

CORRECTION DE L'EXAMEN

I Le modèle de Potts

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

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

il vient

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

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

On identifie donc $J_{i,j}^{(I)} = J_{i,j}/2$ et $h^{(I)} = (h_1 - h_2)/2$, 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

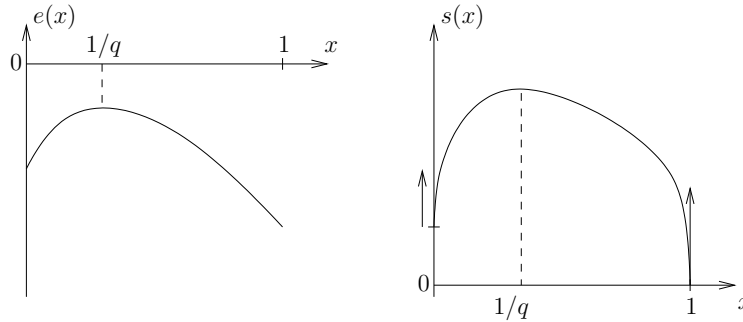
$$1 = \left(\sum_{\sigma=1}^q x_{\sigma} \right)^2 = \sum_{\sigma=1}^q x_{\sigma}^2 + \sum_{\sigma \neq \sigma'} x_{\sigma} x_{\sigma'} \quad (8)$$

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

7. On a $\boxed{x_2 = \dots = x_q = \frac{1-x}{q-1}}$. 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 $\boxed{x_0 = 1/q}$. 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 $\boxed{k_B T_c^{(2)} = \frac{2J}{q}}$.

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 $\alpha = 1$.

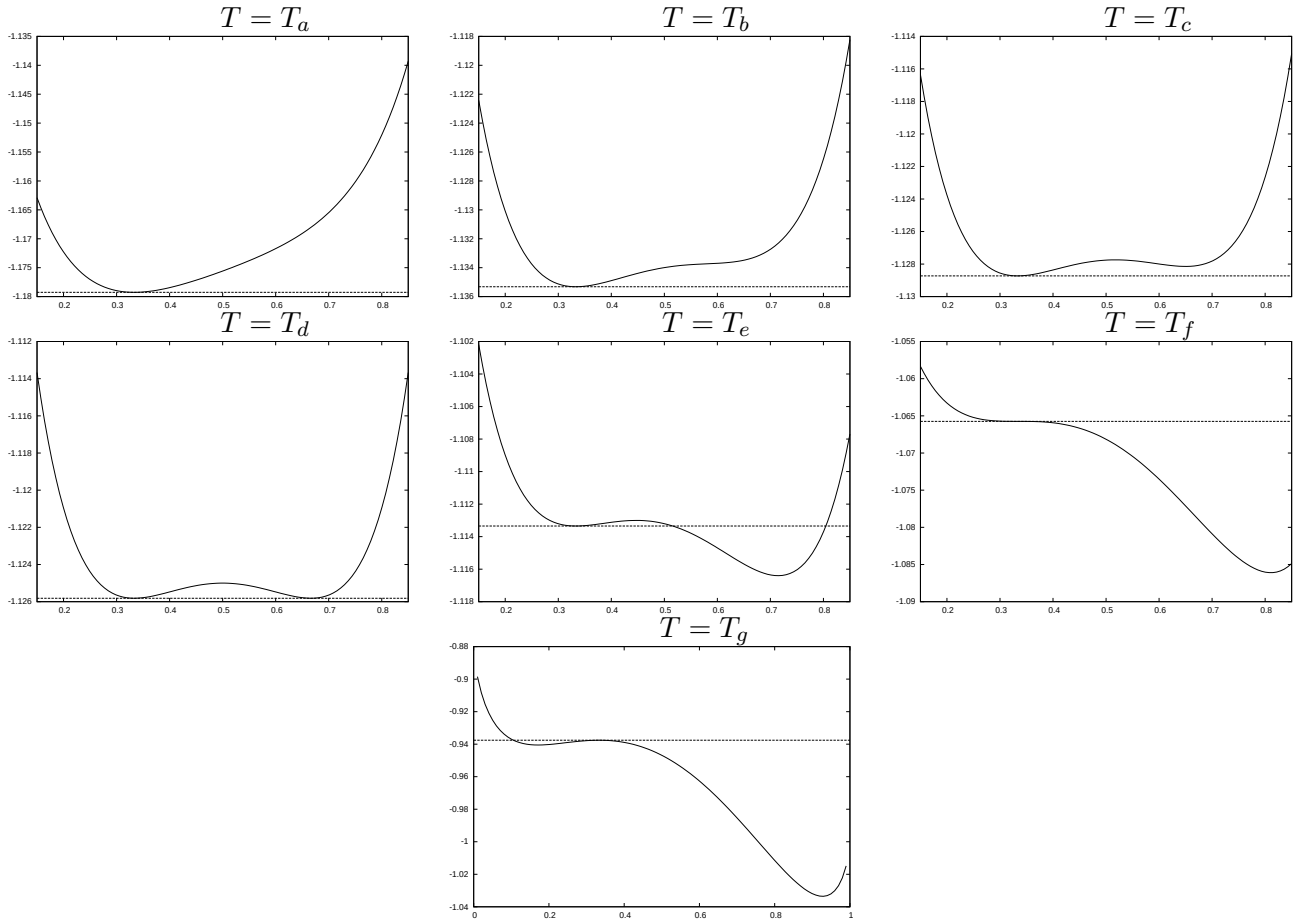
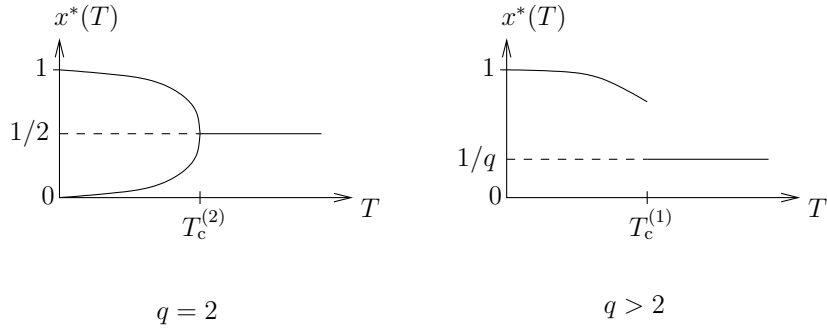


