

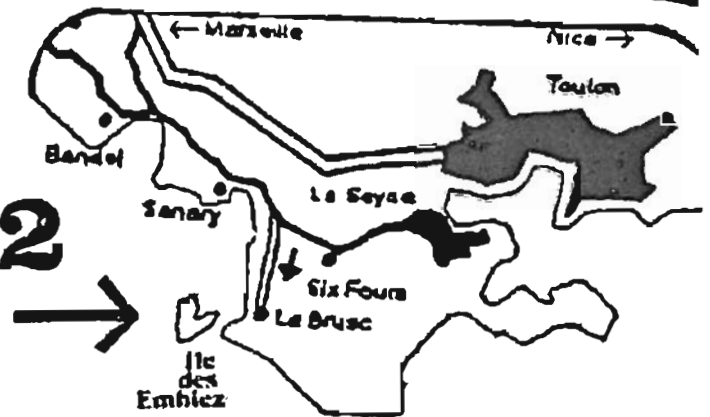
P. 16 à 23

Première page du bulletin contenant les "proceeding" de la conférence des Embiez -

# Les Embiez 82

27-28-29 SEPTEMBRE

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE - SECTION MÉDITERRANÉE



## SURFACES et INTERFACES

à paraître dans : "Physique des Surfaces et Interfaces",

APPLICATION DU GROUPE DE RENORMALISATION A  
L'ETUDE DES MONOCOUCHEs DE MOLECULES AMPHIPHILES

Les Embiez

27-29 sept. 82

G. ALBINET\* et A.M. TREMBLAY\*\*

\* Université de Provence - 3, Place Victor Hugo - 13331 Marseille Cedex 3

\*\* Université de Sherbrooke - J1K2R1 - Québec

## I - INTRODUCTION

Nous nous proposons de modéliser les transitions de phases présentées par les monocouches de molécules amphiphiles à l'interface air-eau lorsque l'on fait varier la tension de surface ou la température. Les diagrammes de phase ainsi obtenus expérimentalement vont dépendre du type de molécule étudié : fonction de la tête polaire (alcool ou acide), longueur de la chaîne hydrophobe (nombre de groupement  $-CH_2-$ ), nombre de chaînes ou de têtes polaires. La variété des systèmes est immense. Nous allons nous limiter à l'étude de la transition liquide expansé-liquide condensé présentée par les acides amphiphiles simples : elle semble être du premier ordre à basse température (de l'ordre de  $5^\circ C$ ), continue pour des températures plus élevées (fig. 1 de (4)). Même dans ce cas là, l'origine des phénomènes observés est encore controversée et il est impossible de faire un choix parmi les nombreux modèles existants, bien que ces derniers s'appuient sur des hypothèses souvent fort différentes\*. Toutefois, tous les calculs proposés s'appuient sur des hypothèses de champ moyen, ce qui n'est pas nécessairement la meilleure approximation pour des systèmes bidimensionnels où les fluctuations jouent certainement un rôle non négligeable.

Pour pallier ce type d'objection, nous proposons ici un modèle (4) de groupe de renormalisation, basé sur la méthode approchée de Migdal-Kadanoff, et analogue à ceux proposés par Berker et Nelson (5), Cardy et Scalapino (6) pour expliquer les transitions de phase dans les films  $He^3-He^4$ .

## II - LE MODELE

Nous définissons un réseau triangulaire dont chaque site est occupé soit par une molécule dans l'état d'isomérisation trans (molécule  $\alpha$  occupant l'aire  $A_0$ ), soit par une molécule cis, c'est-à-dire que la chaîne hydrophobe peut présenter des liaisons gauches (molécule  $\beta$  occu-

\* Pour une revue de ces problèmes voir (1), (2), (3).

part l'aire  $A_0 \times (1+m)$ ). Le choix d'un réseau permet, par lui-même, de tenir compte des interactions répulsives. Nous introduisons des interactions attractives :

- nématique entre les molécules de type  $\beta$  (constante de couplage  $J$ )
- isotropes entre les différents types de molécules : constantes de couplage  $K_{\alpha\alpha}$ ,  $K_{\alpha\beta}$ ,  $K_{\beta\beta}$ .

