

Théorie Statistique des Champs

Examen du 30 mars 2007

Transitions 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 cet examen est de déterminer le diagramme de phases des cristaux liquides par une approche variationnelle, puis d'étudier certaines propriétés de la phase S et de la transition N-S.

La section 1 est indépendante des autres sections ; les sections 3 et 4 sont indépendantes entre elles.

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. On considère l'espace des phases \vec{r}, \vec{u} et on appelle $\rho(\vec{r}, \vec{u})$ la densité de batonnets dans cet espace : $\rho(\vec{r}, \vec{u}) d\vec{r} d\vec{u}$ le nombre 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} . On écrit la fonction de partition du système des N batonnets à température $T = \frac{1}{\beta}$ sous la forme

$$Z = \int d[\rho(\vec{r}, \vec{u})] \exp\left(\mathcal{S}[\rho(\vec{r}, \vec{u})] - \beta \mathcal{E}[\rho(\vec{r}, \vec{u})]\right) \quad (3)$$

où

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

est l'énergie associée à un champ de densité ρ et \mathcal{S} son entropie. On supposera dans la suite que cette entropie est donnée par la formule

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

Quelle est l'origine de cette expression? Quand est-elle valable?

1c. On cherche maintenant à décrire la transition I-N à l'aide d'une 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} est 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,

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

(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.

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

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

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 I, 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 $\beta_3, \alpha_3, \eta_3, \nu_3$ et γ_3 en champ moyen dans le cas $\bar{A}_4 = 0$. Pourquoi ces exposants restent-ils inchangés si $\bar{A}_4 > 0$? Montrer en utilisant le critère de Ginzburg que ces exposants restent corrects en dimension supérieure à trois.

3 Fluctuations dans la phase S

Dans la phase smectique le système est une superposition de couches d'épaisseur d avec de petites fluctuations le long de l'axe z représentées par un champ de déplacement $\varphi(x, y, z)$. On associe à ce champ l'énergie élastique

$$E[\{\varphi(\vec{r})\}] = \int d\vec{r} \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right)^2 \right] . \quad (13)$$

3a. Commenter brièvement l'expression de l'énergie E . On pose $\vec{r} = (\vec{r}_\perp, z)$ où \vec{r}_\perp est un vecteur bidimensionnel dans le plan horizontal. Montrer que les fonctions de corrélation déplacement-déplacement à grande distance valent

$$\begin{aligned} \langle [\varphi(\vec{0}_\perp, z) - \varphi(\vec{0})]^2 \rangle &\sim \omega \ln z , \\ \langle [\varphi(\vec{r}_\perp, 0) - \varphi(\vec{0})]^2 \rangle &\sim 2\omega \ln r_\perp . \end{aligned} \quad (14)$$

avec

$$\omega = \frac{kT}{4\pi\sqrt{BK}}. \quad (15)$$

(Indication : on rappelle que

$$\int_0^\infty \frac{dy}{y^2+x} = \int_0^\infty \frac{2y dy}{y^4+x} = \frac{\pi}{2\sqrt{x}}.) \quad (16)$$

3b. On envoie des rayons X le long de l'axe z avec un vecteur d'onde $\vec{q} = (0, 0, q_z)$ et on mesure l'intensité diffusée après interaction avec le smectique. Cette intensité est, à une constante multiplicative près, égale au facteur de structure

$$I(q_z) = \left\langle \sum_{j,j'} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j-\vec{r}_{j'})} \right\rangle, \quad (17)$$

où la somme porte sur les paires de batonnets et on fait la moyenne sur leurs positions. En écrivant que la position d'un batonnet est de la forme $\vec{r} \simeq (\vec{r}_\perp, \ell d + \varphi(\vec{r}_\perp, \ell d))$ où ℓ est un entier montrer que, par unité de volume,

$$I(q_z) = \int d\vec{r}_\perp \sum_\ell \exp\left(i q_z d \ell - \frac{1}{2} q_z^2 \langle [\varphi(\vec{r}_\perp, \ell d) - \varphi(\vec{0})]^2 \rangle\right). \quad (18)$$

3c. On suppose que q_z est proche de $q_0 = 2\pi/d$. Montrer que

$$I(q_z) \sim |q_z - q_0|^{\eta-2} \quad (19)$$

où

$$\eta = \frac{q_0^2}{2} \omega. \quad (20)$$

Dans la pratique η est de l'ordre de 0.1-0.4. Comparer le résultat théorique (19) avec les données expérimentales de la Figure 4.

