

EXAMEN

DURÉE : 3H ; DOCUMENTS ET CALCULATRICES INTERDITS

Barème indicatif : I sur 10 points, II sur 10 points

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,

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

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 $\sigma_i^{(I)} = \pm 1$ et un hamiltonien

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

On précisera la valeur des constantes $J_{i,j}^{(I)}$ et $h^{(I)}$ 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

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

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

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

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

$$\hat{f}(x_1, \dots, x_q, T) = e(x_1, \dots, x_q) - Ts(x_1, \dots, x_q) \quad \text{et} \quad s(x_1, \dots, x_q) = -k_B \sum_{\sigma=1}^q x_\sigma \ln x_\sigma. \quad (5)$$

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^*, \dots, 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^*, \dots, 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, $h_1 = \dots = h_q = 0$, et on rappelle que $J > 0$. Quelles sont les valeurs possibles de (x_1^*, \dots, 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 $x_2 = \dots = x_q$.

7. Exprimer cette valeur commune $x_2 = \dots = x_q$ 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

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

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

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

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.

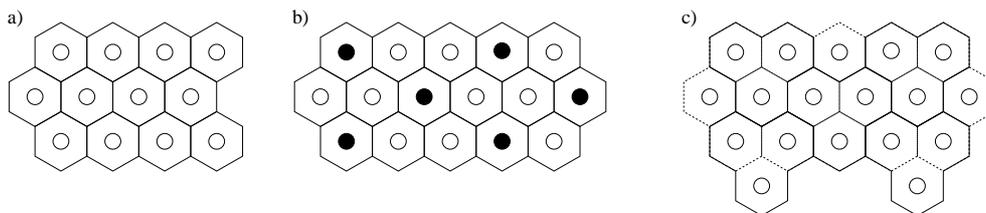


FIGURE 1 – a) Schéma d’une surface de graphite, sur laquelle les sites d’adsorption pour les atomes de Krypton sont représentés par les cercles. b) Un état fondamental possible à taux de remplissage 1/3 (les sites occupés par le Krypton correspondent aux disques noirs). c) Groupement des sites en triplets,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

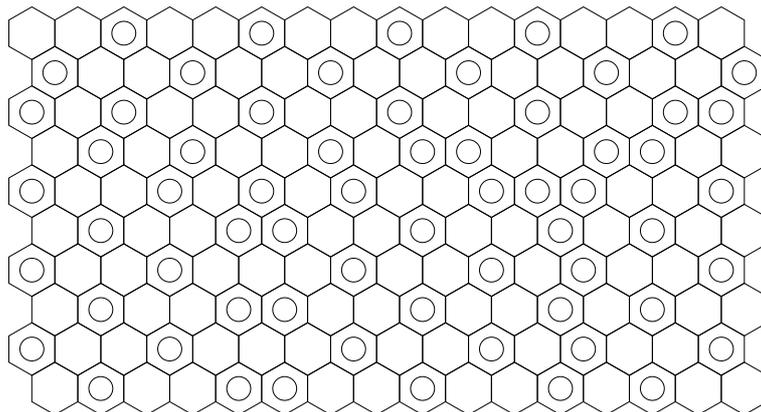


FIGURE 2 – Une configuration instantanée où des atomes de Krypton sont adsorbés sur une couche de graphite, avec remplissage 1/3 ; il s’agit de reconnaître les différents états fondamentaux qui coexistent, et les parois de domaines correspondantes. . .

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 les frontières de ces domaines (on pourra utiliser la figure donnée page 7 ci-dessous, et penser à rendre la feuille en question avec la copie. . .). Quel est le type de paroi le plus énergivore ?

Annexe : on rappelle le développement suivant

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

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 Thermodiffusion, déplétion et localisation de colloïdes

Les différentes parties peuvent être traitées indépendamment. De nombreuses questions dans les parties B, C et D appellent des raisonnements qualitatifs. La partie D est peut-être un peu plus facile que la C.

Ce problème est consacré à la thermodiffusion, c'est-à-dire au mouvement induit par un gradient thermique. On parle aussi de thermophorèse ou encore d'effet Soret. Plus généralement, des gradients contrôlés de variables thermodynamiques comme le potentiel chimique ou la température, induisent la migration de colloïdes dans des fluides. On peut ainsi séparer différentes molécules, les localiser dans différents états stationnaires, ou obtenir des stratégies de transport efficaces par le couplage de deux gradients. Dans toute la suite, nous travaillerons dans le cadre de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles.

