“ Pincements ” de Skoulios et structures incommensurables

P.-G. de Gennes

► To cite this version:

P.-G. de Gennes. “ Pincements ” de Skoulios et structures incommensurables. Journal de Physique Lettres, 1983, 44 (15), pp.657-664. 10.1051/jphyslet:019830044015065700 . jpa-00232246

HAL Id: jpa-00232246

<https://hal.science/jpa-00232246>

Submitted on 1 Jan 1983

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

61.30 — 64.70E

« Pincements » de Skoulios et structures incommensurables

P. G. de Gennes

Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France

Résumé. — On discute les arrangements en colonne de molécules dont chacune comporte un plateau central et des chaînes latérales. L'intervalle préféré par les plateaux est supposé plus petit que celui qui est préféré par les chaînes. Ce système conduit à un hamiltonien non linéaire (différent de celui des transitions incommensurables usuelles) qui est étudié ici à température nulle. On trouve (entre autres) un régime où la colonne se décompose en une succession de « pincements ». Ce résultat — s'il est confirmé par une analyse numérique plus détaillée — serait peut-être utile pour discuter certains empilements discotiques de phtalocyanines.

Abstract. — We discuss columnar arrangements for plate-like molecules, each of them having a central plate-like portion plus lateral chains. The optimal spacing of the plates is assumed to be smaller than the optimal spacing of the chains. This system leads to a new non linear Hamiltonian, which we analyse here in the zero temperature limit. In one regime, we expect the column to decompose into a periodic sequence of « pincements » (pinched regions). This result — if confirmed by detailed numerical calculations — may be relevant for certain discotic phases of substituted phtalocyanines.

1. Pincements et rubans.

Le système envisagé est schématisé sur la figure 1. Une succession de plateaux 1, 2, n est réalisée aux abscisses $x_1 \dots x_n$. Ces plateaux portent des chaînes latérales, dont le centre de gravité est localisé en y_n . L'interaction entre les plateaux

$$U(x_{n-1} - x_n) = U(\delta) \quad (1)$$

a l'aspect habituel (Fig. 2) avec un minimum à $\delta = a$. L'interaction entre les chaînes sera ici prise harmonique :

$$E_y = \frac{1}{2} A(y_{n+1} - y_n - b)^2. \quad (2)$$

Quel est le couplage entre les systèmes (x) et (y) ? Dans les problèmes usuels d'incommensurabilité [1-3] (monocouches adsorbées, etc.) on rencontre des couplages

$$E_{xy} = \sum_{nm} W(x_n - y_m),$$

où $W(z)$ est un potentiel qui est minimum pour $z = 0$. Ce type de couplage favorise une mise en registre $x_n = y_{n+p}$ avec p constant, mais laisse une dégénérescence (choix différents de p , correspondant à des domaines distincts). Notre problème est fondamentalement différent :

Fig. 1. — Empilements de molécules dans une colonne d'un cristal liquide discotique. On a représenté ici deux « pincements » séparés par une région de basse densité.

[Stacked molecules inside one column of a discotic liquid crystal. We see here two pinched regions separated by one low density region.]

il y a *attache chimique* entre le n^{e} plateau et la n^{e} chaîne, d'où un couplage :

$$E_{xy} = \sum_n W(x_n - y_n) \rightarrow \frac{1}{2} C(x_n - y_n)^2. \quad (3)$$

Dans la dernière forme de (3) nous avons adopté une approximation harmonique, qui paraît suffisante ici : les non-linéarités importantes sont contenues dans $U(\delta)$. Au total, le modèle est décrit par une énergie

$$f = \int dn \left[U\left(\frac{\partial x}{\partial n}\right) + \frac{A}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial n} - b\right)^2 + \frac{C}{2} (x - y)^2 \right] \quad (4)$$

(où nous sommes passés à une limite continue $\sum_n \rightarrow \int dn$).

