles sont respectivement  $\epsilon$  et  $k_B T$ . À haute température, l'agitation thermique prédomine et l'orientation des molécules est aléatoire. À basse température, c'est l'énergie d'interaction entre les sites qui est la plus importante et les molécules privilégient donc une direction commune.

Pour toute notre étude de la transition de phase, des conditions aux limites périodiques ont été imposées mais d'autres conditions sont également possibles. Des travaux récents [2] ont par exemple utilisé une énergie à la surface de la même forme que le potentiel d'interaction pour simuler une cellule avec un ancrage aux parois.

### 2.2 Algorithme Monte-Carlo

L'idée de base derrière les algorithmes de type Monte-Carlo est de remplacer le calcul d'intégrales sur l'espace des phases par des moyennes sur une marche aléatoire. L'évolution Monte-Carlo de notre système utilise l'algorithme proposé par Metropolis et al. [3] qui consiste à réaliser une série de mouvements aléatoires et d'accepter ces changements avec une probabilité qui dépend de la variation d'énergie.

Plus précisément, on commence par sélectionner un site du réseau. Ensuite, une nouvelle direction de la molécule est tirée aléatoirement. Si ce changement diminue l'énergie totale du système, le changement

est accepté. Sinon, le changement est accepté avec une probabilité proportionnel au poids de Boltzmann de la variation d'énergie  $\Delta E$  :

$$p = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (2.2)$$

Il est important de noter que cette formule n'est valable que lorsque toutes les directions ont la même probabilité d'être tirées. Sinon, il faut ajouter un facteur multiplicatif correspondant au rapport des probabilités de tirer les directions de départ et d'arrivée.

Il est possible de montrer qu'un grand nombre de répétition de ces mouvements permet d'obtenir la configuration d'équilibre du système. Des moyennes statistiques pour les quantités d'intérêts peuvent ensuite être calculés sur les micro-états générés par l'algorithme une fois l'équilibre atteint.

### 2.3 Équiprobabilité des directions

Pour chaque site du réseau, l'orientation de la molécule est stockée en tant que  $\cos \theta$  et  $\phi$  où  $\theta$  et  $\phi$  sont respectivement les angles polaires et azimutaux. Utiliser ces variables plutôt que simplement  $\theta$  et  $\phi$  est nécessaire à l'équiprobabilité des directions. En effet, si l'on tire au hasard un  $\theta$  et un  $\phi$ , la probabilité d'obtenir une direction proche du pôle est plus importante (Figures 5a et 5b). Cette anisotropie disparaît lorsque l'on tire un  $\cos \theta$  et un  $\phi$  comme on peut le voir sur les Figures 5c et 5d. Cela se comprend assez bien en se rappelant que l'élément de surface en sphérique s'écrit  $d\theta \sin \theta d\phi = d\cos \theta d\phi$ .

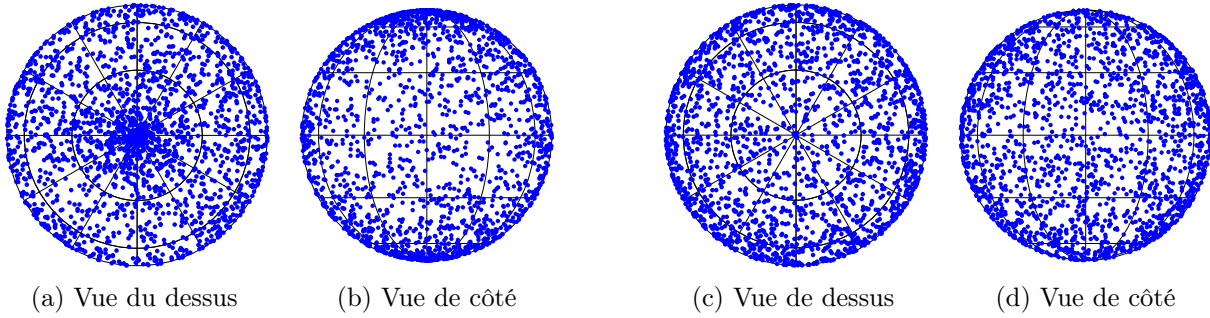


FIGURE 5 – Tirage aléatoire de 2000 directions. 5a, 5b : en tirant  $\theta$  et  $\phi$ . 5c, 5d : en tirant  $\cos \theta$  et  $\phi$ .

