

CORRECTION DE L'EXAMEN

I Fluctuations de travail et gaz de Jepsen

1. Loi de collision

- (a) La collision est élastique. La quantité de mouvement et l'énergie cinétique sont conservées, d'où $v_1 + v_2 = v'_1 + v'_2$ et $v_1^2 + v_2^2 = v'^2_1 + v'^2_2$. On note que $2v^2_1 + 2v^2_2 = (v_1 - v_2)^2 + (v_1 + v_2)^2$, ce qui revient à écrire l'énergie cinétique d'une paire comme la somme de l'énergie barycentrique (terme en $v_1 + v_2$) et de l'énergie de la particule "réduite" (terme en $v_1 - v_2$). On déduit des grandeurs conservées que $(v_1 - v_2)^2 = (v'_1 - v'_2)^2$, qui admet deux solutions : $v_1 - v_2 = v'_1 - v'_2$ et $v_1 - v_2 = v'_2 - v'_1$. Compte-tenu de $v_1 + v_2 = v'_1 + v'_2$, on en déduit le couple de solution $v'_1 = v_1$, $v'_2 = v_2$ (solution non physique), et $v'_1 = v_2$, $v'_2 = v_1$. On peut aussi procéder graphiquement en considérant l'intersection du cercle d'équation $v'^2_1 + v'^2_2 = v^2_1 + v^2_2$, avec la droite $v'_1 + v'_2 = v_1 + v_2$, cf Figure 1.

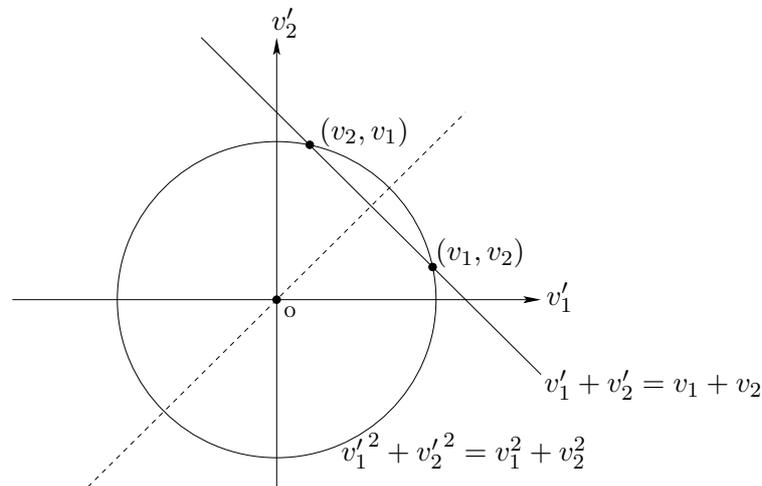


FIG. 1 – Résolution graphique de la loi de collision élastique. La droite $v'_1 + v'_2 = v_1 + v_2$ intersecte le cercle de rayon $(v^2_1 + v^2_2)^{1/2}$ en deux points symétriques par rapport à la première bissectrice (en pointillés).

- (b) Dans le référentiel du piston, le rebond élastique a pour effet de changer le signe de la vitesse de la particule : $v' - V = -(v - V)$, d'où $v' = 2V - v$.
- (c) La variation d'énergie cinétique s'écrit $\frac{1}{2}mv'^2 - \frac{1}{2}mv^2 = 2mV(V - v)$.

2. Expression du travail.

- (a) Une particule de vitesse v ayant subi une collision avec le piston doit effectuer un aller-retour d'une distance $2L$ avant la collision suivante, d'où un temps nécessaire $2L/v$. Nous travaillons ici à temps t fixé, dans la limite $L \rightarrow \infty$, ce qui permet de négliger les recollisions avec le piston. C'est aussi la raison pour laquelle la distribution de vitesse n'est pas affectée par le piston ; en particulier, le système ne se "refroidit" pas (alors que sa température diminuerait, lorsque $V > 0$, si l'on fixe L et que l'on attend assez longtemps). La limite des temps longs ne commute pas ici avec la limite thermodynamique.
- (b) Chacune des N particules présentes initialement dans l'intervalle $[-L, 0]$ sera rentrée en collision avec le piston après un temps t , à la condition que $x_j + v_j t > Vt$, où x_j désigne la position initiale

et v_j la vitesse. Ainsi, la variation d'énergie cinétique du gaz s'écrit

$$W = \sum_{j=1}^N \Delta W_j = \sum_{j=1}^N 2mV(V - v_j) \theta(x_j + v_j t - Vt). \quad (1)$$

Ce travail est de signe opposé à la vitesse V du piston : le gaz cède de l'énergie lorsque $V > 0$. En effet, il est nécessaire (mais non suffisant) d'avoir $v_j > V$ pour que la collision particule-piston ait lieu. On peut lire cette condition dans la contrainte en θ , en se rappelant que $x_j < 0$.

