

Petite Classe n° 4

Mardi 2 Mai 2017

Transitions de phase dans les cristaux liquides

Les cristaux liquides furent découverts par F. Reinitzer en 1888. Ce sont des systèmes constitués de molécules complexes, que l'on représentera ici par des batonnets rigides (voir Figure 1), dans un solvant. Chaque batonnet peut être repéré par la position \vec{r} de son centre et sa direction \vec{u} (vecteur unitaire). Suivant les conditions chimiques et physiques (température, densité, ...) ces systèmes peuvent être dans différentes phases, classifiées par G. Friedel (X 1885) en 1922 :

- la phase isotrope (I) où les batonnets n'ont pas de direction préférée est la plus désordonnée. La valeur moyenne de \vec{u} est nulle et la densité de batonnets indépendante de \vec{r} .
- la phase nématique (N) où un ordre orientationnel existe (Figure 1 haut) car la valeur moyenne de \vec{u} n'est pas nulle. Mais il n'y a pas d'ordre positionnel : la densité de batonnets est indépendante de \vec{r} .
- la phase smectique (S) où la valeur moyenne de \vec{u} est non nulle et il y a un ordre positionnel : la densité de batonnets est périodique le long de la direction préférée et uniforme dans les directions transverses (Figure 1 bas). On appelle d la distance entre deux 'couches' successives de batonnets.

Le but de ce devoir maison est de comprendre l'ordre des transitions de phase I-N et N-S, et de décrire le comportement du système au voisinage de ces transitions.

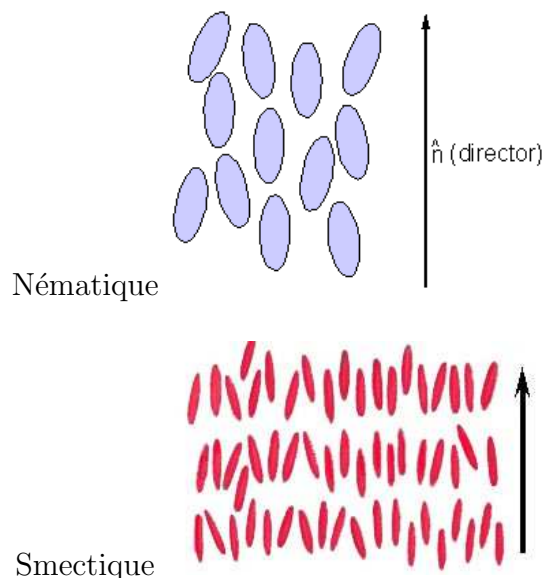


FIGURE 1 – Configurations typique d'un cristal liquide (système de batonnets) dans la phase nématique (N, figure du haut) et dans la phase smectique (S, figure du bas). La direction préférée est la verticale \hat{n} . Dans la phase isotrope (I) les batonnets n'ont pas de direction préférée.

1 Transition isotrope-nématique (IN)

On représente les batonnets $i = 1, 2, \dots, N$ par les positions \vec{r}_i de leurs centres et leurs orientations \vec{u}_i (vecteur unitaire). On choisit l'unité de longueur de manière à ce que chaque batonnet soit de longueur unité. On définit l'énergie d'une configuration du système par

$$E[\{\vec{r}_i, \vec{u}_i\}] = \sum_{i < j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j; \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j) \quad (1)$$

où le potentiel d'interaction est

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2) = V_0 \frac{e^{-\frac{1}{2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2}}{(2\pi)^{3/2}} [1 - (\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2)^2] . \quad (2)$$

1a. Justifier brièvement la dépendance de ce potentiel dans la distance et l'angle relatifs entre les batonnets. Dans la suite on choisira l'échelle des énergies pour avoir $V_0 = 1$.