(Indication : on utilisera

$$\sum_{\ell>0} \frac{\cos(\epsilon \ell)}{\ell^a} \sim \epsilon^{a-1} \quad (21)$$

où la somme porte sur les entiers et $a < 1$ et $\epsilon \rightarrow 0$.)

4 Exposants critiques à la transition NS

4a. La Figure 5 montre les longueurs de corrélations le long de l'axe z (ξ^{\parallel}) et dans le plan horizontal (ξ^{\perp}) ainsi que la susceptibilité χ en fonction de l'écart à la température de transition T_c pour un cristal liquide appelé "40.8". Vérifier numériquement que ξ^{\parallel} et ξ^{\perp} divergent avec approximativement le même exposant ν et estimer les valeurs de ν et γ .

Une théorie de la transition NS continue, pas complètement certaine à ce jour, suggère que cette transition tombe dans la même classe d'universalité que la modèle XY, et a pour exposants

$$\gamma_2 \simeq 1.32, \nu_2 \simeq 0.67, \beta_2 \simeq 0.35, \eta_2 \simeq 0.04, \alpha_2 \simeq -0.01 .$$

Ces valeurs sont-elles compatibles avec la Figure 5? Vérifier les relations d'échelle entre ces exposants.

4b. Les valeurs des exposants ci-dessus sont valides partout sur la ligne de transition continue ($q_0 < q^*$) sauf au point tricritique ($q_0 = q^*$, Figure 3) où les exposants prennent les valeurs calculées dans la question **2c**.

Cependant si l'on est proche du point tricritique ($q_0 \leq q^*$) il faut aller à des températures extrêmement proches de la transition pour observer le vrai comportement critique du modèle XY et pas celui du point tricritique. Ce phénomène d'influence est appelé cross-over et se manifeste déjà en champ moyen. On considère l'énergie libre du paramètre d'ordre Δ

$$F(\Delta) = t \Delta^2 + u \Delta^4 + \Delta^6 + \dots \quad (22)$$

où t est l'écart à la température critique et $u \geq 0$ mesure l'écart au point tricritique ($u = 0$). Montrer que le phénomène de cross-over se manifeste pour $t \sim u^2$ (*Indication : calculer la valeur moyenne de Δ pour $t < 0$*).

4c. On se place maintenant en dimension trois et on considère la théorie des champs comportant un terme élastique pour $\Delta(\vec{r})$ et le potentiel local (22). Des arguments basés sur l'idée du groupe de renormalisation suggèrent que la fonction de corrélation G à distance r est décrite par le comportement d'échelle

$$G(r, t, u) = s^{-(d-2-\eta_3)} G\left(\frac{r}{s}, t s^{1/\nu_3}, u s^{\omega_3}\right) . \quad (23)$$

Pourquoi cette relation d'échelle fait-elle intervenir ν_3, η_3 et pas ν_2, η_2 ? Que vaut l'exposant ω_3 en champ moyen? Dessiner l'allure du flot de renormalisation dans le plan (t, u) . Que vaut la fonction $G(1, 0, u)$ lorsque $u \gg 1$?

Montrer que la relation (23) est compatible avec la relation

$$G(r, t, u) = r^{-(d-2-\eta_3)} g\left(x = \frac{r}{\xi(t, u)}, y\right) \quad (24)$$

où

$$y = u t^{-\nu_3 \omega_3} \quad (25)$$

et

$$\xi(t, u) = t^{-\nu_3} K(u t^{-\nu_3 \omega_3}) \quad (26)$$

définit une longueur de corrélation dépendant de t et u . Comment se comporte $g(x, y)$ lorsque $x \rightarrow \infty$ et $y = 0$? Même question lorsque $x \rightarrow \infty$ et $y \rightarrow \infty$?

Tracer l'allure de la fonction d'échelle K . On déduit l'allure de l'exposant ν effectif

$$\nu_{eff}(t, u) = -\frac{d \ln \xi(t, u)}{d \ln t} . \quad (27)$$

4d. La table 4 donne des valeurs des exposants α et ν mesurés pour différents cristaux liquides. Les valeurs des exposants sont données à 10% près. Commenter ces données au vu des régimes critique, tricritique ou de cross-over étudiés ci-dessus.

