Devoir à la maison - Avril 2012

Le devoir est composé de deux problèmes complètement indépendants.

I Le modèle de Potts

La formule du développement multinomial, qu'il n'est pas inutile de garder à l'esprit, est rappelée en fin d'énoncé. Par ailleurs, la question 15 peut se traiter presque indépendamment des autres.

On considère une variante du modèle d'Ising, dite de Potts, dans laquelle les N degrés de liberté (spins) $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ peuvent prendre chacun q valeurs, $\sigma_i \in \{1, \dots, q\}$, où q est pour l'instant un entier ≥ 2 arbitraire. Les spins interagissent selon l'hamiltonien suivant,

$$H(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -\sum_{i,j=1}^{N} J_{i,j}\delta_{\sigma_i,\sigma_j} - \sum_{i=1}^{N} h_{\sigma_i} \ , \tag{1}$$

où $J_{i,j}$ est la constante de couplage entre les spins i et j, δ le symbole de Kronecker et $h_1, \dots, h_q$ peuvent être vus comme des champs magnétiques couplés aux q valeurs possibles des spins. Un tel modèle permet d'étudier dans un cadre théorique unifié un certain nombre de phénomènes en physique de la matière condensée, tout en décrivant assez fidèlement certains systèmes expérimentaux (adsorption de Krypton sur des surfaces de graphite). Dans tout l'exercice, on se place dans l'ensemble canonique et le système est en équilibre avec un thermostat à la température T. On note k_{B} la constante de Boltzmann, et $\langle\cdot\rangle$ les moyennes avec la distribution de Gibbs-Boltzmann.

1. On suppose dans cette question que $q = 2$. Montrer qu'alors le modèle de Potts est équivalent, à une constante près, au modèle d'Ising défini avec des variables $\sigma_i^{(\mathrm{I})} = \pm 1$ et un hamiltonien

$$H(\sigma_1^{(\mathrm{I})}, \dots, \sigma_N^{(\mathrm{I})}) = -\sum_{i,j=1}^{N} J_{i,j}^{(\mathrm{I})}\sigma_i^{(\mathrm{I})}\sigma_j^{(\mathrm{I})} - h^{(\mathrm{I})}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i^{(\mathrm{I})} \ . \tag{2}$$

   On précisera la valeur des constantes $J_{i,j}^{(\mathrm{I})}$ et $h^{(\mathrm{I})}$ du modèle d'Ising en fonction de celles du modèle de Potts.

2. On reprend une valeur générique pour q, et l'on considère désormais le modèle de Potts avec $J_{i,j} = \frac{J}{N}$ pour toutes les valeurs de (i, j), avec $J > 0$. Pourquoi une telle approche peut-elle être qualifiée de "champ moyen" ? Montrer que la fonction de partition associée à l'hamiltonien de l'équation (1) peut alors se mettre sous la forme

$$Z = \sum_{x_1,\dots,x_q} \mathcal{N}^N_{x_1,\dots,x_q}\, e^{-N\beta e(x_1,\dots,x_q)} \ , \quad \text{avec} \quad e(x_1, \dots, x_q) = -J\sum_{\sigma=1}^{q} x_\sigma^2 - \sum_{\sigma=1}^{q} h_\sigma x_\sigma \ , \tag{3}$$

   où l'on précisera les valeurs possibles des $x_1, \dots, x_q$ et leur domaine de sommation, ainsi que la valeur du facteur $\mathcal{N}^N_{x_1,\dots,x_q}$.

3. On rappelle la formule de Stirling, $\ln(X!) \sim X \ln X - X$ quand $X \to \infty$. En déduire que l'énergie libre par spin du modèle s'écrit, dans la limite thermodynamique, comme

$$f(T) = -\frac{1}{\beta}\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\ln Z = \inf_{x_1,\dots,x_q} \widehat{f}(x_1, \dots, x_q, T), \quad \text{avec} \tag{4}$$

$$\widehat{f}(x_1, \dots, x_q, T) = e(x_1, \dots, x_q) - Ts(x_1, \dots, x_q) \qquad \text{et} \quad s(x_1, \dots, x_q) = -k_{\mathrm{B}}\sum_{\sigma=1}^{q} x_\sigma \ln x_\sigma \ . \tag{5}$$

   Préciser le domaine sur lequel se fait la minimisation, et commenter l'expression de $s(x_1, \dots, x_q)$.