L'Hamiltonien du système peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned}
 -\frac{H}{k_B T} = & J \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j \cos [2(\theta_i - \theta_j)] + K_{\alpha\alpha} \sum_{\langle ij \rangle} (1-t_i)(1-t_j) \\
 & + K_{\beta\beta} \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j + K_{\alpha\beta} \sum_{\langle ij \rangle} [t_i(1-t_j) + t_j(1-t_i)] \\
 & - \frac{F_\beta}{k_B T} \sum_i t_i - \frac{F_\alpha}{k_B T} \sum_i (1-t_i) \quad (II-1)
 \end{aligned}$$

où  $t_i$  est un opérateur de population admettant les valeurs propres 0 ou 1 selon qu'il représente, respectivement, les molécules de type  $\alpha$  ou  $\beta$ . Nous n'introduisons pas de sites vacants.

$$F_{\alpha(\beta)} = E_{\alpha(\beta)} - T S_{\alpha(\beta)}$$

est l'énergie libre par site permettant de tenir compte des degrés de liberté intramoléculaires.

$\Delta E = E_\beta - E_\alpha$  = énergie nécessaire pour créer les liaisons gauches faisant passer la molécule de l'état  $\alpha$  à l'état  $\beta$ . D'autre part, la richesse conformationnelle est souvent bien plus grande dans l'état  $\beta$  :  $S_\beta \gg S_\alpha$ . Nous avons adopté pour  $\Delta E$  et  $\Delta S = S_\beta - S_\alpha$  les valeurs proposées dans (1).

A une constante près, l'hamiltonien ci-dessus peut-être réécrit :

$$-\frac{H}{k_B T} = J \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j \cos [2(\theta_i - \theta_j)] + K \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j - \Delta \sum_i t_i \quad (II-2)$$

avec  $K = K_{\alpha\alpha} + K_{\beta\beta} - 2K_{\alpha\beta}$

$$\Delta = \frac{F_\beta - F_\alpha}{k_B T} + q (K_{\alpha\alpha} - K_{\alpha\beta})$$

ici :  $q$  = nombre de premiers voisins = 6.

Pour déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques, nous nous sommes placés dans l'ensemble isotherme-isobare : le nombre de sites est fixé, mais l'aire du système varie. Cette situation correspond parfaitement à la procédure expérimentale.

$$e^{-G/k_B T} = \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{H}{k_B T} - \frac{\pi A}{k_B T}} \right\} = \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \theta}} \right\} \quad (\text{II-3})$$

où  $G$  est l'énergie libre de Gibbs,  $\pi$  la pression de surface et

$$A = A_0 \sum_i (1-t_i) + A_0(1+m) \sum_i t_i$$

Pour déterminer un point d'un isotherme nous allons fixer la température, la pression, et calculer l'aire par molécule :

$$\sigma \equiv \frac{\langle A \rangle}{N_S} = \left. \frac{\partial (G/N_S)}{\partial \pi} \right|_T \quad (\text{II-4})$$

où  $N_S$  est le nombre total de sites sur le réseau.

Nous allons calculer ces quantités en utilisant la théorie du groupe de renormalisation dans l'espace réel.

### III - GROUPE DE RENORMALISATION

Cette méthode permet de calculer itérativement la fonction de partition et de caractériser la phase dans laquelle le système se trouve par les propriétés des points fixes triviaux. L'application principale du groupe de renormalisation est le calcul des exposants critiques en étudiant le voisinage des points fixes non triviaux, mais nous allons l'utiliser ici pour calculer des courbes de coexistence.

Il est généralement très difficile d'effectuer un processus de renormalisation exact et on doit avoir recours à des approximations. Nous avons adopté ici la méthode de déplacement des liaisons préconisée par

Migdal et Kadanoff : on peut contrôler les résultats fournis par cette approximation en les comparant à ceux du calcul exact d'Onsager dans le cas d'un modèle d'Ising par exemple. Pour l'interaction XY (ou plutôt nématique ici), l'élément de comparaison sera le modèle de Kosterlitz-Thouless.

