

DEVOIR À LA MAISON - CORRECTION SUCCINCTE

I Le modèle de Potts

1. On peut associer par exemple les états $\sigma^{(1)} = +1$ à $\sigma = 1$ et $\sigma^{(1)} = -1$ à $\sigma = 2$. En utilisant les identités

$$\delta_{\sigma_i^{(1)}, \sigma_j^{(1)}} = \frac{1 + \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)}}{2}, \quad \delta_{\sigma_i^{(1)}, +1} = \frac{1 + \sigma_i^{(1)}}{2}, \quad \delta_{\sigma_i^{(1)}, -1} = \frac{1 - \sigma_i^{(1)}}{2} \quad (1)$$

il vient

$$H = - \sum_{i,j=1}^N J_{i,j} \frac{1 + \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)}}{2} - h_1 \sum_{i=1}^N \frac{1 + \sigma_i^{(1)}}{2} - h_2 \sum_{i=1}^N \frac{1 - \sigma_i^{(1)}}{2} \quad (2)$$

$$= - \sum_{i,j=1}^N \frac{J_{i,j}}{2} \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)} - \frac{h_1 - h_2}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(1)} - \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{i,j} + N \frac{h_1 + h_2}{2} \right]. \quad (3)$$

On identifie donc $J_{i,j}^{(1)} = J_{i,j}/2$ et $h^{(1)} = (h_1 - h_2)/2$, le crochet ci-dessus étant une constante indépendante des spins.

2. Le modèle est ici « de champ moyen » car tous les degrés de liberté interagissent avec tous les autres, il n'y a plus de notion d'espace sous-jacent et de distance entre sites.

Pour une configuration $\mathcal{C} = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ donnée, définissons $x_\sigma(\mathcal{C}) = (\sum_{i=1}^N \delta_{\sigma_i, \sigma})/N$ la fraction de spins dans l'état σ . Par définition, $\sum_\sigma x_\sigma = 1$. L'énergie d'une configuration s'exprime alors précisément comme $H(\mathcal{C}) = Ne(x_1(\mathcal{C}), \dots, x_q(\mathcal{C}))$, avec la fonction $e(x_1, \dots, x_q)$ définie dans l'énoncé. Par ailleurs, le nombre de configurations où $N_1 = Nx_1$ spins sont dans l'état 1, $N_2 = Nx_2$ dans l'état 2, ..., $N_q = Nx_q$ dans l'état q est le facteur multinomial

$$\mathcal{N}_{x_1, \dots, x_q}^N = \binom{N}{N_1, N_2, \dots, N_q} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_q!} = \frac{N!}{(Nx_1)! (Nx_2)! \dots (Nx_q)!}. \quad (4)$$

Dans la somme de l'énoncé les valeurs de x_σ sont donc de la forme N_σ/N avec N_σ un entier $\in [0, N]$, et obéissent à la condition $x_1 + \dots + x_q = 1$.

3. De la formule de Stirling, on obtient

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{N}_{x_1, \dots, x_q}^N = - \sum_{\sigma=1}^q x_\sigma \ln x_\sigma, \quad (5)$$

où l'on reconnaît l'expression de l'entropie de Shannon pour une variable aléatoire pouvant prendre q valeurs avec les probabilités x_1, \dots, x_q . On peut donc écrire à l'ordre exponentiel dominant

$$Z \sim \sum_{x_1, \dots, x_q} \exp \left[-N\beta \hat{f}(x_1, \dots, x_q, T) \right], \quad (6)$$

et évaluer cette somme par la méthode de Laplace quand $N \rightarrow \infty$. Dans la minimisation, les variables x_σ sont des réels entre 0 et 1, soumis à la condition $x_1 + \dots + x_q = 1$.

4. Par invariance sous les permutations des variables,

$$\langle \delta_{\sigma_i, \sigma} \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_{\sigma_i, \sigma} \right\rangle = \frac{\sum_{x_1, \dots, x_q} x_\sigma \mathcal{N}_{x_1, \dots, x_q}^N e^{-N\beta e(x_1, \dots, x_q)}}{\sum_{x_1, \dots, x_q} \mathcal{N}_{x_1, \dots, x_q}^N e^{-N\beta e(x_1, \dots, x_q)}}. \quad (7)$$

On peut alors évaluer numérateur et dénominateur par la méthode de Laplace dans la limite thermodynamique pour obtenir le résultat de l'énoncé.