3. Relation de Jarzynski.

- (a) La pression exercée sur le piston s'écrit $P = NkT/\mathcal{L}$, où \mathcal{L} désigne le "volume" du système (la longueur dans le cas présent, qui varie de L à $L + Vt$). La variation d'énergie libre s'ensuit par intégration :

$$\Delta F = - \int_L^{L+Vt} \frac{Nk_B T}{\mathcal{L}} d\mathcal{L} = -Nk_B T \log \left(1 + \frac{Vt}{L} \right). \quad (2)$$

Dans la limite thermodynamique, on a donc

$$\boxed{e^{-\beta \Delta F} = e^{nVt}} \quad \text{soit} \quad \alpha = 1. \quad (3)$$

- (b) On a

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \left\langle \prod_{j=1}^N e^{-\beta \Delta W_j} \right\rangle = \langle e^{-\beta \Delta W_1} \rangle^N \quad (4)$$

puisque les particules sont indépendantes. Dans cette dernière quantité, la valeur moyenne porte sur la vitesse v de la particule avec le poids $\phi(v)$ et sur sa position initiale avec une mesure uniforme dans $[-L, 0]$:

$$\langle e^{-\beta \Delta W_1} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(v) dv \int_{-L}^0 \frac{dx}{L} e^{2\beta mV(v-V) \theta(x+vt-Vt)}. \quad (5)$$

Trois cas de figure se présentent : pour $v < V$, la particule considérée ne rattrape jamais le piston, et le terme en θ est toujours nul. Pour $V < v < V + Lt$, la contribution en θ s'annule pour $x < (V - v)t$, et vaut 1 dans le cas contraire. Enfin, pour $v > V + Lt$, le terme en θ est égal à 1 pour tous les x . Il s'ensuit que, recollisions négligées

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta \Delta W_1} \rangle &= \int_{-\infty}^V \phi(v) dv + \int_V^{V+Lt} \left\{ \left(1 - \frac{(v-V)t}{L} \right) + \frac{(v-V)t}{L} e^{2\beta mV(v-V)} \right\} \phi(v) dv \\ &+ \int_{L+Vt}^{\infty} e^{2\beta mV(v-V)} \phi(v) dv. \end{aligned} \quad (6)$$

Dans la limite des grands L , cette quantité tend vers 1 : seule une fraction négligeable des particules peut rentrer en collision avec le piston en un temps donné. Pour L fini, cette limite admet deux types de corrections : l'une en $1/L$, qui va donner une contribution finie dans (4) dans la limite thermodynamique, et l'autre qui provient du dernier terme de la somme ($\int_{L+Vt}^{\infty} \dots$). A quelques préfacteurs près, cette dernière contribution varie pour les grands L comme $\exp(-L^2)/L$, et n'est donc pas pertinente dans la limite thermodynamique. Nous obtenons finalement, avec $\int \phi = 1$:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &\simeq \left[\int_{-\infty}^V \phi(v) dv + \int_V^{\infty} \left\{ \left(1 - \frac{(v-V)t}{L} \right) + \frac{(v-V)t}{L} e^{2\beta mV(v-V)} \right\} \phi(v) dv \right]^N \\ &\simeq \left\{ 1 + \int_V^{\infty} \frac{(v-V)t}{L} \left[e^{2\beta mV(v-V)} - 1 \right] \phi(v) dv \right\}^N. \end{aligned} \quad (7)$$

(c) On a

$$\begin{aligned}
\int_V^\infty (v-V) \left[e^{2\beta m V(v-V)} - 1 \right] \phi(v) dv &= \int_V^\infty (v-V)\phi(v-2V) dv - \int_V^\infty (v-V)\phi(v) dv \\
&= \int_{-V}^\infty (s+V)\phi(s) ds - \int_V^\infty (s-V)\phi(s) ds \\
&= \underbrace{\int_{-V}^V s\phi(s) ds}_{=0} + V \left[\int_V^\infty \phi(s) ds + \int_{-V}^\infty \phi(s) ds \right] \\
&= V.
\end{aligned}$$

On a donc montré que $\gamma = 1$.

(d) D'après la question précédente,

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \simeq \left(1 + \frac{Vt}{L} \right)^N, \quad (8)$$

ce qui signifie que la relation de Jarzynski est vérifiée :

$$\boxed{\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}}. \quad (9)$$

Dans la limite thermodynamique *a fortiori*, il en va de même :

$$\langle e^{-\beta W} \rangle \rightarrow e^{nVt} \quad ; \quad e^{-\beta \Delta F} \rightarrow e^{nVt}. \quad (10)$$

4. Relation de Crooks

(a) Par définition, et en invoquant le même type d'arguments que ci-dessus,

$$\begin{aligned}
P_V(W) &= \left\langle \delta \left(W - \sum_{j=1}^N \Delta W_j \right) \right\rangle \\
&= \int_{-\infty}^\infty \frac{dk}{2\pi} e^{ikW} \langle e^{-ik\Delta W_1} \rangle^N \\
&\simeq \int_{-\infty}^\infty \frac{dk}{2\pi} e^{ikW} \left\{ 1 + \frac{t}{L} \int_V^\infty (v-V) \left[e^{2ikmV(v-V)} - 1 \right] \phi(v) dv \right\}^N.
\end{aligned}$$

Ainsi, dans la limite thermodynamique, on a $P_V(W) = \int_{-\infty}^\infty \frac{dk}{2\pi} \exp[ikW + ntC(k, V)]$ avec

$$C(k, V) = \int_V^\infty (v-V) \left[e^{2ikmV(v-V)} - 1 \right] \phi(v) dv. \quad (11)$$