Méthode de calcul des relations d'itérations :

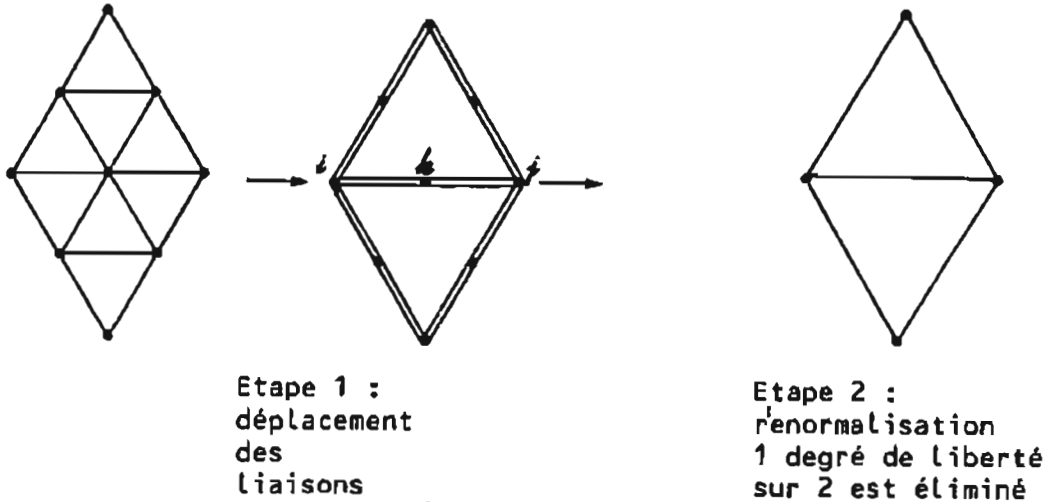


Figure 1

On retourne au réseau initial en effectuant une réduction d'échelle par un facteur  $b = 2$ . Ecrivons que, avant et après renormalisation, les deux systèmes :



Figure 2

doivent donner les mêmes résultats thermodynamiques (fonction de partition, énergie libre, etc...).

Ici, les  $\psi_{ij}$  représentent des facteurs exponentiels associés aux liaisons, les  $\phi_i$  ceux associés aux sites. On obtient alors :

$$\psi_{ij}^{(1)} \left| \phi_i^{(1)} \phi_j^{(1)} \right|^{1/6} = \sum_{t_k=0}^1 \int_0^\pi \frac{d\theta_k}{\pi} \psi_{ik}^2 \psi_{kj}^2 \phi_i^{1/6} \phi_k \phi_j^{1/6} \quad (\text{III.1})$$

où les exposants 2 viennent du processus de déplacement des liaisons, les exposants 1/6 de la proportion des sites impliqués, la sommation et l'intégrale étant issues de la décimation. L'expression (III.1.) n'est jamais

qu'une écriture "utilisable" de l'équation générale de la renormalisation :

$$\exp^{(1)} (J^{(1)}, K^{(1)}, \Delta^{(1)}) + C^{(1)} N_S^{(1)} = \text{Tr}' \{ \exp (J, K, \Delta) + CN_S \} \quad (\text{III.2.})$$

où  $\text{Tr}'$  est une trace partielle sur les degrés de liberté éliminés,  $C$  et  $C^{(1)}$  des constantes,  $N_S^{(1)}$  le nombre de sites après renormalisation :

$$N_S^{(1)} = N_S / b^d$$

En écrivant (III-1) dans les différents cas particuliers possibles ( $t_i$  et  $t_j$  égaux à 0 ou 1), on détermine les équations de récurrence entre les paramètres du problème ( $J, K, \Delta, C$ ) avant et après renormalisation. Un calcul détaillé de ces expressions ainsi que des différents points fixes qu'elles permettent d'obtenir sont données dans <sup>(4)</sup>, <sup>(5)</sup>, <sup>(6)</sup>.

Nous sommes maintenant capables de calculer l'énergie libre  $G$  du système selon la méthode préconisée par Nauenberg et Nienhuis <sup>(7)</sup> ; on pourra alors obtenir la valeur moyenne de l'opérateur d'occupation :

$$\langle t \rangle = - \frac{\partial G}{\partial \Delta}$$

ce calcul pouvant se faire soit directement <sup>(6)</sup>, soit par la "règle de la chaîne"<sup>\*</sup>. Lorsque cela a été possible, nous avons utilisé les 2 méthodes dans un but évident de vérification.