<i>corps</i>	α	ν	T_{NS}/T_{IN}
T8	0.07	0.67	0.66
T7	0.05	0.64	0.71
40.7	-0.01	0.69	0.926
8S5	0.	0.70	0.936
CB00A	0.15	0.63	0.94
40.8	0.15	0.61	0.958
80CB	0.2	0.62	0.963
9S5	0.22	0.61	0.967
8CB	0.31	0.56	0.977
10S5	0.45	0.54	0.983
9CB	0.5	0.45	0.994

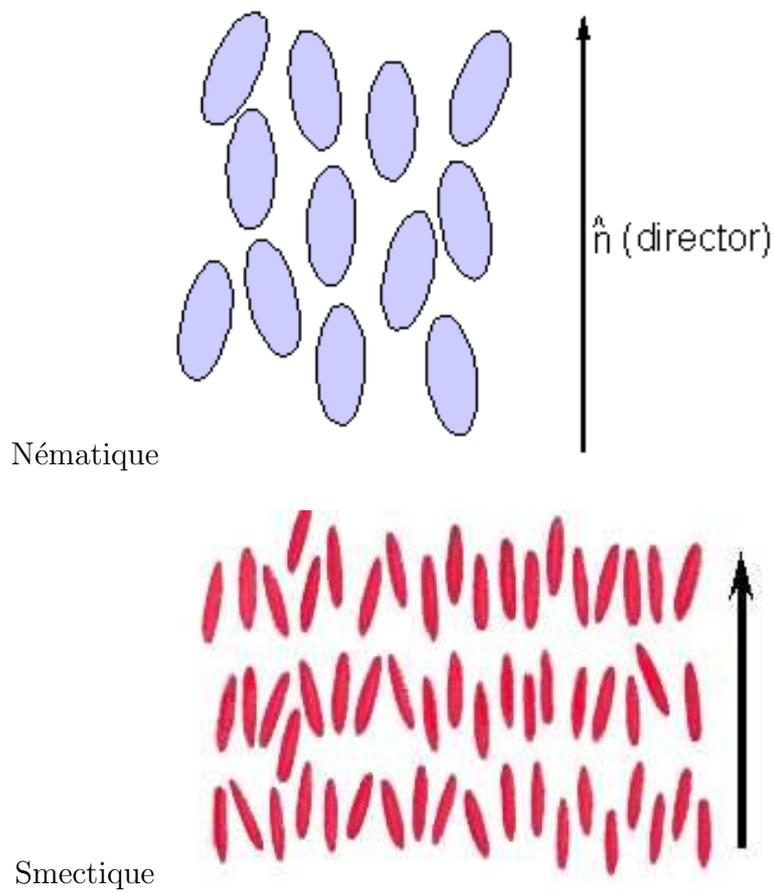


Figure 1: Configurations typique d'un cristal liquide (système de batonnets) dans la phase nématique (N, figure du haut) et dans la phase smectique (S, figure du bas). La direction préférée est la verticale \hat{n} . Dans la phase isotrope (I) les batonnets n'ont pas de direction préférée.

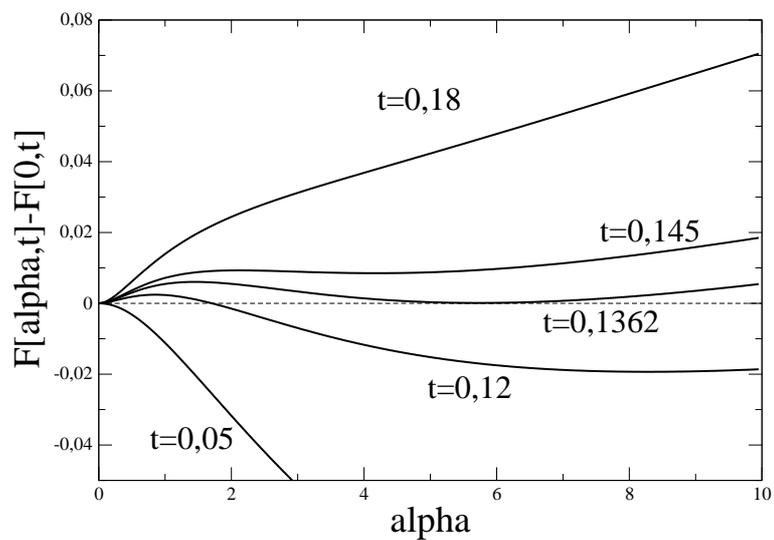


Figure 2: Fonction $\mathcal{F}[\alpha, t]$ (moins sa valeur en $\alpha = 0$) en fonction de α pour quelques valeurs de t indiquées sur la figure.