### 2.4 Ratio d'acceptation

Le fait de choisir la nouvelle direction sur l'ensemble de la sphère unité pose certains problèmes. En effet, si l'on part de l'état fondamental où toutes les molécules sont alignées, une grande partie des mouvements tentés seront refusés car ils augmentent fortement l'énergie du système. Cet effet est plus important à basse température mais se maintient au delà de la température de transition à laquelle le ratio d'acceptation n'est encore que de 20%. Par conséquent, très peu de micro-états différents sont observés et les moyennes calculées ne rendent alors pas bien compte du système.

Pour palier à ce problème il est possible de restreindre l'amplitude des changements de directions. Si les changements sont petits, le ratio d'acceptation sera grand puisque chaque mouvement ne changera que très peu l'énergie du système. Cependant, comme le système n'évolue qu'en réalisant de petits changements, le temps d'équilibrage du système sera long. Inversement, de grands changements dérangent l'équilibre local et résultent en une forte augmentation de l'énergie. Par conséquent, il est peu probable que ces changements soient acceptés et du temps de calcul est gâché à créer des pas refusés.

Finalement, il est possible d'obtenir un ratio d'acceptation de 50% sur toute la durée de la simulation et ce pour n'importe quelle température. Pour cela, il suffit d'adapter l'amplitude des changements au ratio d'acceptation au fur et à mesure de la simulation. Si le ratio est inférieur à 50%, trop de pas sont refusés et il suffit de diminuer l'amplitude des changements pour augmenter le ratio. Si le ratio est supérieur à 50%, trop de pas sont acceptés et il suffit d'augmenter l'amplitude des changements pour diminuer le ratio.

Le choix d'un ratio d'acceptation de 50% a été fait de manière arbitraire. Même si certaines recherches [4] semblent montrer qu'un ratio d'acceptation entre 30% et 50% serait optimal, il s'agit encore aujourd'hui d'une question ouverte sur les algorithmes Monte-Carlo [5].

## 2.5 Déroulement d'une simulation

Les simulations reportées dans ce rapport ont toutes été réalisées sur un réseau cubique de taille  $30 \times 30 \times 30$  avec des conditions aux limites périodiques. Elles sont commencées depuis l'état fondamental où toutes les molécules sont alignées. Lorsque l'on démarre la simulation, les molécules sont bougées les unes après les autres en utilisant l'algorithme de Monte-Carlo. On nomme "cycle" une suite de  $N = 30 \times 30 \times 30$  mouvements. Durant un cycle, toutes les molécules du réseau sont bougées exactement une fois mais dans un ordre aléatoire. Une telle procédure assure que toutes les molécules ont la même chance d'être bougée en réduisant les irrégularités dues à un tirage totalement aléatoire [6].

Pour chaque température, au minimum 2000 cycles sont calculés pour faire évoluer le système vers la configuration d'équilibre. Même pour les températures élevées, seuls 300 cycles sont nécessaires. Par précaution, les variations de l'énergie et du paramètre d'ordre sont contrôlées pour vérifier que le système est bien à l'équilibre (Figure 6). Ensuite, jusqu'à 25000 cycles sont réalisés afin de calculer les quantités d'intérêts.