4. On note $(x_1^*, \ldots, x_q^*)$ le point où le minimum de $\widehat{f}$ est atteint. Montrer que dans la limite thermodynamique $\langle \delta_{\sigma_i,\sigma} \rangle = x_\sigma^*$ pour tout i et tout σ.
5. Quelle est la valeur de $(x_1^*, \ldots, x_q^*)$ pour des températures très élevées ? Comment qualifier la phase correspondante du système ?
6. On suppose dans toute la suite que les champs sont nuls, $h_1 = \cdots = h_q = 0$, et on rappelle que $J > 0$. Quelles sont les valeurs possibles de $(x_1^*, \ldots, x_q^*)$ à température nulle ? Comment qualifier les phases correspondantes ? Quelle est la dégénérescence de l'état fondamental ?

   On veut étudier maintenant la transition entre les régimes de haute et de basse température. On suppose que la brisure spontanée de symétrie qui se produit à basse température se fait dans la direction de $\sigma = 1$ et ne distingue pas les $q-1$ autres valeurs possibles, autrement dit on pose $x_1 = x$, et l'on suppose $x_2 = \cdots = x_q$.

7. Exprimer cette valeur commune $x_2 = \cdots = x_q$ en fonction de x. En déduire qu'avec cette paramétrisation $f(T) = \inf_x \widehat{f}(x,T)$, avec $\widehat{f}(x,T) = e(x) - Ts(x)$, où l'on explicitera les fonctions $e(x)$ et $s(x)$.

   A partir de maintenant q est un paramètre réel arbitraire ≥ 2, pas nécessairement entier (il existe en effet une définition microscopique alternative à (1) qui a un sens pour toutes les valeurs de q).

8. Tracer séparément l'allure des fonctions $e(x)$ et $s(x)$ pour un $q > 2$ arbitraire, en indiquant leur comportement aux bords de leur ensemble de définition et au voisinage de leurs extrema dont on donnera les positions.
9. Quelle est la valeur de x qui minimise $\widehat{f}(x,T)$ à haute température ? On la notera x_0 dans la suite. En dessous de quelle température, notée $T_c^{(2)}$, x_0 n'est-il plus un minimum local de $\widehat{f}(x,T)$? On pourra montrer que

$$\left.\frac{\partial^2 \widehat{f}}{\partial x^2}\right|_T = -\gamma J \frac{q}{q-1} + k_B T \frac{1}{x(1-x)} \ , \quad \text{où } \gamma \text{ est une constante que l'on précisera.} \tag{6}$$

10. Développer $\widehat{f}(x, T_c^{(2)})$ jusqu'au troisième ordre au voisinage de $x = x_0$. En déduire que si $q > 2$, il existe une température $T_c^{(1)} > T_c^{(2)}$ telle que x_0 n'est plus le minimum global de $\widehat{f}$ pour toutes les températures $T < T_c^{(1)}$.
11. Tracer l'allure des courbes $\widehat{f}(x,T)$ en fonction de x pour différentes températures.
12. Dans le cas $q > 2$, écrire les conditions qui fixent la valeur de $T_c^{(1)}$, ainsi que la position du minimum global $x^{(1)}$ de $\widehat{f}$ à la température $T_c^{(1)^-}$, i.e. infinitésimalement inférieure à $T_c^{(1)}$. Montrer que ces conditions sont vérifiées par

$$x^{(1)} = 1 - \frac{\alpha}{q} \ , \qquad k_B T_c^{(1)} = J \frac{q-2}{(q-1)\ln(q-1)} \ , \quad \text{où l'on précisera la valeur de } \alpha. \tag{7}$$

13. Tracer l'allure de la position $x^*(T)$ du minimum global de $\widehat{f}$ en fonction de T, en distinguant les cas $q = 2$ et $q > 2$. Proposer un paramètre d'ordre pour la transition. Dans chacun de ces cas préciser l'ordre de la transition, et lorsque c'est possible l'exposant critique β associé au comportement critique de $x^*(T)$.
14. Expliquer qualitativement ce qu'il se passerait si l'on considérait la solution exacte (et non pas champ-moyen) pour un modèle de Potts sur un certain réseau, à la température $T_c^{(1)}$, en imposant une fraction de spins $\sigma_i = 1$ comprise entre x_0 et $x^{(1)}$. On se placera dans l'hypothèse où la phénoménologie "champ-moyen" pour $q > 2$ est valable.