Quels sont les arrangements qui minimisent f ? Suivant l'idée de A. Skoulios, on peut imaginer des structures où k plateaux sont à l'espacement optimal $\delta = a$ (*pincement*) ; mais les chaînes latérales débordent au-delà du pincement, et celui-ci ne peut être très épais : il doit être suivi d'une région à plateaux très espacés ($\delta \sim b$) région dans laquelle le potentiel U contribue peu. Un problème analogue de remplissage a été rencontré à propos de la structure des savons anhydres : les têtes polaires préfèrent un empilement plus compact que les queues aliphatiques, et se groupent en « rubans » [4]. A propos de structures smectiques, Prost et Barois ont également remarqué que la compétition entre les densités optimales des parties aromatiques et aliphatiques peut engendrer des surstructures intéressantes [5]. L'objectif de la présente note est de décrire plus en détail les conditions de formation et la structure des pincements, au moyen de l'énergie [4].

Remarque technique : la constante C ne joue qu'un rôle trivial dans (4). Le changement de variable $x' = xC^{-1/2}$, $y' = yC^{-1/2}$, $n' = nC^{-1/2}$ permet toujours de se ramener au cas $C = 1$; mais nous préférons garder C , avec sa dimension physique, dans ce qui suit.

Fig. 2. — *a*) Interaction entre plateaux séparés par une distance δ . *b*) Tension associée $\sigma = dU/d\delta$. *c*) Détermination des structures « banales » (plateaux équidistants). Pour une valeur fixée b de l'espacement optimum entre chaînes, on trouve les espacements possibles $\bar{\delta}$ par l'équation 10. Il y a trois régions en b : dans la région β , 3 structures sont possibles dont deux sont localement stables. La transition entre ces deux structures est obtenue pour une certaine valeur $b = b_{eq}$ définie par la règle de Maxwell sur les aires.

[*a*) Interaction between two plates separated by a distance δ . *b*) Associated tension $\sigma = dU/d\delta$. *c*) Search for « trivial » structures (with equidistant molecules). For a fixed value b of the optimal spacing between chains, one finds the allowed spacings $\bar{\delta}$ through equation 10. There are three regions for $b(\alpha, \beta, \gamma)$. In the β region three structures are allowed (but one of these is absolutely unstable). The transition between the two other structures occurs for $b = b_{eq}$ where b_{eq} results from a Maxwell construction on the areas.]

2. Types d'ordre.

2.1 EQUATIONS GÉNÉRALES. — Soit $\sigma(\delta)$ la tension des plateaux $\sigma \equiv U'(\delta)$, représentée sur la figure 2. Les équations de minimisation de l'énergie (4) sont

$$C(x - y) = \frac{d\sigma}{dn} = -A \frac{d^2y}{dn^2}. \quad (5)$$

Donc la tension totale

$$\tau = \sigma + A \left(\frac{dy}{dn} - b \right) \quad (6)$$

est constante. Nous nous restreindrons dans la suite à des systèmes complètement relaxés ($\tau = 0$). En éliminant y on aboutit alors à

$$C^{-1} \frac{d^2\sigma}{dn^2} + \frac{\partial H}{\partial \sigma} = 0 \quad (7)$$

équation du mouvement d'une « particule » de position σ , de masse C^{-1} en fonction du temps n . L'énergie potentielle correspondante est

$$H(\sigma) = H_0(\sigma) - \sigma^2/2A + \sigma b \quad (8)$$

où $H_0(\sigma) = - \int \delta d\sigma$ est l'« enthalpie » associée à $U(\delta)$. Les formes de $H(\sigma)$, pour différentes valeurs de b , sont représentées sur la figure 3. Il y a un *point de rebroussement* associé à la valeur maximum de σ ($\sigma = \sigma_1$) c'est-à-dire du point d'inflexion de $U(\delta)$ (Fig. 2). Les conformations possibles de la colonne sont régies par l'intégrale des forces vives

$$(2C)^{-1} \left(\frac{d\sigma}{dn} \right)^2 + H(\sigma) = E. \quad (9)$$

Différentes formes possibles pour $H(\sigma)$ sont indiquées sur la figure 3.