(b) On peut montrer la relation de symétrie sans calculer explicitement la fonction C :

$$\begin{aligned}
C(-k - \beta i, -V) &= \int_{-V}^\infty (v+V) \left[e^{2ikmV(v+V)} e^{2\beta m(-V)(v+V)} - 1 \right] \phi(v) dv \\
&= \int_{-V}^\infty (v+V) e^{2ikmV(v+V)} \underbrace{\phi(v+2V)}_{\equiv s} dv - \int_{-V}^\infty (v+V)\phi(v) dv \\
&= \int_V^\infty (v-V) e^{2ikmV(s-V)} \phi(s) ds - \int_V^\infty v\phi(v) dv - V \underbrace{\int_{-V}^\infty \phi(v) dv}_{=1 - \int_V^\infty \phi}
\end{aligned}$$

En définitive,

$$\boxed{C(k, V) - C(-k - \beta i, -V) = V}. \quad (12)$$

(c) La propriété précédente est la signature de la symétrie de Crooks :

$$\begin{aligned}
P_{-V}(-W) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikW+ntC(k,-V)} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikW+nt[C(-k-\beta i,V)-V]}, \text{ puis on pose } k' = -k - \beta i \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk'}{2\pi} e^{ik'W-\beta W+ntC(k',V)-ntV}
\end{aligned}$$

d'où

$$\boxed{P_V(W) e^{-\beta W} = e^{-\beta \Delta F} P_{-V}(-W)}. \quad (13)$$

(d) Calculons

$$\begin{aligned}
G(q) &= \langle e^{-iqW} \rangle \\
&= \int dW e^{-iqW} P(W) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} e^{tC(k,W)} \frac{dk}{2\pi} \int dW e^{-i(q-k)W} \\
&= e^{tC(q,V)}.
\end{aligned}$$

On remarque par ailleurs que

$$G(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} \langle W^n \rangle, \quad (14)$$

si bien que le développement de Taylor de e^{tC} en puissances de q donne directement les moments du travail reçu. On appelle G la fonction génératrice des moments (par ailleurs, on peut développer directement $C(q, V)$ en puissances de q ; on obtient alors les *cumulants* de la distribution de $W \dots$). Ainsi, en se limitant au premier ordre en q , nous avons

$$1 - iq \langle W \rangle = 1 + 2iqntmV \int_V^{\infty} (v - V)^2 \phi(v) dv + \mathcal{O}(q^2). \quad (15)$$

L'intégrale se calcule en développant $(v - V)^2$ et en utilisant

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_X^{\infty} e^{-\alpha t^2} dt = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} X), \quad (16)$$

qui donne, en dérivant par rapport à α avant de prendre $\alpha = 1$:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_X^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(X) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} X e^{-X^2}. \quad (17)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}
-\langle W \rangle &= 2mVnt \frac{2k_B T}{m} \int_{\tilde{V}}^{\infty} (t^2 - 2t\tilde{V} + \tilde{V}^2) \frac{e^{-t^2}}{\sqrt{\pi}} dt \quad \text{où } \tilde{V} = V \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \\
&= 2Vnt k_B T \left(\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(\tilde{V}) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \tilde{V} e^{-\tilde{V}^2} - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \tilde{V} \int_{\tilde{V}}^{\infty} t e^{-t^2} dt + \tilde{V}^2 \operatorname{erfc}(\tilde{V}) \right),
\end{aligned}$$

soit finalement

$$\boxed{\langle W \rangle = -Vnt k_B T \left[(1 + 2\tilde{V}^2) \operatorname{erfc}(\tilde{V}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tilde{V} e^{-\tilde{V}^2} \right]}. \quad (18)$$

On peut vérifier qu'on a bien $\langle W \rangle < 0$ pour $V > 0$. La croissance temporelle est linéaire, comme on pouvait s'y attendre. Il est par ailleurs intéressant de vérifier que le second principe est bien respecté :

$$\langle W \rangle - \Delta F = \langle W \rangle + k_B T n V t \geq 0, \quad (19)$$

et que le rapport $\langle W \rangle / \Delta F$ tend vers 1 lorsque $V \rightarrow 0$. Enfin, $-\langle W \rangle / t$, vu comme fonction de V , présente un maximum pour $\tilde{V} \simeq 0.371$ (voir la figure 2). L'existence d'un maximum n'est pas très surprenante dans la mesure où $\langle W \rangle$ s'annule à la fois pour $V = 0$ (car les collisions sont élastiques), et pour $V \rightarrow \infty$ (car les collisions deviennent alors trop peu nombreuses et trop inefficaces, le piston se déplaçant trop rapidement). On notera la dissymétrie marquée entre les cas $V > 0$ et $V < 0$.

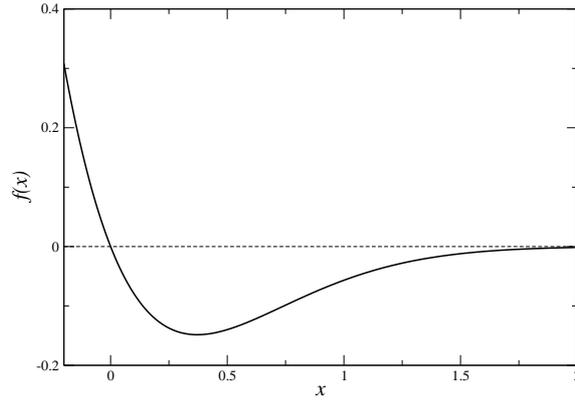


FIG. 2 – Tracé de $f(x) = x[(1 + 2x^2) \operatorname{erfc}(x) - 2xe^{-x^2}] / \sqrt{\pi}$

- (e) On trouve une distribution gaussienne dans la limite des temps longs, qui correspond à un grand nombre d'impacts particule-piston. Il en va de même dans la limite quasi-statique où $\tilde{V} \ll 1$. On peut vérifier que lorsque $P(W)$ est gaussienne, alors le travail moyen est relié à l'écart-type σ par

$$\langle W \rangle = \Delta F + \frac{1}{2} \beta \sigma^2, \quad (20)$$

relation imposée par l'égalité de Jarzynski.