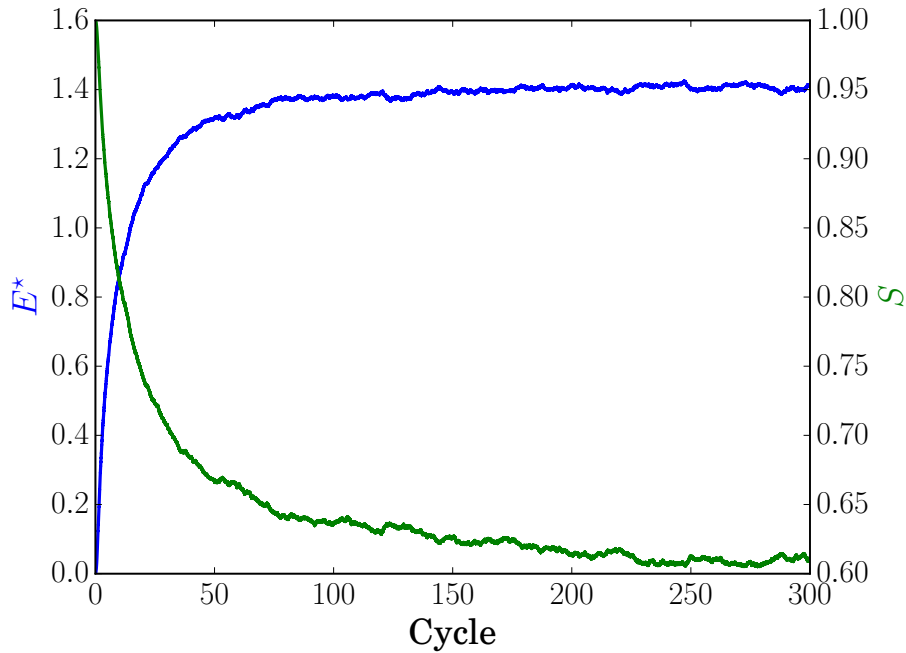


FIGURE 6 – Observation de l'équilibrage du système à une température  $T^* = k_B T / \epsilon = 1$  en partant de l'état fondamental. L'énergie renormalisée (voir partie 3.1) ainsi que le paramètre d'ordre sont représentés en fonction des cycles

## 2.6 Langage de programmation

Une première version du code a été implémentée en `Python` et a permis d'obtenir simplement des résultats. L'existence de bibliothèque comme `Numpy` permet d'obtenir un code fonctionnant de manière rapide et intuitive. Cependant, `Python` n'est pas adapté à des algorithmes de type Monte-Carlo qui consiste en de longues itérations. Ainsi, une seconde version du code plus performante a été implémentée en `C++`. Ce dernier tourne en moyenne 40 fois plus vite que son homologue en `Python` ce qui a permis de réaliser de plus grosse simulations. L'utilisation des ressources du Centre Blaise Pascal a également été d'une grande aide pour réaliser des simulations sur une longue durée. Les deux versions du code sont disponibles en libre accès sur la plateforme github [7].



### 3 Transition nématique-isotrope

Dans cette partie, on présente les différents résultats obtenus sur la transition de phase observées.

#### 3.1 Echelle de température et d'énergie.

Dans un premier temps, on peut détailler les grandeurs importantes du modèle de Lebwohl-Lasher pour cette transition de phase.

Bien entendu, l'échelle caractérisant les énergies est  $\epsilon$ , qui apparaît dans la formule 2.1. Dans cette étude, toutes les quantités énergétiques ont donc été renormalisées par rapport à  $\epsilon$  et  $N$ , qui est le nombre de site dans la lattice. De plus, les échelles énergétiques ont été décalées de sorte que l'état fondamental soit d'énergie nulle. Pour résumer, les énergies représentées dans ce rapport correspondent à l'énergie moyenne stockée dans un site et écrit en unité de  $\epsilon$  :  $E^* = E/N\epsilon$ .

Ensuite, le seul endroit où intervient la température dans ce modèle est dans la probabilité d'accepter un pas 2.2. Ainsi, on peut définir la température réduite  $T^* = k_B T / \epsilon$  qui est celle importante pour la transition.

#### 3.2 Observation de la transition

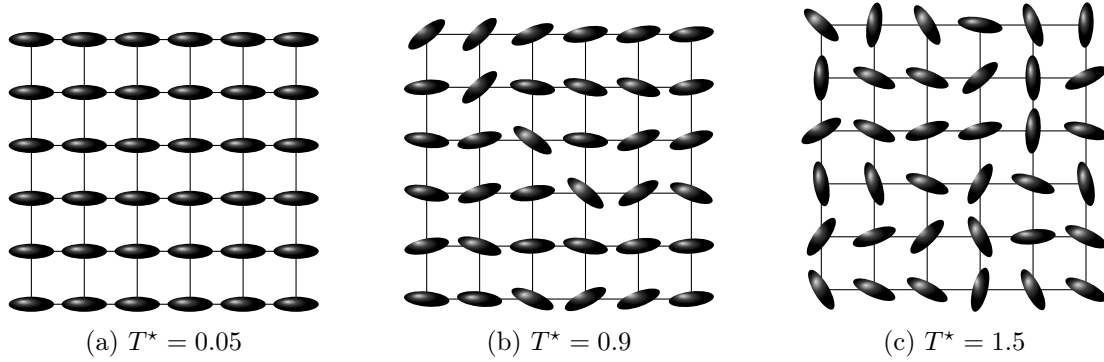


FIGURE 7 – Une partie du réseau pour trois températures différentes. Seul l'angle  $\theta$  est utilisé pour cette représentation.