A Généralités sur les coefficients de transport

On s'intéresse à un mélange de deux espèces A (des molécules d'un certain type), et B (le fluide, espèce prépondérante). On note n_A et n_B les densités volumiques correspondantes, desquelles on déduit la concentration en molécules A : $c = n_A/(n_A + n_B)$. On suppose l'espèce majoritaire au repos (pas d'écoulement), et on se place dans le référentiel lié à B, où seule la densité de courant de molécules A, notée \vec{j} , est non nulle.

1. Dans toute la suite, la pression est constante et uniforme. De quelles variables dépend μ , le potentiel chimique de l'espèce A ?
2. Donner sans démonstration l'expression du taux volumique de production d'entropie σ , en fonction du courant d'énergie \vec{j}_U , de \vec{j} , et des gradients de μ/T , $1/T$.
3. Mettre σ sous la forme

$$\sigma = -\vec{j} \cdot \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \right) + \vec{j}_1 \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

Donner l'expression de \vec{j}_1 , dont on précisera le sens.

4. Dans le cadre de la réponse linéaire, on pose

$$\vec{j} = L_{11} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) + L_{12} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

$$\vec{j}_U = L_{21} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) + L_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

Énoncer, sans les démontrer, les propriétés de la matrice L_{ij} .

5. On a par ailleurs coutume d'écrire

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c - D_T \vec{\nabla} T \quad (11)$$

$$\vec{j}_1 = -\beta_T \vec{\nabla} c - \kappa \vec{\nabla} T \quad (12)$$

Que représentent D et κ ? Que peut-on dire de leurs signes ? Même question avec les coefficients D_T et β_T . Exprimer les coefficients de transport (D, D_T, β_T, κ) en fonction des L_{ij} et du potentiel chimique. Calculer le rapport des coefficients croisés β_T/D_T . Quel en est le signe ?

B Application à la manipulation de l'ADN : effet Soret

Dans la gamme de paramètres considérée (température ambiante, concentration $c \ll 1$), une bonne approximation pour D_T est donnée par $D_T = D S_T c$; on écrit alors le courant de particules A (espèce minoritaire)

$$\vec{j} = -D \left(\vec{\nabla} c + c S_T \vec{\nabla} T \right). \quad (13)$$

Le coefficient Soret S_T varie peu avec c et T , et sera considéré constant.

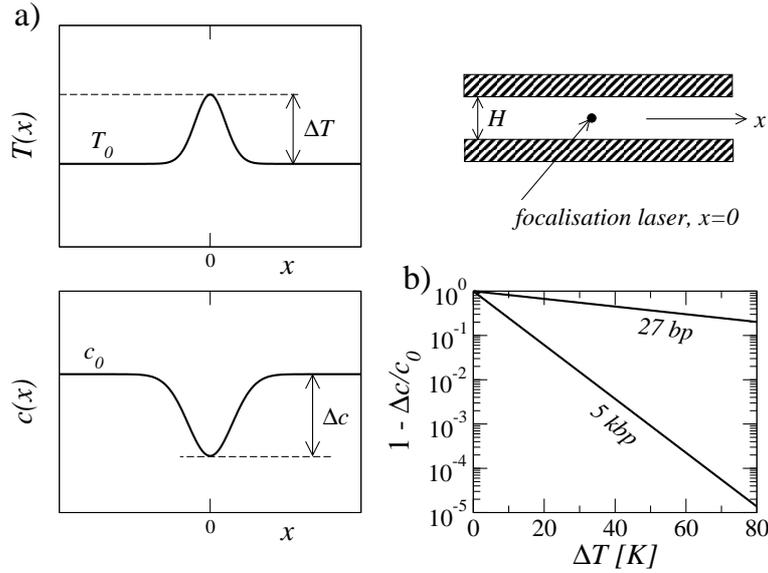


FIGURE 3 – a) Allure des profils de température et de concentration, et géométrie de l’expérience, où le point de chauffage est indiqué par le disque noir (en $x = 0$). b) Facteur de déplétion $1 - (\Delta c)/c_0$ en fonction de l’incrément de température mesuré en degrés K, pour deux types de molécules d’ADN.