5. Même lorsque V est très élevée, la queue de la distribution ϕ assure que des collisions se produiront. Ces événements sont rares, mais ils contribuent à la valeur moyenne de $e^{-\beta W}$, de sorte que la relation de Jarzynski reste parfaitement valable. On voit ici que $\langle e^{-\beta W} \rangle$ est dominée par des événements très atypiques (des W très négatifs et très rares).

II La température critique du modèle d'Ising bidimensionnel

1. La constante de couplage est positive lorsque les interactions sont ferromagnétiques : l'énergie d'un lien est alors minimisée pour des spins parallèles.
2. Chaque nœud du réseau est relié à quatre plus proches voisins, et on a donc $4N/2 = 2N$ paires de plus proches voisins. C'est le nombre de termes dans la somme $H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$.
3. On a

$$e^{\beta J \sigma_i \sigma_j} = c(1 + t \sigma_i \sigma_j) \quad \text{avec} \quad \boxed{c = \cosh(\beta J) \quad \text{et} \quad t = \tanh(\beta J)}. \quad (21)$$

4. On insère la relation précédente dans la définition de la fonction de partition :

$$\begin{aligned}
Z_N(\beta) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1, \dots, \sigma_N=\pm 1} e^{(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j)} \\
&= \sum_{\sigma_1=\pm 1, \dots, \sigma_N=\pm 1} \prod_{\langle ij \rangle} c(1 + t\sigma_i \sigma_j) \\
&= c^{2N} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + t\sigma_i \sigma_j). \tag{22}
\end{aligned}$$

Nous avons $2N$ paires de plus proches voisins, et le développement du produit comporte ainsi 2^{2N} termes : pour chaque $\langle ij \rangle$ on doit choisir entre le facteur 1 et le facteur $t\sigma_i \sigma_j$.

5. Pour un diagramme donné, notons $x_i \in \{0, 1, \dots, 4\}$ le nombre de liens présents autour du spin i . La somme sur les configurations devient alors $\prod_i \sum_{\sigma_i} \sigma_i^{x_i}$, et s'annule dès qu'un seul des x_i est impair. Pour contribuer dans la somme (22), un diagramme donné ne doit donc pas avoir de lien "pendant", chaque nœud doit apparaître dans 0, 2 ou 4 liens. Une contribution comme $\sigma_1 \sigma_2$ donne dans (22) une contribution nulle, ce qui n'est pas le cas d'un terme comme $\sigma_i^2 \sigma_j^2 \sigma_k^2 \sigma_l^2$. Les diagrammes doivent donc se résumer aux unions de chemins fermés.

6. **Développement de haute température.** On ordonne le développement de (22) en puissances de t

$$Z_N(\beta) = (2c^2)^N \sum_{n=0}^{\infty} a_{N,n} t^n = (2c^2)^N A_N(t), \tag{23}$$

Ce développement suppose *a priori* t petit, c'est-à-dire $\beta J = J/(k_B T)$ petit. C'est donc un développement de haute température.

7. A l'ordre t^0 , un seul diagramme contribue, celui dans lequel aucun lien du réseau n'a été retenu [on ne garde que les 1 dans le développement de $\prod (1 + t\sigma_i \sigma_j)$]. On obtient donc

$$Z_N(\beta) = c^{2N} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} 1 + \mathcal{O}(t) = 2^N c^{2N} + \mathcal{O}(t), \tag{24}$$

ce qui signifie $a_{N,0} = 1$. Les termes en t , t^2 et t^3 correspondent à des chemins à un, deux, et trois liens respectivement, qui ne peuvent donc pas être fermés, d'où $a_{N,1} = a_{N,2} = a_{N,3} = 0$. Le terme en t^4 correspond à des plaquettes carrées de côté 1 ; on dénombre autant de plaquettes que de nœuds dans le réseau, soit

$$Z_N(\beta) = c^{2N} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \{1 + Nt^4\} + \mathcal{O}(t^5) = (2c^2)^N (1 + Nt^4) + \mathcal{O}(t^5). \tag{25}$$

Enfin, les chemins à cinq liens sont non pertinents car ils présentent nécessairement un lien pendant, tandis que les chemins à 6 liens sont associés à des rectangle de taille 2×1 (en unité du pas du réseau, voir la figure 3). De nouveau, on peut disposer autant de rectangles "debout" (type 1×2) qu'il y a de nœuds dans le réseau, soit N , et également N rectangles "couchés" (type 1×2). Cela signifie $a_{N,6} = 2N$. En définitive,

$$\boxed{Z_N(\beta) = (2c^2)^N (1 + Nt^4 + 2Nt^6) + \mathcal{O}(t^8)}. \tag{26}$$

Le terme en t^8 est plus compliqué, plusieurs types de diagrammes y contribuent : deux carrés non adjacents de côté 1 ou un carré de côté 2 ou un rectangle de longueur 1×3 ou encore un chemin en forme de L de périmètre 8. Le dénombrement de ces différentes configurations donne respectivement des poids $N(N-5)/2$, N , $2N$ et $4N$. Tout compte fait, en sommant ces différents poids, on trouve $a_{N,8} = N(N+9)/2$.