Une première méthode pour observer la transition de phase est d'afficher directement l'état du réseau à la fin de l'équilibrage (Figure 7). À température proche de 0 (Figure 7a), l'état d'équilibre est très proche de l'état fondamental et toutes molécules sont presque alignées. Lorsque l'on augmente la température jusqu'à  $T^* = 0.9$  (Figure 7b), l'agitation thermique joue un rôle plus important et l'alignement n'est plus parfait. On peut cependant clairement observer une orientation commune en moyenne des molécules. Pour des températures plus élevées (Figure 7c), l'agitation thermique prédomine et l'orientation des molécules est complètement aléatoire. On passe donc d'un état ordonné à un état aléatoire. La transition entre ces deux états semble s'effectuer à une température entre  $T^* = 0.9$  et  $T^* = 1.5$ .

Cette idée de la température de transition obtenue par visualisation directe donne la gamme de température sur laquelle on souhaite calculer les quantités d'intérêts que sont l'énergie  $E^*$  et le paramètre d'ordre  $S$ . La Figure 8 représente l'énergie et le paramètre d'ordre sur une large gamme de température. Pour cette étude, on a moyenné ces quantités sur 5000 cycles. La résolution en température est du centième (200 températures réalisées).

Sur cette figure, on observe clairement que la transition de phase se fait à une température  $T^*$  proche de 1.12. On le voit grâce à la rupture de pente apparaissant dans l'énergie qui est caractéristique des transitions du premier ordre. Il est également possible d'observer la transition à l'aide du paramètre d'ordre  $S$  qui s'annule à la transition.

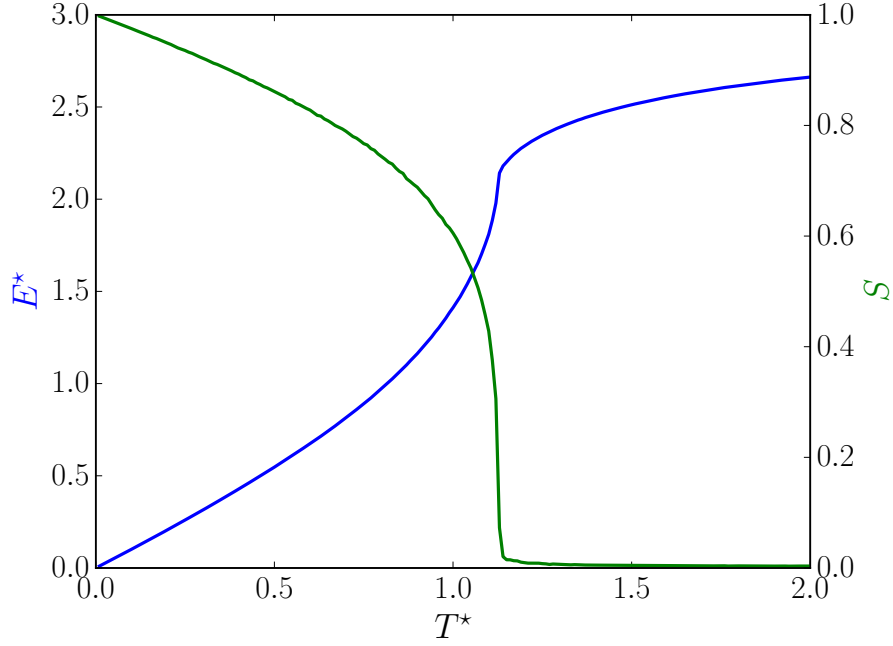


FIGURE 8 – Énergie et paramètre d'ordre en fonction de la température.

### 3.3 Température de transition

Afin de déterminer plus précisément la température de transition, d'autres simulations ont été réalisées. La gamme de température observée est beaucoup plus restreinte de manière à avoir une meilleure résolution en température. De plus, les simulations ont été reproduites une trentaine de fois. Les résultats ont donc été moyennés sur les différentes simulations pour réduire la possibilité d'une réalisation particulière donnant une mauvaise température de transition. Par exemple, le système peut évoluer vers des configurations bloquées desquels il serait difficile de sortir ce qui pourrait fausser les valeurs des observable mesurées.