5. Pour des températures très élevées, l'énergie libre \hat{f} est dominée par la contribution de l'entropie ; le minimum de \hat{f} correspond donc au maximum de l'entropie de Shannon, i.e. le point symétrique $(x_1^*, \dots, x_q^*) = (1/q, \dots, 1/q)$. On est alors dans la phase paramagnétique.
6. A température nulle, la minimisation de l'énergie libre coïncide avec celle de l'énergie. A champ nul, il faut donc maximiser $x_1^2 + \dots + x_q^2$ sous la contrainte $x_1 + \dots + x_q = 1$. Il y a q solutions équivalentes à ce problème d'optimisation, $(x_1^*, \dots, x_q^*) = (1, 0, \dots, 0)$ ou $(0, 1, \dots, 0), \dots$, ou $(0, \dots, 0, 1)$, qui décrivent des phases ferromagnétiques du système. Cela peut se voir en écrivant l'identité

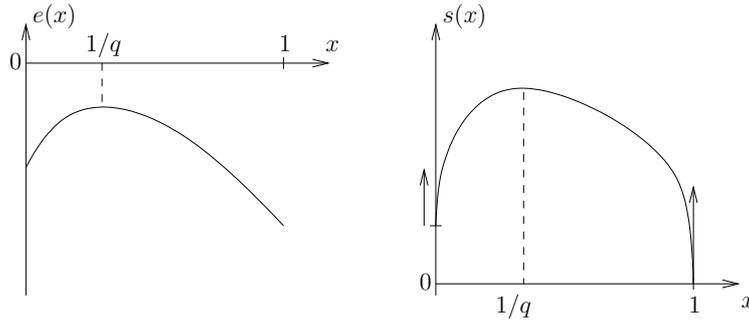
$$1 = \left(\sum_{\sigma=1}^q x_{\sigma} \right)^2 = \sum_{\sigma=1}^q x_{\sigma}^2 + \sum_{\sigma \neq \sigma'} x_{\sigma} x_{\sigma'} \quad (8)$$

Le fondamental est dégénéré q fois, ce sont les configurations microscopiques avec $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_N$.

7. On a $x_2 = \dots = x_q = \frac{1-x}{q-1}$. On trouve donc

$$e(x) = -J \frac{q}{q-1} \left(x - \frac{1}{q} \right)^2 - \frac{J}{q}, \quad \frac{s(x)}{k_B} = -x \ln(x) - (1-x) \ln(1-x) + (1-x) \ln(q-1). \quad (9)$$

8. La fonction $e(x)$ a un maximum en $x = 1/q$, et des pentes finies en 0 et 1 ; la fonction $s(x)$ a un maximum en $x = 1/q$, et des tangentes verticales en 0 et 1 :



9. Le maximum de $s(x)$ est atteint en $x_0 = 1/q$. Ce point est aussi un extremum de $e(x)$, on aura donc $\hat{f}'(x_0) = 0$ à toute température. Pour déterminer la nature de ce point, on calcule la dérivée seconde :

$$\hat{f}''(x) = -2J \frac{q}{q-1} + k_B T \frac{1}{x(1-x)}, \quad \text{d'où} \quad \hat{f}''(x_0) = \frac{q}{q-1} (-2J + k_B T q). \quad (10)$$

Donc x_0 est un minimum (resp. maximum) local de \hat{f} pour $T > T_c^{(2)}$ (resp. $T < T_c^{(2)}$), avec $k_B T_c^{(2)} = \frac{2J}{q}$.

10. A $T = T_c^{(2)}$ on a $\hat{f}'''(x_0) = -2J \left(\frac{q}{q-1} \right)^2 (q-2) < 0$ puisque $q > 2$. Donc \hat{f} passe en-dessous de sa valeur en x_0 pour $x > x_0$. Comme \hat{f} a une pente $+\infty$ en $x = 1$, il y a forcément un minimum local pour une valeur $x^* > x_0$, avec $\hat{f}(x^*) < \hat{f}(x_0)$. Comme $\hat{f}(x, T)$ est monotone en T , il y a une température $T_c^{(1)} > T_c^{(2)}$ en-dessous de laquelle x_0 n'est plus le minimum global.
11. Quand $q > 2$, l'allure de $\hat{f}(x, T)$ pour différentes températures est donnée Fig. 1

12. Les conditions fixant $T_c^{(1)}$ et $x^{(1)}$ sont $\begin{cases} \hat{f}(x^{(1)}, T_c^{(1)}) = \hat{f}(x_0, T_c^{(1)}) \\ \left. \frac{\partial \hat{f}}{\partial x} \right|_{(x^{(1)}, T_c^{(1)})} = 0 \end{cases}$, comme on peut le constater

sur la figure ci-dessous à T_d . En insérant les formes proposées par l'énoncé, on détermine $\alpha = 1$.