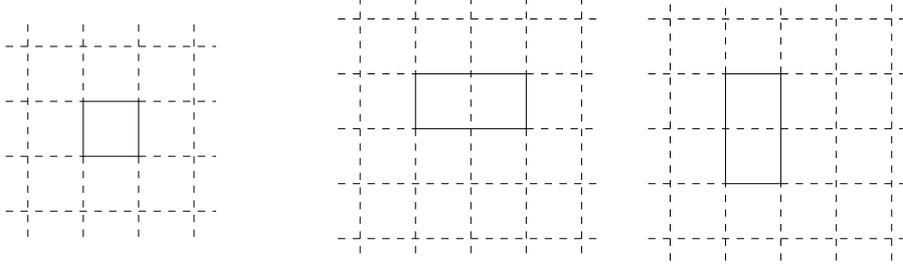


FIG. 3 – Diagrammes contribuant aux ordres t^4 et t^6 .

8. Le coefficient $a_{N,n}$ est obtenu en dénombrant les boucles fermées de n liens que l'on peut inscrire dans le réseau, boucles dans lesquelles chaque nœud apparaît un nombre pair de fois (c'est-à-dire 0, 2 ou 4).

Remarque. La présence de termes en N^2 comme $a_{N,8}$ dans le développement de haute température pourrait inquiéter, puisqu'ils pourraient rendre l'énergie libre non extensive. On peut toutefois vérifier qu'ils ne posent pas problème, c'est-à-dire que $(\log Z)/N$ se met sous la forme d'un développement qui ne fait intervenir que des puissances de t . L'énergie libre est donc bien extensive ; plus généralement, c'est le *linked-cluster theorem* qui assure cette propriété.

9. **Développement de basse température.** Le régime des couplages faibles correspond à $\beta J \ll 1$. L'ordre de grandeur qui discrimine les hautes et les basses températures est J/k_B .
10. Le Hamiltonien est minimal lorsque tous les spins sont alignés (état ferromagnétique). Il y a ainsi 2 configurations, d'énergie $E_0 = -2NJ$.
11. Le premier niveau excité s'obtient en retournant un spin à partir de l'un des deux états fondamentaux. Ce retournement peut être opéré pour un quelconque des N spins, et brise 4 liens ferromagnétiques, dont l'énergie passe de $-J$ à J . Ainsi, $E_1 = E_0 + 8J$, avec une dégénérescence de N par état fondamental de départ, soit $2N$ au total.
12. Le niveau suivant correspond au retournement de 2 spins adjacents à partir "du fondamental", ce qui brise 6 liens. On obtient une dégénérescence de $2N$ par état fondamental de départ, soit $4N$, et une énergie $E_2 = E_0 + 12J$.

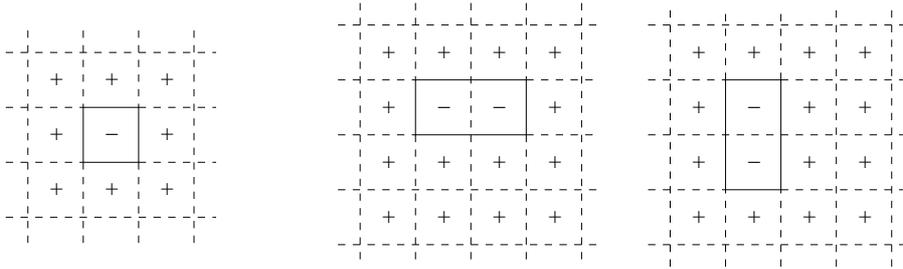


FIG. 4 – Représentation graphique du développement de basse température. Les +/- montrent une configuration sur le réseau initial ; les lignes continues (resp. pointillées) du réseau dual sont perpendiculaires aux interactions brisées (resp. satisfaites).

13. En regroupant les différents termes, on obtient

$$Z_N(\beta) = 2e^{2N\beta J} \left\{ 1 + N \left(e^{-2\beta J} \right)^4 + 2N \left(e^{-2\beta J} \right)^6 + o \left(\left(e^{-2\beta J} \right)^6 \right) \right\}, \quad (27)$$

et l'on remarque que $a_{N,n} = b_{N,n}$ pour $n \leq 6$.

14. On peut écrire $Z_N(\beta)$ comme une somme sur toutes les excitations à 1, 2... spins. L'énergie de chaque excitation s'écrit $E_0 + 2J\ell$ où ℓ est le nombre de liens brisés par rapport au fondamental. Il s'agit donc

aussi du périmètre du chemin fermé du réseau dual, entourant les spins retournés. Ce réseau dual étant lui même carré, on a

$$Z_N = 2e^{2N\beta J} \sum_{\ell=0}^{\infty} c_{N,\ell} e^{-2\beta J \ell} \quad (28)$$

où le premier facteur 2 du membre de droite représente la dégénérescence de l'état fondamental, et $c_{N,\ell}$ est de nouveau le nombre de chemins fermés de périmètre ℓ sur un réseau carré de taille N . Cela signifie que $c_{N,\ell} = a_{N,\ell}$, et on se ramène ainsi au développement basse température traité précédemment, avec la variable $t = e^{-2\beta J}$:

$$Z_N(\beta) = 2 e^{2N\beta J} \sum_{n=0}^{\infty} a_{N,n} (e^{-2\beta J})^n = 2 e^{2N\beta J} A_N(e^{-2\beta J}). \quad (29)$$

On peut aussi voir cette correspondance en notant qu'une configuration du réseau original peut se décrire de manière équivalente en termes des $\sigma_1, \dots, \sigma_N$, ou en termes des frontières entre les domaines de spins + et ceux de spins -.