$\langle t \rangle$  étant connu, on peut lui associer aisément une aire moyenne par molécule :  $A = A_0 (1 + m \langle t \rangle)$ . Cette quantité est obtenue pour un  $\Delta$  (c'est-à-dire une tension de surface  $\Pi$ ) et une température donnée : on obtient ainsi un point d'un isotherme.

\*  $G$  est évalué au point fixe trivial vers lequel on a convergé, le passage du point choisi au point fixe trivial étant "suivi" grâce aux relations d'itérations.

#### IV - RESULTATS ET DISCUSSION

Avant d'effectuer tout calcul sur notre système, nous avons vérifié que nous obtenions bien les mêmes diagrammes de phase que Berker et Nelson <sup>(5)</sup> (interaction XY au lieu de nématique).

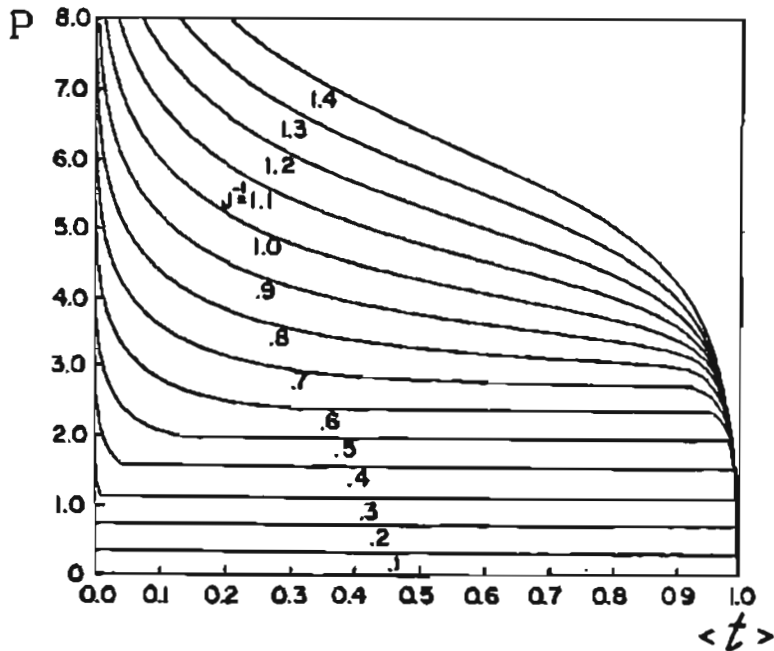


Figure 3

On va travailler à  $\frac{K}{J} = \text{cte}$ , ce qui revient à fixer les constantes d'interactions microscopiques, et faire varier  $J$  (variation de  $T$ ) et  $\Delta$  (variation de  $\Pi$ ). La figure 3 représente nos résultats dans le cas  $\frac{K}{J} = 0$ , c'est-à-dire celui où l'interaction nématique  $J$  est favorisée au maximum devant l'interaction isotrope  $J$ . On obtient à l'évidence une transition du premier ordre avec une température critique comprise entre :  $.6 < J^{-1} < .7$ . La cassure dans l'isotherme à  $.7$  n'est qu'un artefact de calcul et disparaît avec une meilleure résolution. Il est clair sur la figure 3 qu'aucun fait visible ne peut être associé à la transition nématique-isotrope du type Kosterlitz-Thouless (K-T). La figure 4 vient préciser la partie droite (fortes aires) de la figure 3. Par un caprice du dessinateur, la ligne en pointillés est le lieu d'une transition continue : la phase orientée n'existe qu'en dessous de cette dernière. La ligne continue représente une partie de la courbe de coexistence. Elle rencontre la ligne de transition continue en un point critique terminal (qui se situerait un peu à gauche de la figure 4) mais, même dans le cas  $\frac{K}{J} = 0$  (le plus favorable à la transition continue) on ne trouve pas de point tricritique. Ce résultat est en contradiction avec les théories de champ moyen <sup>(2), (3), (8)</sup>.