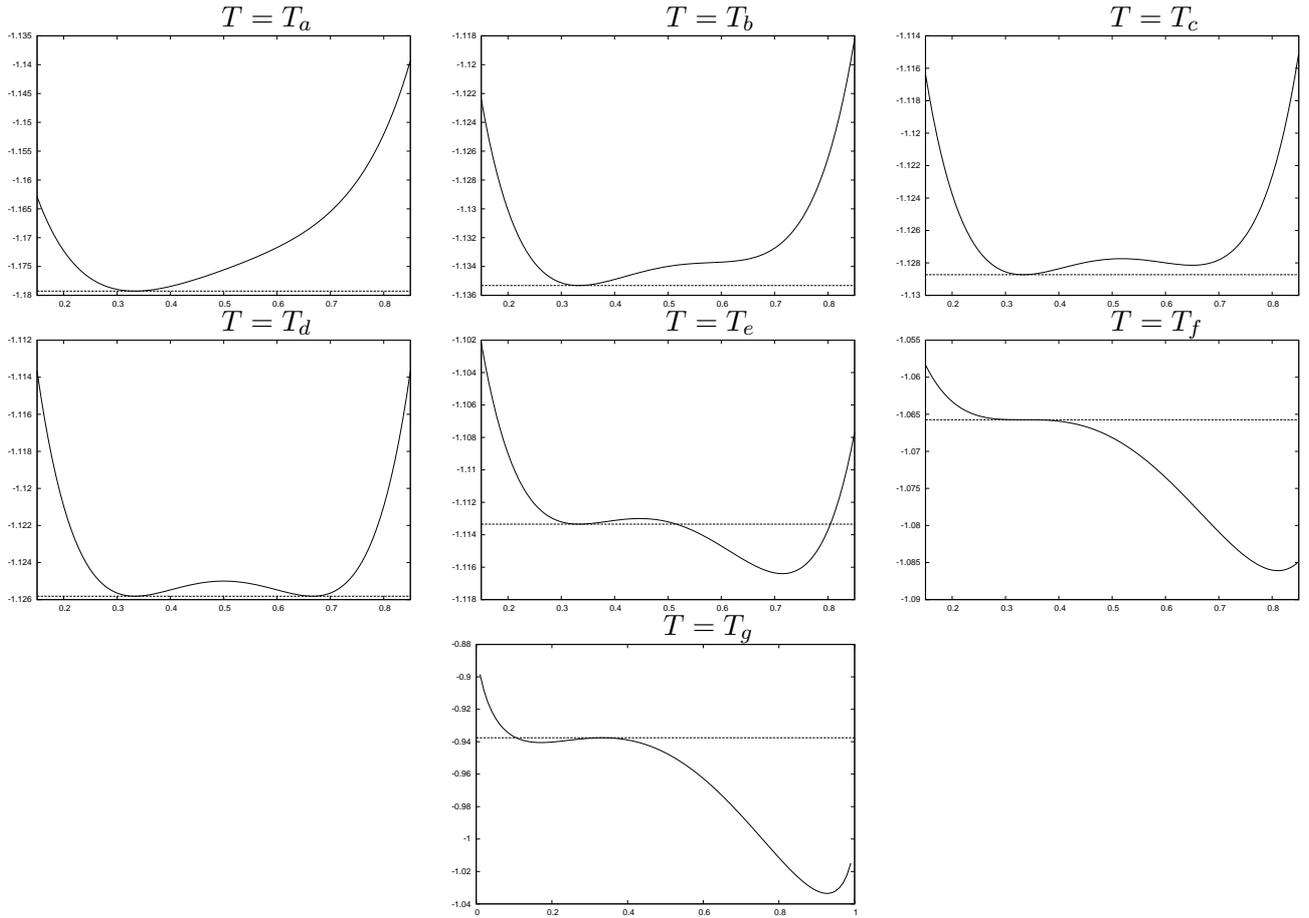
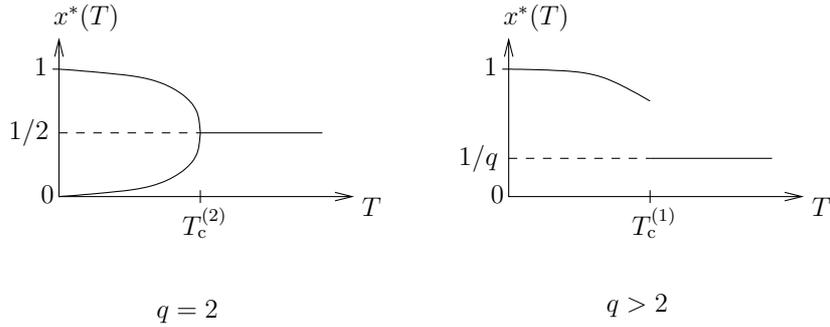