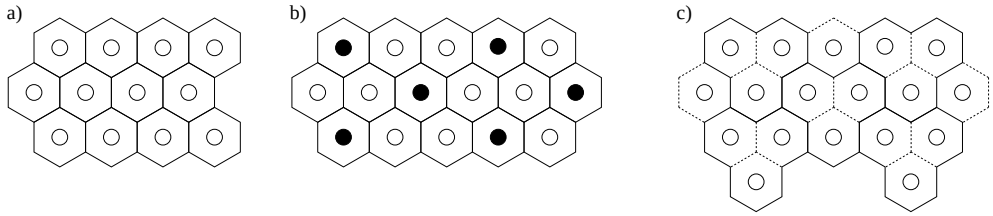

FIGURE 1 – a) Schéma d'une surface de graphite, sur laquelle les sites d'adsorption pour les atomes de Krypton sont représentés par les cercles. b) Un état fondamental possible à taux de remplissage 1/3 (les sites occupés par le Krypton correspondent aux disques noirs. c) Groupement des sites en triplets, pour définir un site du modèle de Potts résultant, sur lequel vit un spin à q états.

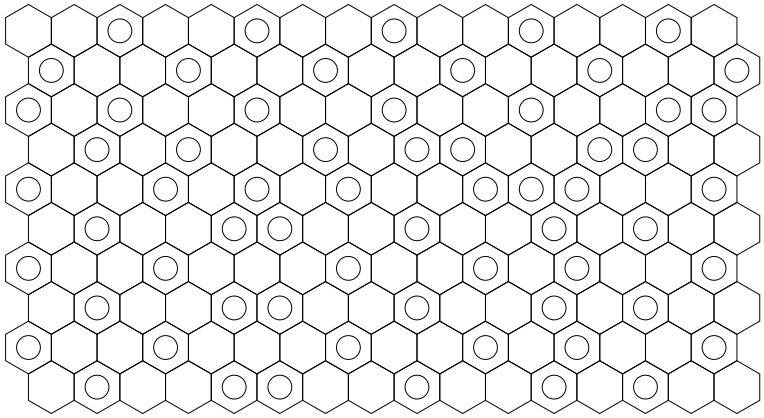

FIGURE 2 – Une configuration instantanée où des atomes de Krypton sont adsorbés sur une couche de graphite, avec remplissage 1/3 ; il s'agit de reconnaître les différents états fondamentaux qui coexistent, et les parois de domaines correspondantes...

15. **Application**. Une réalisation possible du modèle de Potts tient dans la physisorption d'atomes de Krypton sur un plan de graphite. Dans ces plans, les atomes de carbone sont organisés en une structure hexagonale, et le Krypton s'adsorbe préférentiellement au centre des anneaux hexagonaux. Ces sites d'adsorption sont représentés par les cercles sur la figure 1-a). Pour des raisons stériques, un atome de Krypton adsorbé rend énergétiquement défavorable l'adsorption d'un autre Kr sur les sites plus proches voisins. Nous considérerons un taux de remplissage 1/3 (un site sur trois en moyenne occupé), pour lequel un état fondamental possible est représenté sur la figure 1-b). Il existe donc trois positions équivalentes pour le réseau des Kr adsorbés, et on admet qu'un tel système peut être décrit par un modèle de Potts dans lequel un site correspond à un triplet de sites d'adsorption (voir la figure 1-c)), et le spin indique lequel des sites du triplet est occupé. On exclut donc de l'approche la possibilité de désorption du Krypton, qui se produit à température suffisamment élevée. Quelle est la valeur de q correspondante ? La figure 2 représente une configuration des Kr sur le plan de graphite, dans laquelle tous les états fondamentaux possibles coexistent, et occupent des domaines bien définis. Indiquer sur la figure de la dernière page de l'énoncé les frontières de ces domaines. Quel est le type de paroi le plus énergivore ?