2.2 SOLUTIONS BANALES SANS MODULATION. — Ces solutions correspondent à δ et σ indépendant de n ($\delta = \bar{\delta}$). D'après l'analogie « particule », ceci ne peut être réalisé qu'aux extrema du potentiel $H(\sigma)$, c'est-à-dire lorsque

$$b = \bar{\delta} + A^{-1} \sigma(\bar{\delta}). \quad (10)$$

On voit sur la figure 2c qu'il peut y avoir une ou trois racines $\bar{\delta}$ à l'équation 10. On retrouve ainsi, en b croissant, les trois cas (α, β, γ) ci-dessus, avec les propriétés suivantes :

(α) il existe une seule racine $\bar{\delta} < \delta_1$: elle définit une structure banale stable

(β) il existe trois racines $\bar{\delta}_1, \bar{\delta}_2, \bar{\delta}_3$: les deux racines extrêmes $\bar{\delta}_1$ et $\bar{\delta}_2$ décrivent deux structures banales éventuellement stables. La racine $\bar{\delta}_3$ décrit une structure instable. Il y a compétition entre $\bar{\delta}_1$ et $\bar{\delta}_2$ avec une transition du 1^e ordre entre les deux pour une certaine valeur de b : la position de la transition est obtenue par une construction de Maxwell sur la figure 2c

(γ) une seule racine existe, et elle correspond à $\bar{\delta} > \delta_1$.

Remarque : *Stabilité vis-à-vis d'une compression homogène.* L'énergie d'une solution banale ($\delta = \bar{\delta}$) est $U_c(\bar{\delta}) = U(\bar{\delta}) + \frac{1}{2} A \bar{\delta}^2$. Elle est stable vis-à-vis d'un changement de $\bar{\delta}$ si $U_c'' = \frac{d\sigma}{d\delta} + A > 0$.

Fig. 3. — Energie potentielle $H(\sigma)$ de la « particule » de position σ , dont l'équation 7 est l'équation du mouvement. Pour des formes convenables de l'interaction $U(\delta)$ on peut rencontrer divers types de diagrammes $H(\sigma)$ représentés en α , β' , β'' , γ respectivement. Le paramètre de contrôle qui décide du type est l'espacement naturel des chaînes (b) (voir Fig. 2c).

[Potential energy $H(\sigma)$ for the « particle » of position σ ; the equation of motion being (7). For suitable shapes of the interaction $U(\delta)$ one may find four different qualitative types for $H(\sigma)$, shown as α , β' , β'' , γ . The relevant type depends on the natural spacing (b) as shown in figure 2c.]

Comme $\frac{A}{d\sigma^2} \frac{d^2H}{d\sigma^2} = -U''_1 \frac{d\delta}{d\sigma}$ on voit que, sur la branche $\delta > \delta_1$ ($\frac{d\delta}{d\sigma} < 0$) ce sont les minima de $H(\delta)$ qui peuvent seuls donner des solutions banales stables. (Par contre, sur la branche $\delta < \delta_1$, ce sont les maxima de H qui sont pertinents).

2.3 STRUCTURES MODULÉES. — Dans le cas γ , le seul extremum de $H(\sigma)$ est un *minimum*. Cette situation est inhabituelle. Revenons à la « particule » de l'équation 7 et donnons-lui une « énergie » E peu supérieure au minimum $H(\bar{\sigma})$. Alors elle oscille dans son puits de potentiel

$$\begin{aligned} \delta &= \bar{\delta} + \varepsilon \cos(qn) \\ q^2 &= CH''(\bar{\sigma}) = -C \left| \frac{1}{A} + \frac{1}{\sigma'} \right| > 0 \end{aligned} \quad (11)$$

avec $\sigma' = d\sigma/d\delta|_{\sigma} < 0$. Cette possibilité de structures oscillantes indique une instabilité. Pour le voir, il est bon de calculer l'énergie physique f lorsque $\delta = \bar{\delta} + \varepsilon \cos(kn)$ avec k quelconque.

Au 2^e ordre en ε on trouve (après minimisation de (4) vis-à-vis de $y(n)$) :

$$\Delta f_k = \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left[\sigma' + \frac{AC}{Ak^2 + C} \right] \quad (12)$$

Δf_k est positif pour $k < q$, mais négatif pour $k > q$. Donc il y a instabilité aux grands vecteurs d'onde.