FIGURE 1 – Séquence des profils $\hat{f}(x, T)$ en fonction de x , pour $T_a > T_b > \dots > T_g$, et $T_d = T_c^{(1)}$, $T_f = T_c^{(2)}$. Le trait pointillé horizontal correspond à la valeur de $\hat{f}(x_0, T)$. On a ici $q = 3$, soit $x_0 = 1/3$.

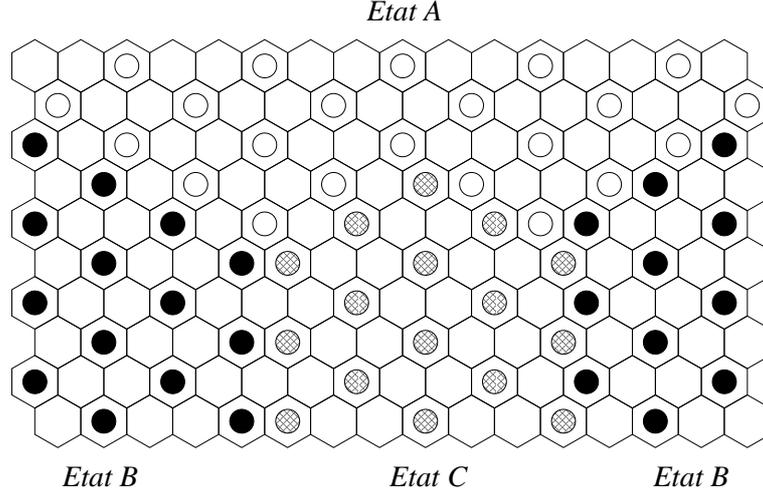
13. Pour $q = 2$ (resp. $q > 2$) la fonction $x^*(T)$ est continue (resp. discontinue) :



On peut définir $x^*(T) - 1/q$ comme paramètre d'ordre, puisqu'il est nul dans la phase paramagnétique à haute température. Pour $q = 2$ la transition est du deuxième ordre, $\beta = 1/2$ puisque $x^*(T = T_c^{(2)} - \varepsilon) - (1/2) \sim \varepsilon^{1/2}$. Pour $q > 2$ la transition est du premier ordre, le paramètre d'ordre est discontinu à la transition, on ne peut donc pas définir d'exposant critique.

14. On aurait une séparation de phase et l'apparition de domaines où une des q valeurs des spins est prédominante, séparés par des interfaces qui auront une tension de surface.

15. On a ici $q = 3$, la valeur du spin encodant la position de l'atome adsorbé sur les trois sites possibles. Pour la configuration de l'énoncé, les domaines sont représentés ci-dessous. Le coût énergétique est le plus important pour les parois AB, AC et CB de la moitié droite de la figure, ainsi qu'aux coins où des domaines de trois types différents se rencontrent.



II Forme des gouttes

1. Relation de Young-Dupré

Les trois interfaces exercent chacune une force tangente à l'interface :

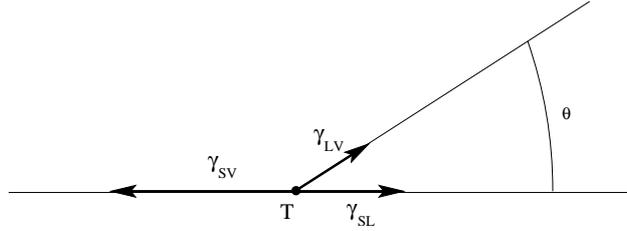


FIGURE 2 – Equilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact.