15. L'énergie libre par spin dans la limite thermodynamique s'écrit

$$-\beta f = \log(2c^2) + g(\tanh(\beta J)) = 2\beta J + g(e^{-2\beta J}), \quad (30)$$

avec $c = \cosh(\beta J)$. Cette relation porte le nom de dualité de Kramers-Wannier.

16. Si $f(\beta)$ est singulière à β fini, c'est la fonction g qu'il faut incriminer. Si l'on admet que le point de singularité est unique, on doit avoir

$$e^{-2\beta J} = \tanh(\beta J) = \frac{1 - e^{-2\beta J}}{1 + e^{-2\beta J}}, \quad (31)$$

soit aussi $X^2 + 2X - 1 = 0$, en ayant posé $X = e^{-2\beta J}$. La racine positive du trinôme est $\sqrt{2} - 1$, d'où

$$\boxed{\beta_c J = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2})}. \quad (32)$$

17. Le champ moyen néglige des fluctuations qui ont pour effet de détruire l'ordre; il surestime donc le domaine de température où la phase ferromagnétique existe. Autrement dit, on doit avoir, avec des notations transparentes, $T_c^{cm} > T_c$, soit $\beta_c^{cm}/\beta_c < 1$. Le résultat exact obtenu ici donne $T_c \simeq 2.27J$, à comparer à la prédiction du champ moyen $\beta_c^{cm} z J = 1$, où z est la coordinence du réseau. Avec $z = 4$, on obtient $T_c^{cm}/T_c \simeq 1.76$, qui est bien supérieur à l'unité. Ce rapport diminue lorsque z augmente, ou lorsque la dimension d'espace d augmente. On peut ainsi montrer que le rapport tend vers 1 avec des corrections en $1/d$ lorsque d diverge [plus précisément $T_c^{cm}/T_c \sim 1 + 1/(2d)$]. Il faut prendre garde ici que la prédiction "champ moyen" n'est pas exacte pour $d > 4$, car la température critique n'est pas une propriété universelle (contrairement aux exposants critiques).

III Phases « girouettes » des alcanes

A Transition $R_I - R_{II}$

1. La quantité D s'annule dans la phase R_{II} , tandis que $D \neq 0$ dans la phase R_I ; il s'agit donc d'un bon candidat pour un paramètre d'ordre. Ce paramètre d'asymétrie vérifie par ailleurs $-1 \leq D \leq 1$.
2. $G_0(T)$ représente l'enthalpie libre de la phase R_{II} (la pression est ici fixée).
3. A haute température, $D = 0$ doit être un minimum de G . Il ne peut donc pas y avoir de terme linéaire dans le développement de G à la Landau. Pour assurer la stabilité de cette solution, on doit avoir $a > 0$ à haute température.

4. On change le signe de D en interchangeant les valeurs de A et B , ce qui ne laisse pas l'hexagone invariant. Les géométries en question ne sont donc pas équivalentes (voir la figure 5). Par exemple, le travail qui serait nécessaire pour obtenir une valeur D_0 du paramètre d'ordre à partir de la phase R_{II} ne coïncide pas avec le travail associé à $-D_0$. On a ainsi $G(D) \neq G(-D)$, d'où la nécessaire présence d'un terme en D^3 dans le développement.

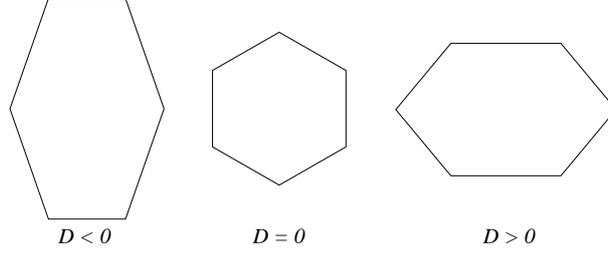


FIG. 5 – A droite et à gauche, hexagones ayant des valeurs opposées du paramètre d'asymétrie D .

5. Si l'on tronque le développement au terme en D^3 , la théorie est instable, et conduit à des valeurs optimales divergentes, quel que soit le signe de b . Le terme en D^4 régularise ces divergences pour peu que $c > 0$.
6. A l'équilibre, $\left(\frac{\partial G}{\partial D}\right)_T = 0$, d'où $\boxed{aD - bD^2 + cD^3 = 0}$.
7. Pour avoir $a > 0$ à haute température, il faut $a_0 > 0$. L'allure de G est donnée ci-dessous en fonction de la température (Fig. 6). Une transition discontinue apparaît entre une phase avec $D = 0$ (R_{II}), et une phase avec $D \neq 0$ (R_I). La transition est du premier ordre. On note que la phase la plus symétrique, R_{II} , est celle qui est stable à haute température. Pour ce qui concerne la transition $R_I - R_{II}$, c'est bien ce que l'on lit sur le diagramme des phases expérimental donné dans l'énoncé.