Annexe : on rappelle le développement suivant

$$\sum_{k_1+k_2+\ldots+k_m=n} \frac{n!}{k_1!\,k_2!\,\ldots\,k_m!}\; x_1^{k_1}\,x_2^{k_2}\,\ldots\,x_m^{k_m} \;=\; (x_1+x_2+\ldots+x_m)^n$$

Références :

Pour la question 15, voir la couverture du livre *Statistical Mechanics of Phase Transitions* de J. Yeomans (Oxford University Press), inspirée de *Commensurate-incommensurate phase diagrams for overlayers from a helical Potts model*, M. Kardar and A. Berker, Phys. Rev. Lett. **48**, 1552 (1982).

II Forme des gouttes

La question 3 est indépendante des précédentes.

On s'intéresse à la forme d'une goutte posée sur un substrat dans un champ de pesanteur **g**. Pour simplifier, on supposera la goutte invariante par translation selon une direction parallèle au substrat, et perpendiculaire au plan de la figure 3 : on est alors ramené à un problème à deux dimensions, où la goutte est entièrement caractérisée par son profil $\zeta(x)$ (cf figure 3). Dans toute la suite, on se placera dans le cas où la dimension de la goutte dans la direction perpendiculaire à la feuille est de longueur unité.

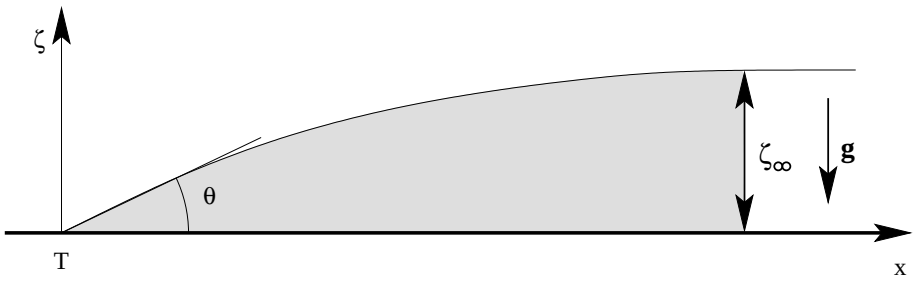

FIGURE 3 – Profil d'une goutte posée sur un substrat.

On appelle respectivement γ_{LV}, γ_{SL} et γ_{SV} les tensions d'interface entre le liquide et la vapeur, le substrat et le liquide, et le substrat et la vapeur. On rappelle l'interprétation en terme de force d'une tension d'interface γ, représentée schématiquement sur la figure 4 : la partie droite de l'interface (vue de dessus) exerce sur la partie gauche une force par unité de longueur γ.

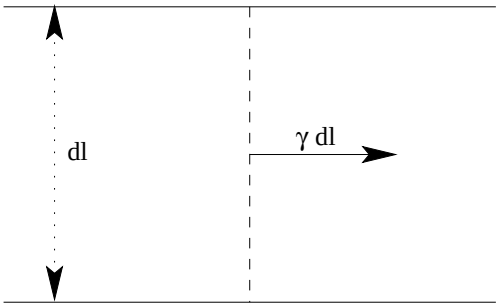

FIGURE 4 – Force due à la tension d'interface.

Pour les applications numériques, on prendra les valeurs pour l'eau : $\gamma_{LV} = 70\,\mathrm{mN\,m^{-1}}$ et une densité $\rho_L = 1000\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$.

1. **Relation de Young-Dupré**
   La ligne de contact est la ligne où se rejoignent les trois interfaces (point T sur la figure 3). En écrivant l'équilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact, donner la relation entre l'angle de contact θ (défini sur la figure 3) et les trois tensions d'interface.
2. **Forme macroscopique de la goutte**
   (a) Pour une goutte suffisamment petite, on peut négliger les forces de pesanteur. Justifier, sans calcul, la forme que prend la goutte.
   (b) Pour une goutte suffisamment volumineuse, les forces de pesanteur ont tendance à aplatir le sommet. On suppose dans cette question que la goutte atteint une hauteur constante ζ_∞ (à droite sur la figure 3).
      i. Soit P_∞ la pression dans la vapeur au sommet de la goutte. Ecrire à l'équilibre mécanique les profils des pression dans la vapeur ($P_V(\zeta)$) et dans le liquide ($P_L(\zeta)$) en fonction de la hauteur z au dessus du substrat et des densités de la vapeur (ρ_V) et du liquide (ρ_L).