En projetant sur l'axe horizontal, on obtient $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$, soit $\boxed{\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}}$. Le liquide mouille partiellement le substrat si $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$.

2. Forme macroscopique de la goutte

- Les forces capillaires imposent une surface liquide-vapeur minimale. La goutte prend donc la forme d'une calotte sphérique, telle que l'angle de contact avec le substrat soit θ . Dans le cas 2D de l'énoncé, ce serait plutôt un cylindre de section circulaire tronqué parallèlement à son axe.
- On écrit l'équilibre hydrostatique : $P_i(z) = P_\infty + \rho_i g(\zeta_\infty - z)$, avec $i = V$ ou L .
 - Pour $\rho_V \ll \rho_L$, on peut considérer $P_V = P_\infty$. La vapeur exerce une force de pression localement normale à l'interface liquide-vapeur. La résultante horizontale ne dépend que de la projection de l'interface sur la verticale. Elle vaut donc $P_\infty \zeta_\infty \hat{\mathbf{x}}$. Le liquide à droite de la portion grisée exerce une force dans la direction opposée :

$$- \int_0^{\zeta_\infty} [P_\infty + \rho_L g(\zeta_\infty - z)] dz = - [P_\infty \zeta_\infty + \rho_L g \zeta_\infty^2 / 2] \hat{\mathbf{x}}.$$

La résultante horizontale des forces de pression vaut donc $-\rho_L g \zeta_\infty^2 / 2 \hat{\mathbf{x}}$.

- La résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 3 s'écrit $(\gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \hat{\mathbf{x}}$. D'après la question 1, cette force (par unité de longueur transverse) s'écrit également $\gamma_{LV}(1 - \cos \theta) \hat{\mathbf{x}}$.

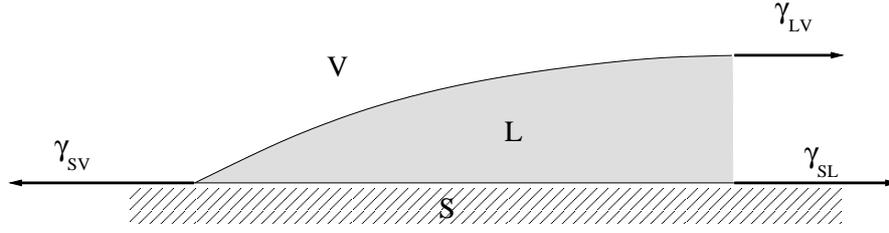


FIGURE 3 – Bilan des forces capillaires s'exerçant sur le volume grisé.

iv. La somme des forces étant nulle à l'équilibre, on obtient

$$\zeta_{\infty} = \sqrt{\frac{2\gamma_{LV}(1 - \cos \theta)}{\rho_L g}}. \quad (11)$$

Pour $\theta \ll 1$, cette relation devient

$$\zeta_{\infty} \simeq \theta l_c \quad \text{avec} \quad l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho_L g}} \quad \text{la longueur capillaire.} \quad (12)$$

v. *Application numérique.* $\theta = 5\pi/180$, qui est voisin de 10^{-1} . $\zeta_{\infty} = 230 \mu\text{m}$. Pour un volume $V = 10 \text{ cL} = 10^{-4} \text{ m}^3$, cela correspond à une surface de la flaque de $0,43 \text{ m}^2$, soit un rayon de $R = 0,37 \text{ m}$ pour une flaque circulaire ($\pi R^2 \zeta_{\infty} \simeq V$).

(c) Les forces de pesanteur dominant les forces capillaires pour des tailles plus grandes que l_c . Pour l'eau, $l_c = 2,7 \text{ mm}$.

3. Forme du bord de la goutte

(a) Interprétation des différents termes

i. $G(\zeta) = \int_0^{\zeta} \rho_L g z \, dz = \rho_L g \zeta^2 / 2$.

ii. $C = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$.

iii. $ds = \sqrt{(dx)^2 + (d\zeta)^2} \simeq dx \left[1 + \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2 \right]$. Pour un film d'épaisseur constante, $ds = dx$.

L'excès de surface vaut donc $\int_0^{x^M} dx \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2$, d'où $K = \gamma_{LV}/2$.