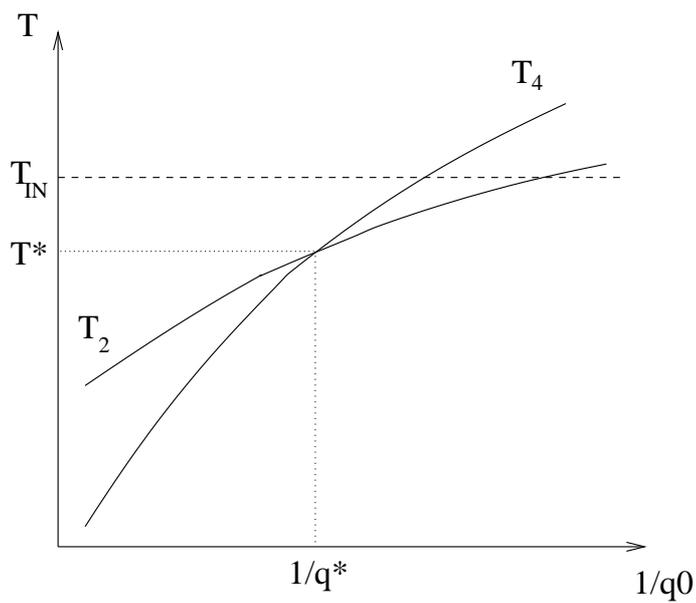


Figure 3: Températures T_2 et T_4 en fonction du nombre d'onde inverse $1/q_0$. Le point d'intersection a pour coordonnées $1/q^*, T^*$. On montre aussi la température T_{IN} de la transition IN. La densité moyenne ρ_0 est ici fixée.

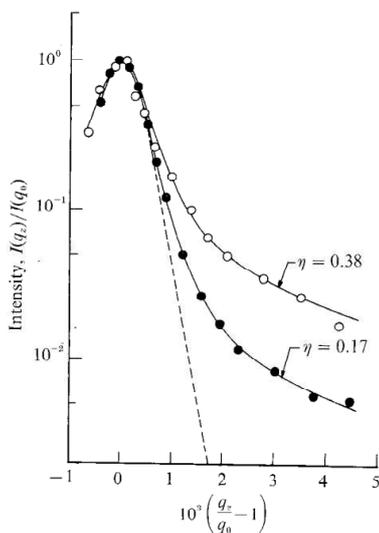


Figure 4: Intensité diffusée lorsque un smectique 80CB est bombardé par un faisceau X de vecteur d'onde q_z en fonction de l'écart à $q_0 = 2\pi/d$. Les points sont les données expérimentales pour deux températures différentes, les courbes pleines montrent la prévision théorique (19). Les valeurs de η correspondantes sont indiquées. La courbe pointillée est la limite de température nulle.

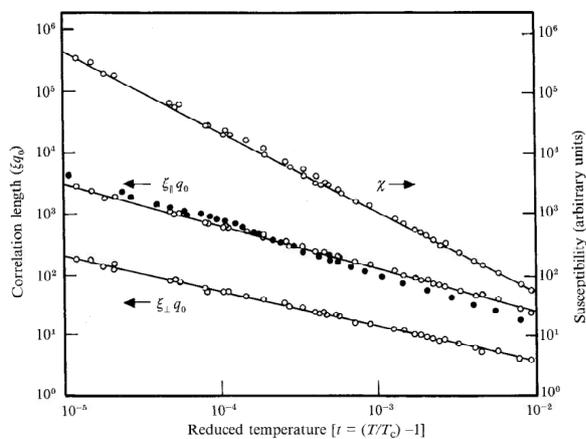


Figure 5: Longueurs de corrélation ξ^{\parallel} et ξ^{\perp} , susceptibilité χ en fonction de l'écart entre la température T et sa valeur critique T_c pour le corps 40.8 (voir Table). Remarquer que l'échelle est logarithmique sur chaque axe. Le vecteur d'onde q_0 vaut environ 1 nm^{-1} .