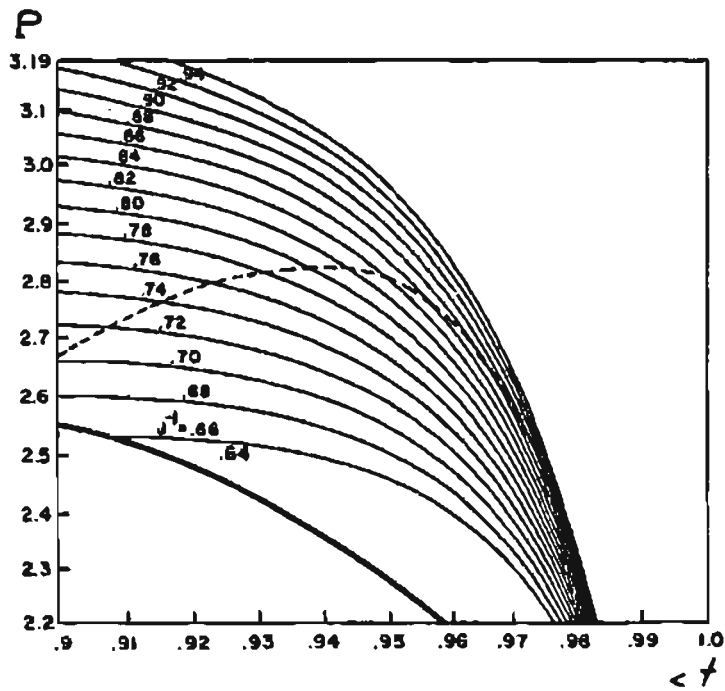


Figure 4

Noter également la redescente de la ligne de transition continue (KT) vers les grandes aires alors que, dans les modèles de champ moyen, la ligne de transition du second ordre s'élève toujours : nous pensons que ceci est lié à l'absence de sites vacants dans notre modèle. La non prise en compte de ces derniers est également responsable de la convexité des isothermes (concaves dans les résultats expérimentaux) à droite de la transition de phase. Au-dessus de la température critique, nos isothermes restent très plats (fortes compressibilités), comme c'est le cas expérimentalement. Notons enfin que le tracé expérimental des isothermes n'est pas un procédé très sensible. La mesure d'autres quantités, telle la viscosité, permet de mettre en évidence des cassures de pente en des points où les isothermes sont parfaitement lisses (9), (10) ; la théorie de Kosterlitz-Thouless peut expliquer de telles cassures. Il serait intéressant de faire une étude expérimentale plus détaillée des monocouches de molécules amphiphiles avant d'essayer d'interpréter les résultats obtenus à l'aide de modèles plus sophistiqués que celui développé ici.

Nous n'avons pas considéré ici le cas  $\frac{K}{J} > 0$  car l'ordre orientationnel y est défavorisé par rapport aux interactions de type Ising et la transition continue joue un rôle de plus en plus négligeable. A la limite où  $\frac{K}{J} \rightarrow \infty$ , on retrouve un modèle d'Ising pur avec une courbe de coexistence symétrique centrée en  $\langle t \rangle = \frac{1}{2}$ .

Nos calculs nous ont montré que ces caractères apparaissent déjà très nettement pour  $\frac{K}{J} = 3$ .



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. CAILLE, PINK, DE VERTEUIL, ZUCKERMANN - J. Can. de Phys. 58, 581 (1980).
- (2) Thèse J.L. FIRPO - Université de Provence (Juin 1981).
- (3) Thèse J.J. DUPIN - Université de Provence (Juin 1981).
- (4) G. ALBINET et A.M. TREMBLAY - Chain fusion and orientational ordering in monomolecular layers of amphiphilic molecules. En cours de publication à Phys. Rev. A.
- (5) A.N. BERKER et D.R. NELSON - Phys. Rev. B19, 2488 (1979).
- (6) J.L. CARDY et D.J. SCALAPINO - Phys. Rev. B19, 1428 (1979).
- (7) M. NAUENBERG et B. NIENHUIS - Phys. Rev. Lett. 33, 1598 (1974).  
B. NIENHUIS et M. NAUENBERG - Phys. Rev. B 11, 4153 (1975).
- (8) M. BLUME, V.J. EMERY et R.B. GRIFFITHS - Phys. Rev. A4, 1071 (1971).
- (9) G. ALBRECH, H. GRÜLER et E. SACKMANN, J. de Phys., 39, 301 (1978).
- (10) D. DERVICHIAN et M. JOLY, J. de Phys., 8, 375 (1940).