1. En un point de référence où la température est T_0 , on note c_0 la concentration. A l’aide de la relation (13), exprimer c/c_0 en fonction de $T - T_0$, en régime stationnaire, en l’absence de courant.

Les considérations précédentes permettent de comprendre des résultats expérimentaux sur la thermophorèse de l’ADN, qui joue ici le rôle de l’espèce A. Le fluide porteur, l’eau, est l’espèce B. Un laser chauffe localement la solution, confinée entre deux plans parallèles. Par une technique de fluorescence, on peut mesurer la température et dans le cas considéré (Braun&Libchaber, 2002), on obtient les profils donnés sur la Figure 3, où le dispositif expérimental est grossièrement résumé. L’espacement entre plans confinants, H , est ici suffisamment petit pour que l’on se restreigne à la dépendance des observables en x .

2. Quel est le signe de S_T ?
3. Avec un écartement $H = 25 \mu\text{m}$, on obtient $\Delta T \simeq 7.1 \text{ K}$, et on a par ailleurs $|S_T| \simeq 0.14 \text{ K}^{-1}$. Quelle valeur $(\Delta c)/c_0$ a-t-il été mesuré ? On donne $\exp(-1) \simeq 0.37$.
4. La figure 3-b) présente l’extrapolation théorique du profil de concentration pour des chauffages plus importants, pour deux types de brins d’ADN : brins longs, 5kbp, soit 5000 paires de bases ; brins courts, 27 bp, soit 27 paires de bases. Avec quel type de brins l’expérience mentionnée dans la question 3 a-t-elle été menée ? Qu’apprend-t-on sur la dépendance du coefficient Soret S_T avec la taille des brins ? On donne $\ln(10) \simeq 2.3$.

C Application à la manipulation de l’ADN : localisation par convection

Avec des espacements inter-plaque H et des intensités laser plus élevées, le chauffage induit un écoulement de fluide, sous la forme de rouleaux de convection. Les plaques confinantes sont horizontales, et la gravité joue ainsi dans la direction perpendiculaire à x .

1. Tracer schématiquement l’allure du champ de vitesse de l’écoulement. On se contentera d’en donner l’allure dans un plan perpendiculaire aux plaques, et passant par le point chaud.
2. Par un raisonnement qualitatif, expliquer l’effet de l’écoulement sur l’ADN en suspension.
3. On s’intéresse au régime transitoire. A l’instant $t = 0$, le laser est mis en action alors que le système est à l’équilibre (on a ainsi $c = c_0$ en tout point pour $t < 0$). La mesure du profil c dans un plan

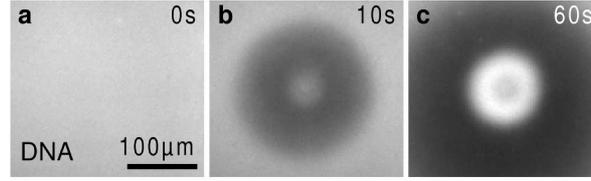


FIGURE 4 – Visualisation des zones iso-concentration à différents instants, pour $H = 50 \mu\text{m}$. Les niveaux de gris mesurent la concentration (les parties plus blanches sont celles de c plus élevé).

parallèle aux plaques est représentée sur la Figure 4. Expliquer qualitativement la séquence des images observées.

D Application à la manipulation de l'ADN : localisation par déplétion de polymère

Des expériences reliées ont été menées en présence d'un polymère (polyéthylène glycol, PEG), en grande quantité par rapport à l'ADN. Le chauffage induit une déplétion de PEG, dont le profil de concentration c_{PEG} est insensible à la présence d'ADN (à cet égard, la thermophorèse du polymère tombe sous le coup de l'analyse précédente, qu'il n'est néanmoins pas indispensable d'avoir effectuée pour traiter cette partie). Le gradient de PEG ainsi créé, en revanche, induit une force sur les brins d'ADN. Cette force est proportionnelle à $\vec{\nabla} c_{PEG}$, et se traduit par un terme additionnel dans le courant \vec{j} :

$$\vec{j} = -D \left(\vec{\nabla} c + c S_T \vec{\nabla} T \right) - \alpha c \vec{\nabla} c_{PEG}; \quad (14)$$

où α est un coefficient positif.