Pour aller au-delà de l'ordre ε^2 , il faut reprendre le langage de la « particule ». On peut construire des solutions oscillantes dans toute la gamme $H(\bar{\sigma}) < E < H(\sigma_1)$. Par contre, pour $E > H(\sigma_1)$ la « particule » partie d'un point à gauche de $\bar{\sigma} = \sigma(\bar{\delta})$ traverserait le point de rebroussement et dévalerait ensuite la pente de la branche inférieure de $H(\sigma)$ pour aller vers $\sigma \rightarrow -\infty$ et $\delta \rightarrow 0$, qui ne correspondent pas à un état de f fini. La limite naturelle de l'exploration en E est donc $E_1 = H(\sigma_1)$. Nous sommes ainsi conduits à postuler que c'est la structure associée à E_1 qui minimise f ; nous l'appelons un *pincement de Skoulios*. Elle correspond qualitativement à la figure 1 et à la discussion de l'introduction, mais avec certaines modifications. La « particule » part de $\sigma = \sigma_-$ c'est-à-dire d'un état d'espacement grand $\delta_- \sim b$. Au départ $d\sigma/dn$ (et $d\delta/dn$) sont nuls : σ_- est un point d'arrêt normal du mouvement. Puis la particule s'accélère, traverse $\delta = \bar{\delta}$ et atteint finalement $\sigma = \sigma_1$. Pour la variable σ ce point est encore un point d'arrêt normal, mais comme $\sigma(\delta)$ est maximum à δ_1 , on garde une valeur finie de $d\delta/dn = -\delta'$ en arrivant au point d'arrêt. Il y a alors une discontinuité de $d\delta/dn$: au retour, $d\delta/dn = +\delta'$. Mais le système des tensions reste, lui, continu. La « particule » revient ensuite vers $\sigma = \sigma_-$, en utilisant la même détermination de $H(\sigma)$, et engendre une structure de période finie. En nombre de plateaux la période vaut

$$N = 2 \int_{\sigma_-}^{\sigma_1} \frac{dn}{d\sigma} d\sigma \quad (13)$$

où $dn/d\sigma$ est défini par la racine positive de (9), avec $E = H(\sigma_1)$. En distance spatiale, la période est

$$L = 2 \int_{\sigma_-}^{\sigma_1} \delta \frac{dn}{d\sigma} d\sigma. \quad (14)$$

Il y a une succession de régions à grands espacements ($\delta \cong \delta_-$) et de régions pincées. Au pincement, la distance entre plateaux ne correspond pas au minimum du potentiel entre plateaux ($\delta = a$) mais au *point d'inflexion* de ce potentiel ($\delta = \delta_1 > a$).

La discussion précédente était restreinte au cas (γ) de la figure 2. Un rapporteur a attiré notre attention sur la possibilité de pincements dans un autre régime : le cas (β'') de la figure 3. Il s'agit d'un cas (β) — donc avec 3 racines de l'équation 10 — mais toutes les trois correspondent à $\delta > \delta_1$. Dans le cas (β''), on peut encore définir une solution banale optimum qui est associée à l'un des minima de $H(\sigma)$ (celui pour lequel f est le plus bas). Mais, comme précédemment, le développement en ε^2 autour de cette solution impose une instabilité élastique. Nous postulons, ici encore, que la solution stable sera le pincement d'amplitude maximum, c'est-à-dire la solution de (9) avec $E = H(\sigma_1)$.

2.4 PREMIÈRE APPARITION DES PINCEMENTS. — Lorsque l'on fait croître b , les pincements décrits ci-dessus peuvent survenir dès que la pente $dH/d\sigma$ de $H(\sigma)$ devient positive au point de rebroussement. A ce moment, il y a coïncidence de deux extrema de $H(\sigma)$ en $\sigma = \sigma_1$. D'après (10) la valeur de b requise est

$$b = \delta_1 + A^{-1} \sigma_1. \quad (15)$$

On peut étudier la structure du pincement pour ce cas limite en revenant à l'équation des forces vives (9) avec $E = H(\sigma_1)$. Par développement au voisinage de $\sigma = \sigma_1$ on trouve $H(\sigma_1) - H(\sigma) \sim (\sigma_1 - \sigma)^{3/2}$ donc $d\sigma/dn \sim (\sigma_1 - \sigma)^{3/4}$. Il en résulte que la période N définie dans l'équation 13 reste convergente : la structure modulée apparaît tout de suite avec une période finie.