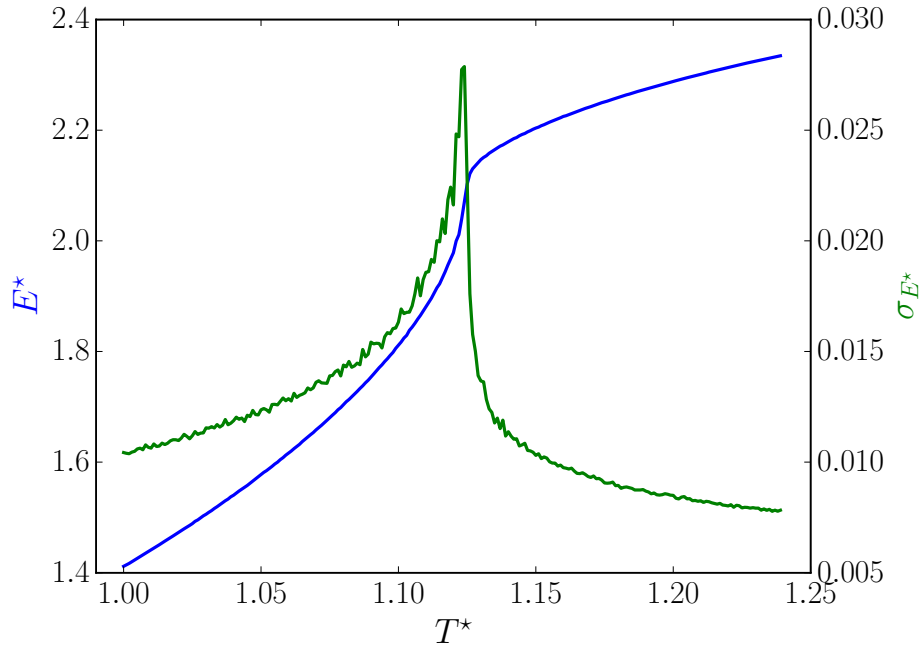


FIGURE 9 – Énergie et variance de l'énergie en fonction de la température.

Les Figures 9 et 10 sont le résultat de ces moyennes sur les réalisations. Elles représentent l'énergie, le paramètre d'ordre ainsi que leurs variances en fonction de la température. Ces quantités sont moyennées sur 5000 cycles pour chacune des 240 températures réalisées.

Commençons par étudier la figure 9. Comme sur la Figure 8, on observe une rupture de pente très marquée pour une température proche de 1.12. Plus précisément, la rupture de pente apparaît pour la température  $T^* = 1.1232 \pm 0.0005$ . Cette valeur correspond parfaitement aux valeurs trouvées dans la littérature (citer milles articles). Il est également possible de déterminer la température de transition à l'aide de la variance de l'énergie en fonction de la température. Cette variance correspond à un facteur multiplicatif près à la capacité calorifique qui est censé passer par un pic à la transition. La détermination de la température de transition par le maximum de cette variance donne la même température de transition de avec une incertitude très légèrement supérieure :  $T^* = 1.1232 \pm 0.0006$ .

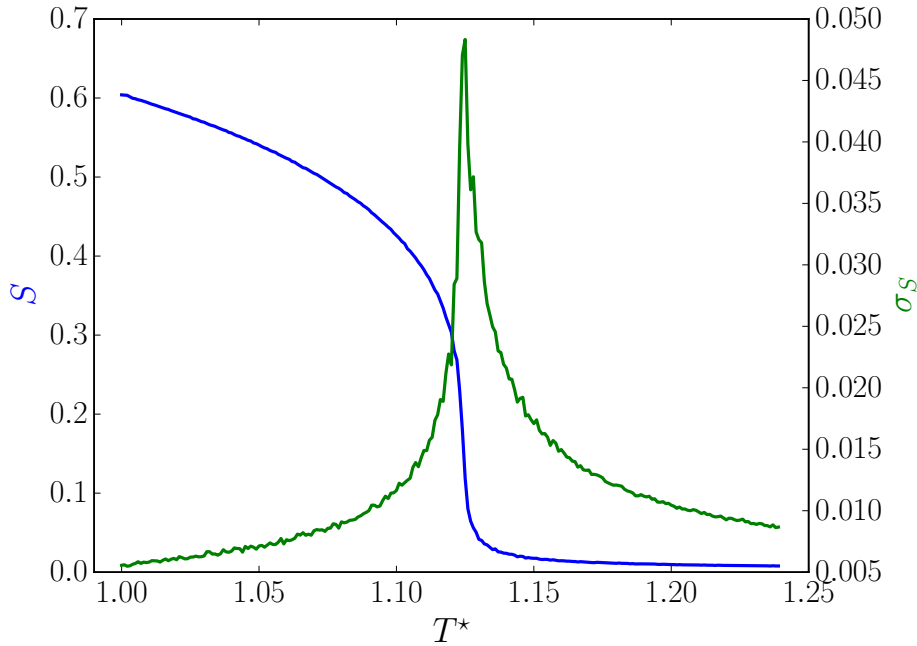


FIGURE 10 – Paramètre d'ordre et variance du paramètre d'ordre en fonction de la température.