ii. On suppose $\rho_V \ll \rho_L$. Quelle est la résultante horizontale des forces de pression exercées sur la portion de la goutte en gris sur la figure 3 ?

iii. Ecrire sans calcul la résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 3 (cette résultante est horizontale).

iv. En écrivant l'équilibre mécanique de la portion de la goutte en gris sur la figure 3, déterminer la hauteur maximale de la goutte, ζ_∞, en fonction de γ_{LV}, ρ_L, g et θ.

v. *Application numérique.* On renverse un verre d'eau sur une table. L'angle de contact est $\theta = 5^o$. Estimer la taille de la flaque.

(c) Donner sans calcul la taille caractéristique qui sépare les deux régimes précédents. Estimer sa valeur pour l'eau.

3. **Forme du bord de la goutte**

Après les considérations macroscopiques précédentes, on s'intéresse aux détails microscopiques au voisinage de la ligne de contact (point T sur la figure 3). On étudie une goutte très mince et très étendue, qui forme un film sur le substrat. Elle mouille partiellement le substrat, et présente avec celui-ci un angle de contact *macroscopique* θ, avec $0 < \theta \ll 1$. Le terme *macroscopique* indique que cet angle est un angle apparent, observé suffisamment loin de la ligne de contact (voir figure 5). Très près de cette ligne, les interactions avec le substrat modifient le profil, d'une façon que l'on cherche à préciser.

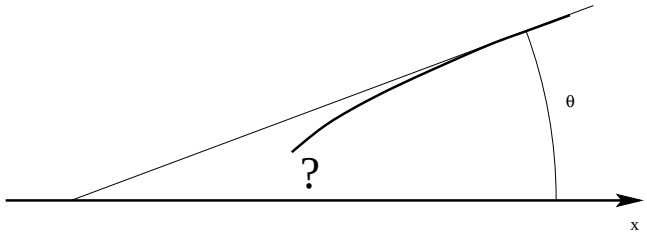

FIGURE 5 – Déformation du bord de la goutte.

On admet que l'énergie libre d'une goutte de profil $\zeta(x)$ $(0 \leq x \leq x_M)$ s'écrit :

$$f = f_0 + \int_0^{x_M} \mathrm{d}x \left[C + \frac{A}{12\pi\zeta^2} + K \left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x} \right)^2 + G(\zeta) \right] \tag{8}$$

où f_0, C, A, et K sont des constantes. On supposera $A > 0$.

(a) Interprétation des différents termes

i. $G(\zeta)\,\mathrm{d}x$ est l'énergie potentielle de pesanteur de la tranche de film comprise entre x et $x+\mathrm{d}x$. Exprimer $G(\zeta)$.

ii. Le terme C représente l'excès d'énergie d'interface du substrat couvert d'un film très épais et d'épaisseur constante par rapport au substrat sec. Exprimer C en fonction des tensions d'interface.
Le terme $A/(12\pi\zeta^2)$ est inclus pour tenir compte des interactions de Van der Waals qui deviennent non négligeables pour les films minces. On ne demande pas de le justifier.

iii. Le terme $K(\mathrm{d}\zeta/\mathrm{d}x)^2$ correspond à l'énergie liée à l'excès d'aire de l'interface liquide-vapeur entre un film quelconque et un film d'épaisseur constante. On rappelle que, pour une courbe $\zeta(x)$, la longueur d'une section infinitésimale est donnée par l'abscisse curviligne $\mathrm{d}s$ qui vérifie : $(\mathrm{d}s)^2 = (\mathrm{d}x)^2 + (\mathrm{d}\zeta)^2$. En déduire l'expression de K.

(b) Profil de la goutte à l'équilibre

i. La goutte est en équilibre avec un thermostat. On suppose le liquide incompressible et peu volatil, si bien que le volume et le nombre de particules de la goutte sont fixés. Quel est le potentiel thermodynamique adapté au problème ? Comment déterminer l'équilibre ?

ii. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\zeta(x)$ à l'équilibre. NB : pour simplifier les calculs, on admettra que l'on n'a besoin d'imposer de contrainte ni sur la conservation du volume total de la goutte, ni sur la conservation du nombre de particules.

iii. Montrer que l'équation différentielle précédente peut s'intégrer en :

$$K\left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}\right)^2 = \frac{\gamma_{\mathrm{LV}}}{2}\left(\frac{a}{\zeta}\right)^2 + G(\zeta) + D \tag{9}$$

où D est une constante d'intégration que l'on ne cherchera pas à déterminer. Donner l'expression de a.

iv. *Application numérique.* Pour l'eau sur la plupart des solides, $A \simeq 10^{-19}$ J. Estimer a.