(b) Profil de la goutte à l'équilibre

i. A T_0 , V et N fixés, le potentiel thermodynamique adapté au problème est $U - T_0 S$. A l'équilibre, on a donc $T = T_0$, et il faut minimiser l'énergie libre $F = U - TS$ par rapport au profil $\zeta(x)$: F est une fonctionnelle.

ii. *Remarque* : pour un liquide incompressible, la contrainte sur la conservation du volume total de la goutte et sur la conservation du nombre de particules sont équivalentes. En toute rigueur, il faudrait introduire un multiplicateur de Lagrange pour prendre en compte la conservation du volume dans la minimisation. On peut montrer que ce multiplicateur correspond à la surpression du liquide par rapport à la vapeur au sommet de la goutte ; il s'annule pour les gouttes suffisamment volumineuses, pour lesquelles le sommet est aplati et la surpression nulle.

Par les techniques usuelles de calcul variationnel, on obtient l'équation d'Euler-Lagrange associée :

$$2K \frac{d^2 \zeta}{dx^2} = \rho_L g \zeta - \frac{A}{6\pi \zeta^3}. \quad (13)$$

iii. On multiplie par $d\zeta/dx$ et on intègre, ce qui donne

$$K \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma_{LV}}{2} \left(\frac{a}{\zeta} \right)^2 + G(\zeta) + D, \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{A}{6\pi\gamma_{LV}}} \quad (14)$$

Remarque : l'équation (14) traduit l'équilibre des forces s'exerçant sur une portion de la goutte, comme au 2(b)iv, mais cette fois pour une portion dont la partie droite de l'interface liquide-vapeur est inclinée, avec la pente $d\zeta/dx$. C'est comme cela qu'on peut déterminer D . Si on se place à une hauteur suffisamment grande (mais pas trop!) pour que l'on puisse négliger les deux premiers termes du membre de droite de l'équation (14), la pente vaut $\tan \theta \simeq \theta$, d'où $D = \gamma_{LV}\theta^2/2$ comme indiqué à la question 3(b)v. Pour cela, il faut que

$$\gamma_{LV}\theta^2 \gg \rho_L g \zeta^2 \quad \text{et} \quad \theta^2 \gg (a/\zeta)^2.$$

Il faut donc que ζ soit grand devant a , mais pas trop : $a/\theta \ll \zeta \ll \theta l_c$; cela est possible si $\theta \gg \sqrt{a/l_c}$.

iv. *Application numérique.* On trouve $a \simeq 0,3 \text{ nm}$. a est une échelle microscopique, ce qui rend la condition précédente réalisable, même pour θ petit : $\sqrt{a/l_c} \simeq 6 \cdot 10^{-6}$ degrés.

v. On doit résoudre

$$\left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{a^2}{\zeta^2} + \theta^2 \quad \Rightarrow \quad x = \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{\sqrt{a^2\zeta'^{-2} + \theta^2}} = \frac{a}{\theta^2} \int_0^{\zeta\theta/a} \frac{t dt}{\sqrt{1+t^2}}$$

L'intégration conduit à un profil hyperbolique :

$$\zeta^2 = \theta^2 x \left(x + \frac{2a}{\theta^2} \right) \quad \text{ou encore} \quad \zeta = \frac{a}{\theta} \sqrt{\left(1 + \frac{x\theta^2}{a} \right)^2 - 1}.$$

Pour $x \rightarrow 0$, on a $\zeta \sim \sqrt{2ax}$.

vi. Loin de la ligne de contact, la pente $d\zeta/dx$ vaut $\tan \theta \ll 1$. Mais le profil s'incurve près de la ligne de contact et la pente augmente (il s'agit-là de l'effet répulsif des interactions de van der Waals qui ont tendance à épaissir les profils). Près de la ligne de contact, on a :

$$\frac{d\zeta}{dx} \simeq \frac{a}{\zeta}, \quad \text{ce qui donne la condition de validité} \quad \zeta \gg a.$$

vii. Le profil s'écarte d'une droite quand le terme $2a/\theta^2$ devient comparable à x , soit $\zeta \simeq a/\theta$. *Application numérique.* On trouve 17 nm. Même si a est microscopique, pour des angles suffisamment petits, la déviation se produit à des hauteurs qui pourraient être observées expérimentalement.

viii. L'intégration conduit à un profil parabolique $\zeta = \sqrt{2ax}$. Ce profil n'est valable que tant qu'on peut négliger les forces de pesanteur : il s'aplatit ensuite.