Ensuite, on peut s'intéresser à l'évolution du paramètre d'ordre avec la température sur la Figure 10. Ce dernier chute d'une valeur de 0.4 à une valeur presque nulle après la transition. La plus grosse chute de paramètre d'ordre se fait pour la température  $T^* = 1.1231 \pm 0.0005$ . Comme pour l'énergie, on peut s'intéresser à la variance du paramètre d'ordre qui correspond donc maintenant à sa susceptibilité. Cette dernière passe par un maximum à une température  $T^* = 1.123 \pm 0.001$ . Cette mesure est celle pour laquelle les incertitudes sont les plus grandes des 4 réalisées.

Sur cette figure, on observe de plus que le paramètre d'ordre ne s'annule pas directement après la température de transition. Cet effet provient de la taille finie du système et est amplifié par les moyennes sur les réalisations. Des travaux récents (citer le bon article) étudie cet effet en fonction de la taille du réseau. En extrapolant ensuite leurs résultats à un système de taille infinie ils en déduisent la température de transition de manière extrêmement précise. La température obtenue par ces méthodes est de  $T^* = 1.1232 \pm 0.0001$ .

### 3.4 Histogramme en énergie

## 4 Influence d'un champ électrique

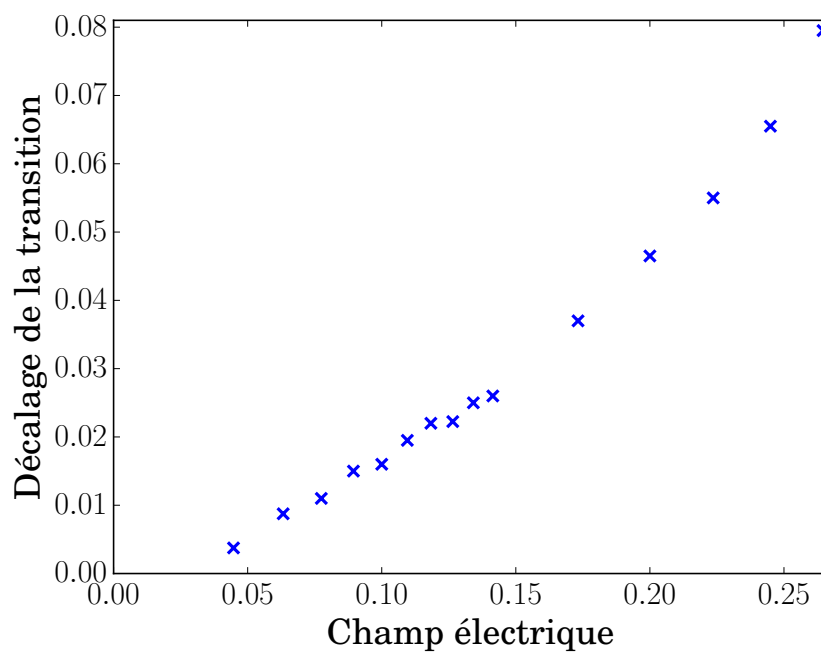


FIGURE 11

## Conclusion

## A Première annexe

## Références

- [1] P. A. Lebwohl and G. Lasher. Nematic-liquid-crystal order—a monte carlo calculation. *Phys. Rev. A*, 6 :426–429, Jul 1972. <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRevA.6.426>.
- [2] R. G. Marguta, Y. Martínez-Ratón, N. G. Almarza, and E. Velasco. Theory and simulation of the confined lebwohl-lasher model. *Phys. Rev. E*, 83 :041701, Apr 2011. <http://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.83.041701>.
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1699114>.
- [4] B. Jayaram. On the acceptance ratio in monte carlo computer simulations. *Journal of Mathematical Chemistry*, 20(2) :395–397, 1996. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01165356>.
- [5] Christopher CJ Potter and Robert H Swendsen. 0.234 : The myth of a universal acceptance ratio for monte carlo simulations. *Physics Procedia*, 68 :120–124, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.07.120>.
- [6] U. Fabbri and C. Zannoni. A monte carlo investigation of the lebwohl-lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Molecular Physics*, 58(4) :763–788, 1986. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978600101561>.
- [7] F Bunel and H Vergnet. Github. [https://github.com/fbunel/PT\\_Project](https://github.com/fbunel/PT_Project).