On cherche à résoudre l'équation (9) au voisinage de la ligne de contact. On peut alors négliger $G(\zeta)$, ce que l'on fera dans toute la suite.

v. En admettant que $D = \gamma_{\mathrm{LV}}\,\theta^2/2$, déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x, a et θ. Tracer son allure.

vi. Le raisonnement précédent est valable pour $\mathrm{d}\zeta/\mathrm{d}x \ll 1$. A quelle condition sur ζ le profil trouvé à la question précédente est-il acceptable ?

vii. Estimer la hauteur à partir de laquelle le profil s'écarte d'une droite.
Application numérique. Estimer sa valeur pour $A \simeq 10^{-19}$ J et $\theta = 1^{\mathrm{o}}$.

viii. On s'intéresse enfin à la limite de mouillage total, $\theta \to 0$. En admettant que $D = 0$, résoudre l'équation (9) et déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x et a. Tracer son allure.

Référence : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, Belin, 2002.

Nom :
Prénom :

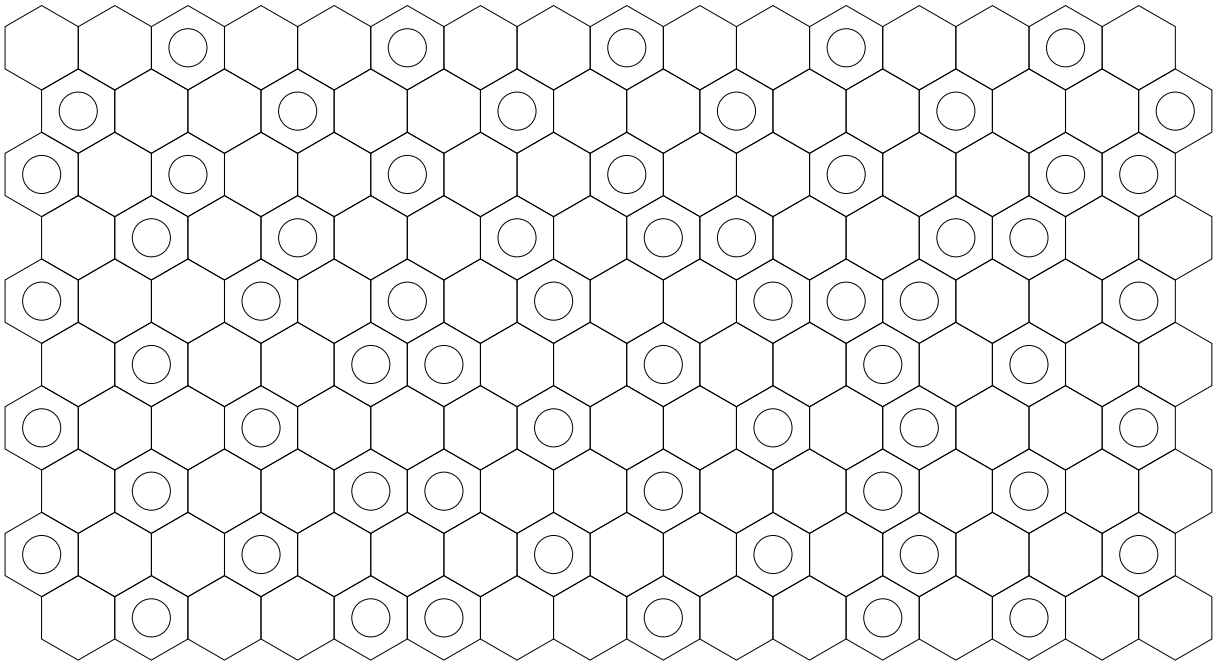

FIGURE 6 – Structure présentée dans la Fig. 2, pour répondre à la question 15 du problème I.

Feuille à rendre avec la copie.