3. Conclusions.

Lorsque les plateaux ont une interaction non harmonique $U(\delta)$ du type décrit par la figure 2a, il doit apparaître des pincements de Skoulios dans la structure d'une colonne, à condition que l'espacement naturel des chaînes b soit supérieur à la limite (14). Chaque pincement n'est pas aussi contracté qu'on pouvait l'attendre par l'argument simple de l'introduction. Mais l'idée de A. Skoulios, traitée avec l'hamiltonien (4), peut conduire à des prédictions détaillées après choix d'un potentiel $U(\delta)$ réaliste.

Notre étude reste insuffisante sur plusieurs points.

1) Il existe une formule assez compacte pour l'énergie f . Il devrait donc être possible : a) de montrer explicitement que, dans le cas γ la valeur $E = E(\delta_1)$ minimise f ; b) de suivre les variations de l'énergie f (par plateau) en fonction de b .

2) Nous n'avons pas discuté en détail le régime (β') de la figure 3, et en particulier la structure banale de plus grande période ($\delta = \delta_2 > \delta_1$). Cette structure est stable par rapport à une contraction d'ensemble; mais elle pourrait avoir d'autres instabilités. En effet, la figure 3 montre que nous avons affaire en δ_2 à un *minimum* de $H(\delta)$, d'où la possibilité de solutions oscillantes près du minimum comme dans l'équation 11. Mais la solution oscillante permise, de plus grande amplitude correspondrait à $E = H(\sigma_3)$ et décrirait une paroi s'étendant de $n = -\infty$ à $n = +\infty$ (pas une structure périodique). Il est assez probable que ces solutions oscillantes autour de δ_2 ne sont pas plus basses en énergie que la solution banale δ_2 .

Pour être complètement éclaircis, les points (1) et (2) ci-dessus demanderont sans doute une analyse numérique complète avec des choix particuliers du potentiel $U(\delta)$.

3) Si l'on incorpore l'agitation thermique, en gardant un système unidimensionnel, toutes les réflexions de Bragg sont élargies. La statistique, à température finie, du système décrit par l'hamiltonien (4) pose un problème intéressant pour l'avenir.

Le modèle peut-il décrire des observations expérimentales précises sur certains discotiques ?

1) Des modulations le long des colonnes ont été observées sur des triphénylènes [6]. Une discussion théorique, utilisant des forces assez réalistes et deux distances d'empilement a été donnée [7].

2) Sur des phtalocyanines portant des chaînes latérales, on trouve ainsi une réflexion anormale [8], que Skoulios propose d'attribuer aux pincements.

Globalement, on peut penser que la compétition entre les interactions plateau-plateau et chaîne-chaîne peut se résoudre de plusieurs façons :

- par des conformations *éclipsées* où les plateaux sont inclinés par rapport à l'axe de la colonne;
- par des conformations *décalées* où les plateaux restent normaux aux colonnes, mais tournent dans leur plan et minimisent le recouvrement entre chaînes;
- par une combinaison des deux [9];
- par les pincements de Skoulios.

Le choix entre ces différents modes doit être sensible au détail des forces moléculaires, et il est fort possible que la nature nous offre tous les cas.

Remerciements.

Le présent travail a été initié par un exposé de A. Skoulios. Il a bénéficié de commentaires très stimulants de J. Prost, C. Safinya et J. Simon, et des critiques constructives d'un rapporteur.

Bibliographie

- [1] McMILLAN, W., *Phys. Rev. B* **14** (1976) 1496.
- [2] LAMBERT, M., *Compétition entre plusieurs formes d'ordre*. Exposé à l'Académie, Comptes Rendus (Vie Académique), Séance du 1^{er} juin 1981.
- [3] VILLAIN, J., *Ordering in strongly fluctuating systems*, T. Riste ed. (Plenum Press, NY) 1980, p. 214.
- [4] GALLOT, B., SKOULIOS, A., *Kol. Zeitschrift* **209** (1966) 164.
- [5] PROST, J., BAROIS, P., *J. Chim. Phys.* **80** (1983) 65.
- [6] LEVELUT, A. M., *J. Chim. Phys.* **80** (1983) 149.
- [7] COTRAIT, M., MARS AU, P., PESQUER, M., VOLPILHAC, V., *J. Physique* **43** (1982) 355.
- [8] GUILLON, D., SKOULIOS, A., PIECHOCKI, C., SIMON, J., WEBER, P., à paraître à *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*
- [9] PROST, J., Communication privée.

Commission paritaire N° 59.024