1. Donner l'expression de la concentration d'ADN en fonction de c_{PEG} et de T , en régime permanent.
2. Expliquer qualitativement les clichés expérimentaux de la Figure 5.

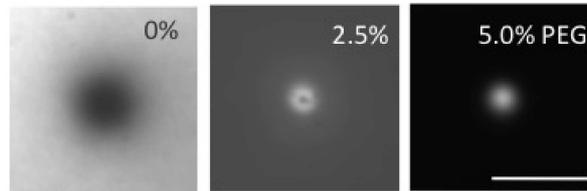


FIGURE 5 – Mesures des niveaux de concentration c en ADN, dans un plan parallèle aux plaques, en présence de polymère (PEG). Trois expériences distinctes avec différentes concentrations en polymère ont été réalisées (de gauche à droite : absence de PEG, fraction volumique 2.5% puis 5%). Comme dans la Fig. 4, les zones noires sont associées aux faibles valeurs de la concentration.

Références :

Trapping of DNA by thermophoretic depletion and convection,

D. Braun, A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. **89**, 188103 (2002).

Thermal Separation : Interplay between the Soret effect and entropic force gradient,

Y.T. Maeda, A. Buguin, A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. to appear (2011).

Nom :
Prénom :

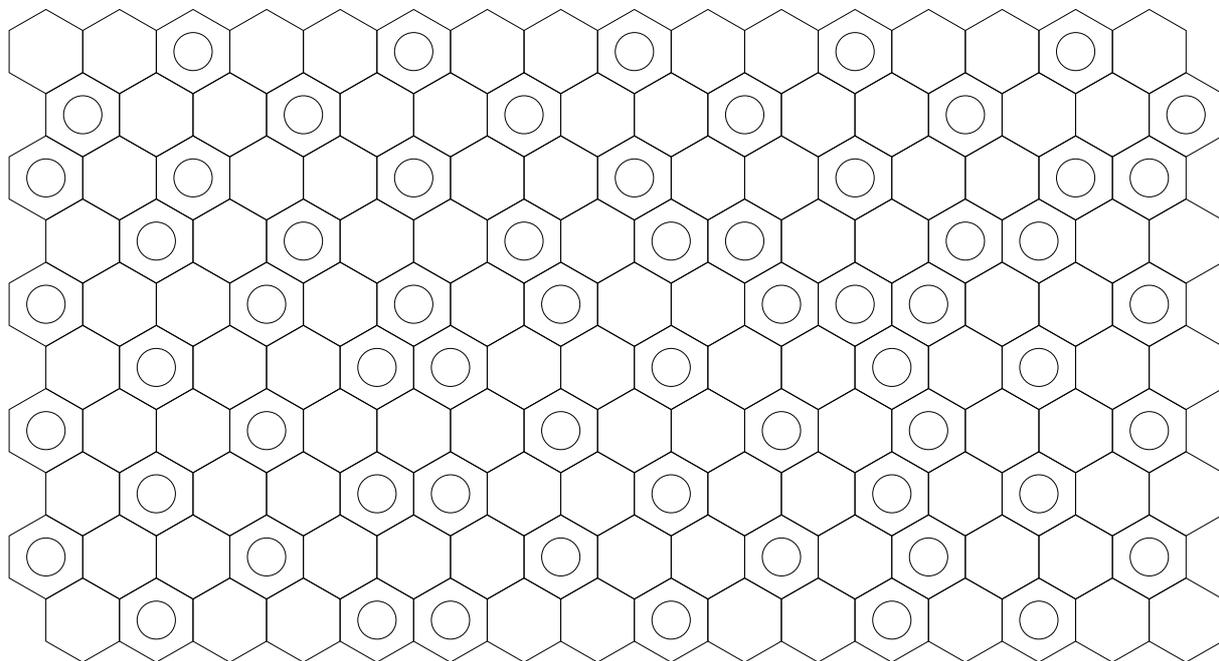


FIGURE 6 – Structure présentée dans la Fig. 2, pour répondre à la question 15 du problème I.

Feuille à rendre avec la copie.