1b. Il est possible de développer une procédure variationnelle de champ moyen similaire à celle utilisée pour le modèle d'Ising. Dans ce cas, le paramètre variationnel est $\rho(\vec{r}, \vec{u})$ qui représente la densité moyenne de batonnets dans l'approximation de champ moyen : $\rho(\vec{r}, \vec{u}) d\vec{r} d\vec{u}$ le nombre moyen de batonnets dans un petit volume $d\vec{r}$ autour du point \vec{r} et dans un petit angle solide $d\vec{u}$ autour de la direction \vec{u} dans l'approximation de champ moyen.

La fonction de partition du système des N batonnets à température $T = \frac{1}{\beta}$ dans l'approximation de champ moyen s'écrit¹ :

$$\log Z = \mathcal{S}[\rho(\vec{r}, \vec{u})] - \beta \mathcal{E}[\rho(\vec{r}, \vec{u})] \quad (3)$$

où

$$\mathcal{E}[\rho(\vec{r}, \vec{u})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}' d\vec{u}' d\vec{r}'' d\vec{u}'' \rho(\vec{r}', \vec{u}') V(\vec{r}' - \vec{r}'', \vec{u}' \cdot \vec{u}'') \rho(\vec{r}'', \vec{u}'') \quad (4)$$

et

$$\mathcal{S}[\rho(\vec{r}, \vec{u})] = - \int d\vec{r} d\vec{u} \rho(\vec{r}, \vec{u}) \ln \rho(\vec{r}, \vec{u}) . \quad (5)$$

Quelle est l'interprétation physique de \mathcal{E} et de \mathcal{S} ?

1c. On cherche maintenant à décrire la transition I-N à l'aide de l'approche variationnelle visant à minimiser l'énergie libre $\mathcal{F} = \mathcal{E} - T \mathcal{S}$. Une champ de densité possible est

$$\rho(\vec{r}, \vec{u}) = \rho_0 \frac{\alpha + 1}{4\pi} |\cos \theta|^\alpha , \quad (6)$$

où θ est l'angle entre le vecteur \vec{u} et la direction z préférée dans la phase N, $\rho_0 = \frac{N}{L^3}$ est la densité moyenne de batonnets et α est un paramètre réel positif. A quelle phase correspond la valeur $\alpha = 0$? et les valeurs $\alpha > 0$? Vérifier que (6) est correctement normalisée.

1d. Montrer que l'entropie (5) du champ de densité (6) vaut, par unité de volume,

$$\mathcal{S}[\alpha] = -\rho_0 \ln \rho_0 + \rho_0 \left[\ln \left(\frac{4\pi}{\alpha + 1} \right) + \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right] . \quad (7)$$

1e. Montrer que l'énergie (4) du champ de densité (6) vaut, par unité de volume,

$$\mathcal{E}[\alpha] = \rho_0^2 \frac{2\alpha + 3}{(\alpha + 3)^2} . \quad (8)$$

1. Sa dérivation est trop longue et ne sera donc pas traitée.

(Indication : on calculera au préalable la valeur moyenne, avec la mesure (6), de u_z^2 , puis on en déduira celle de u_x^2 et u_y^2 .)

1f. La fonction

$$\mathcal{F}[\alpha, t] = \frac{2\alpha + 3}{(\alpha + 3)^2} - t \left[\ln \left(\frac{4\pi}{\alpha + 1} \right) + \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right] \quad (9)$$

est représentée sur la figure 2 pour différentes valeurs de t . En déduire qu'il existe une transition de phase I-N à une température critique $T_{IN}(\rho_0)$ dont on donnera la valeur en fonction de la densité moyenne ρ_0 . Quel est l'ordre de cette transition ? Tracer l'allure de la valeur de α en fonction de la température. Discuter brièvement la métastabilité des phases I et N pour des valeurs de la température inférieures et supérieures à T_{IN} respectivement.