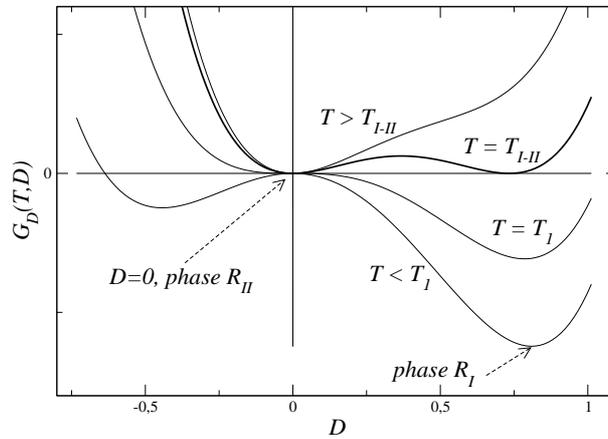


FIG. 6 – Comportement schématique de l'enthalpie libre ($aD^2/2 - bD^3/3 + cD^4$) en fonction du paramètre d'ordre. La phase R_{II} correspond à la solution $D = 0$. Le coefficient b a été supposé positif, sans perte de généralité.

8. La valeur de D cherchée est non nulle, et vérifie

$$a - bD + cD^2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}a - \frac{1}{3}bD + \frac{1}{4}cD^2 = 0. \quad (33)$$

9. Des deux équations précédentes, se déduisent les deux inconnues T_{I-II} et $D_I(T_{I-II})$. On obtient

$$D = \frac{3a}{b} ; \quad D^2 = \frac{2a}{c} \quad \text{d'où} \quad a = \frac{2b^2}{9c} \quad (34)$$

$$\implies \boxed{T_{I-II} = T_1 + \frac{2b^2}{9a_0c} \quad \text{et} \quad D_I(T_{I-II}) = \frac{2b}{3c}}. \quad (35)$$

10. Pour $T < T_1$, la solution $D = 0$ est instable ($a < 0$). T_1 est la limite de métastabilité de la phase R_{II} .

11. La chaleur latente est donnée par la variation d'entropie lors de la transition de phase à T_{I-II} .

$$S_I - S_{II} = - \left. \frac{\partial[G_D(T, D) - G_0(T)]}{\partial T} \right|_{D=D_I, T=T_{I-II}} = -\frac{1}{2}a_0D_I^2 - \frac{\partial D_I}{\partial T} \underbrace{[aD_I - bD_I^2 + cD_I^3]}_{=0}. \quad (36)$$

Ainsi, $L = T_{I-II}(S_{II} - S_I) = T_{I-II}a_0D_I^2/2$ soit $\boxed{L = T_{I-II} \frac{2a_0b^2}{9c^2}}$. C'est bien une quantité positive.

12. Le saut de capacité calorifique $\Delta C_P = C_{P,I} - C_{P,II}$ s'écrit

$$\Delta C_P = T \frac{\partial^2[G_0(T) - G_D(T, D_I(T))]}{\partial T^2} = -T \frac{1}{2} \frac{d(a_0D_I^2)}{dT} = -a_0TD_I \frac{dD_I}{dT} \quad (37)$$

et dD_I/dT se calcule en différenciant l'équation vérifiée par D_I :

$$\frac{d}{dT}[a - bD_I + cD_I^2] = 0 \quad \implies \quad \frac{dD_I}{dT} = \frac{a_0}{b - 2cD_I} = -3\frac{a_0}{b} \quad \text{en} \quad T = T_{I-II}. \quad (38)$$

En définitive, à la transition :

$$\boxed{\Delta C_P = 2 \frac{a_0^2}{c} T_{I-II}}, \quad \text{c'est-à-dire,} \quad C = 2. \quad (39)$$

13. Avec $a = a_0(T - T_1)$, et les expressions de L et de ΔC_P , on trouve

$$\boxed{T_{I-II} - T_1 = \frac{2L}{\Delta C_P}} \quad \text{AN} \quad \boxed{T_{I-II} - T_1 \simeq 0.8 \text{ K}}. \quad (40)$$

B Transition $R_I - R_V$

1. L'angle θ (compris entre 0 et $\pi/2$) s'annule dans la phase R_I , et $\theta \neq 0$ dans la phase R_V .
2. A l'équilibre,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_T = 0 = \alpha\theta + \beta\theta^3 + \delta\theta^5. \quad (41)$$

Ainsi $\theta = 0$ (phase R_I) ou θ est solution de $\alpha + \beta\theta^2 + \delta\theta^4 = 0$. La discussion de la stabilité est résumée sur la figure 7. Compte-tenu de $\beta > 0$, le terme en θ^6 est ici non pertinent. Pour $T < T_2$, il y a une solution stable positive. Pour $T > T_2$, seule la solution $\theta = 0$ est stable.