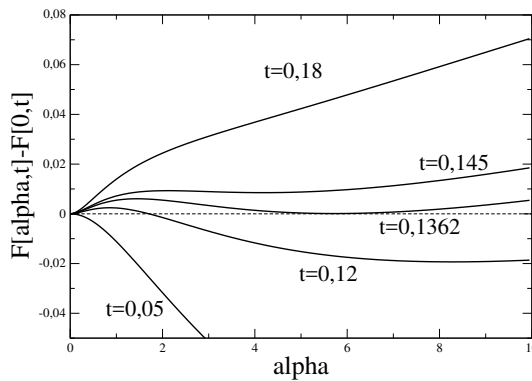


FIGURE 2 – Fonction $\mathcal{F}[\alpha, t]$ (moins sa valeur en $\alpha = 0$) en fonction de α pour quelques valeurs de t indiquées sur la figure.

2 Transition nématique - smectique (NS)

L'approche variationnelle de la partie 1 ci-dessus peut être étendue à l'étude de la transition de phase N-S. Le champ de densité variationnel (6) est maintenant substitué par

$$\rho(\vec{r}, \vec{u}) = \rho_0 \frac{\alpha + 1}{4\pi} |\cos \theta|^\alpha \left(1 + \Delta \times G(\cos q_0 z) \right) \quad (10)$$

où G est une fonction impaire fixée.

2a. Justifier brièvement cette hypothèse. Quel est le sens de Δ et de q_0 ?

2b. En répétant les calculs ci-dessus et pour une forme de G adéquate on trouve que l'énergie libre du système à densité moyenne ρ_0 fixée est celle en l'absence de modulation spatiale ($\Delta = 0$) plus

$$\begin{aligned} F'(\Delta, T, q_0) &= A_2 (T - T_2(q_0)) \Delta^2 + A_4 (T - T_4(q_0)) \Delta^4 \\ &+ A_6 \Delta^6 + O(\Delta^8). \end{aligned} \quad (11)$$

Les coefficients A_2, A_4, A_6 sont des fonctions de q_0 et T strictement positives. Les températures T_2 et T_4 sont tracées sur la figure 3 en fonction du nombre d'onde q_0 . En déduire le diagramme des phases N, S dans le plan $(1/q_0, T)$. Quel est l'ordre de la transition NS ?

2c. On suppose que le vecteur d'onde q_0 du système dans la phase S coïncide avec celui q^* du point du croisement des courbes T_2, T_4 (Figure 3). Un système vérifiant cette condition est appelé *tricritique*. On

se place à la température $T = T_2(q^*) + t$. Le potentiel associée au paramètre d'ordre Δ vaut alors

$$F'(\Delta) = \bar{A}_2 t \Delta^2 + \bar{A}_4 t \Delta^4 + \bar{A}_6 \Delta^6 + \dots \quad (12)$$

où $\bar{A}_2, \bar{A}_4, \bar{A}_6$ sont des coefficients positifs. Calculer les exposants critiques β_3, α_3, ν_3 et γ_3 en champ moyen (en utilisant que $\eta_3 = 0$ dans l'approximation de champ moyen) dans le cas $\bar{A}_4 = 0$. Pourquoi ces exposants restent-ils inchangés si $\bar{A}_4 > 0$?

2d. Montrer en utilisant le critère de Ginzburg que ces exposants restent corrects en dimension supérieure à trois.

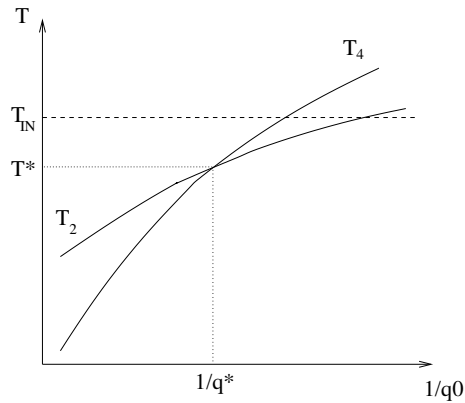


FIGURE 3 – Températures T_2 et T_4 en fonction du nombre d'onde inverse $1/q_0$. Le point d'intersection a pour coordonnées $1/q^*, T^*$. On montre aussi la température T_{IN} de la transition IN. La densité moyenne ρ_0 est ici fixée.