3. La température de transition est T_2 ($\theta = 0$). La transition est du second ordre. Comme $T_2 < T_1$, on trouve une température de transition $R_I - R_V$ inférieure à celle de la transition $R_I - R_{II}$ (cf diagramme de phases expérimental). Pour $T \lesssim T_2$, la phase R_V est stable avec θ petit : $\theta = [\alpha_0(T_2 - T)/\beta]^{1/2}$ à l'ordre le plus bas en $T_2 - T$.
4. On va obtenir une condition suffisante d'instabilité :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} \right)_T &= \alpha + 3\beta\theta^2 + 5\delta\theta^4 + 2\gamma D + \eta D^2 \\ &= \alpha + D_0(2\gamma + \eta D_0) \quad \text{dans la phase } R_I. \end{aligned}$$

Puisque $\alpha = \alpha_0(T - T_2)$ avec $\alpha_0 > 0$, cette dérivée seconde est négative pour

$$T < T_i = T_1 - \frac{2\gamma + \eta D_0}{\alpha_0} D_0 \quad (42)$$

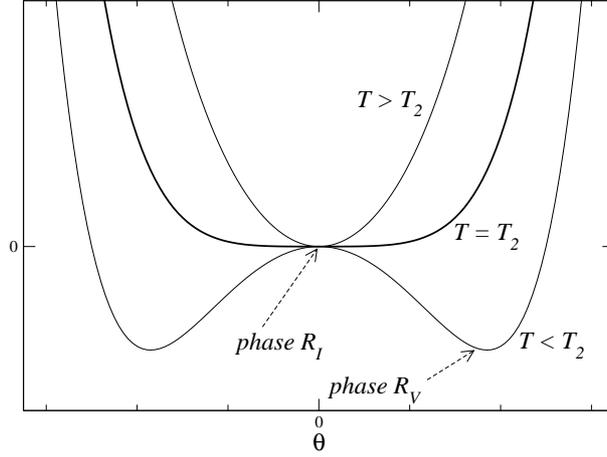


FIG. 7 – Comportement schématique de la dépendance angulaire de l'enthalpie libre en fonction de θ .

5. Annulons $(\partial G/\partial D)_T$:

$$u(D - D_0) + \gamma\theta^2 + \eta D\theta^2 = 0. \quad (43)$$

On exprime D en fonction de θ , et on développe à l'ordre 4 :

$$D = D_0 - \frac{\gamma + \eta D_0}{u} \theta^2 + \frac{\eta}{u^2} (\gamma + \eta D_0) \theta^4 + \mathcal{O}(\theta^6) \implies \boxed{\epsilon = \frac{\gamma + \eta D_0}{u} \text{ et } K = \frac{\eta}{u}}. \quad (44)$$

6. En substituant l'équation (20) de l'énoncé dans l'équation (19), en effectuant les développements en θ et en utilisant l'expression de T_i , on obtient finalement :

$$\boxed{\alpha_1 = \alpha_0, \quad \beta_1 = \beta - 2u\epsilon^2, \quad \text{et } \delta_1 = \delta + 3\eta\epsilon^2.} \quad (45)$$

7. Considérons $G = G_1(D_0) + \frac{1}{2}\alpha_1(T - T_i)\theta^2 + \frac{1}{4}\beta_1\theta^4 + \frac{1}{6}\delta_1\theta^6$. Cette fonction est minimale à l'équilibre, ce qui donne l'équation vérifiée par θ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_T = 0 = \alpha_1(T - T_i)\theta + \beta_1\theta^3 + \delta_1\theta^5, \quad (46)$$

soit $\theta = 0$ (phase R_I) ou θ solution de $\alpha_1(T - T_i) + \beta_1\theta^2 + \delta_1\theta^4 = 0$. Cette dernière équation, bicarrée en θ , a pour solution physique :

$$\boxed{\theta^2 = [\xi^2 - \kappa(T - T_i)]^{1/2} - \xi} \quad (47)$$

avec $\xi = \beta_1/(2\delta_1)$ et $\kappa = \alpha_1/\delta_1$. A T_i , on a donc $\theta^2 = |\xi| - \xi$.

8. Avec $\beta_1 > 0$ et $\delta_1 > 0$, $\xi > 0$ et la solution à T_i devient $\theta = 0$. Quand la phase R_I devient instable, les paramètres de la phase R_V valent alors $\theta = 0$ et $D = D_0$ (d'après l'équation (20) de l'énoncé), comme dans la phase R_I : les deux paramètres d'ordre sont continus et la transition est donc du second ordre. Elle a lieu à T_i .

9. Avec $\beta_1 < 0$ et $\delta_1 > 0$, $\xi < 0$ et la solution à T_i devient $\theta = 2|\xi|$. Quand la phase R_I devient instable, les paramètres de la phase R_V valent alors $\theta = 2|\xi| \neq 0$ et $D \neq D_0$ (d'après l'équation (20) de l'énoncé) : les deux paramètres d'ordre sont discontinus à T_i et la transition est donc du premier ordre. Attention, T_i n'est pas la température de transition, mais la limite de métastabilité de la phase R_I . La transition a lieu à une température supérieure, telle que les enthalpies libres dans les deux phases sont égales.

10. On peut ajuster les valeurs de D en fonction de θ pour obtenir les coefficients D_0 , ϵ et K de l'équation (20) de l'énoncé. Ceci donne accès aux paramètres γ/u et η/u . Ensuite, en ajustant les valeurs de θ en fonction de T avec l'équation (47), on obtient T_1 , ξ et κ , desquels on peut déduire T_2 , α_0/u , β/u et δ/u . Ce raisonnement semble favoriser un $\xi < 0$ et une transition faiblement du premier ordre. Les expériences n'ont pas la résolution suffisante pour trancher directement cette question, ce qui met en évidence l'utilité du modèle.