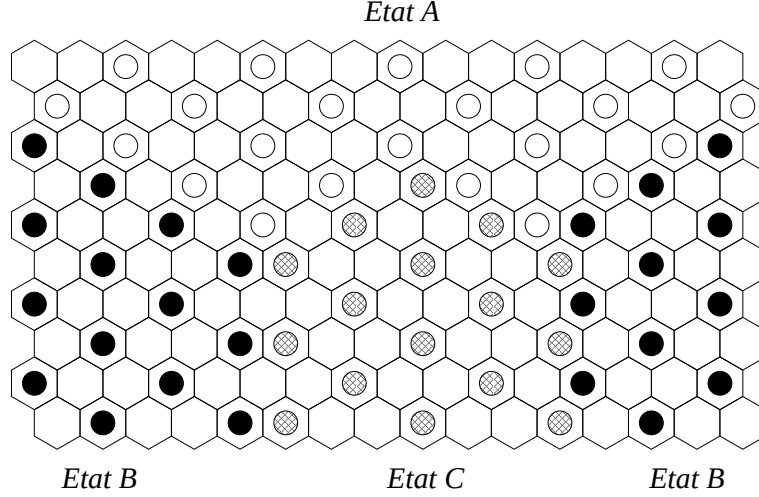
FIGURE 1 – Séquence des profils $\hat{f}(x, T)$ en fonction de x , pour $T_a > T_b > \dots > T_g$, et $T_d = T_c^{(1)}$, $T_f = T_c^{(2)}$. Le trait pointillé horizontal correspond à la valeur de $\hat{f}(x_0, T)$. On a ici $q = 3$, soit $x_0 = 1/3$.

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 Thermodiffusion, déplétion et localisation de colloïdes

A Généralités sur les coefficients de transport

1. Le potentiel chimique du soluté A dépend de c et de T : $\mu(c, T)$
2. Le taux volumique de création d'entropie s'écrit

$$\sigma = \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) + \vec{j}_U \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

3. Avec $\vec{\nabla} \left(\frac{\mu}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c \vec{\nabla} T + \mu \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right)$ il vient

$$\sigma = -\vec{j} \cdot \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \right) + \vec{j}_1 \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{où} \quad \vec{j}_1 = \vec{j}_U - \left(\mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c \right) \vec{j}. \quad (12)$$

Le courant d'énergie $\vec{j}_U$ peut être décomposé en deux termes, qui traduisent deux processus différents : transport d'énergie par convection (les particules se déplacent et transportent chacune l'enthalpie par particule h), et transport par diffusion. Quand on remarque que $h = \mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c = \mu + Ts$, il apparaît que $\vec{j}_1$ correspond au courant de chaleur (processus diffusif). Ici, s est l'entropie molaire de l'espèce A dans le mélange (on a donc, pour l'entropie totale du système, $S = N_A s + N_B s_B$). Nous avons utilisé ici

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c \equiv \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \Big|_c = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \Big|_{N_B, T} \right) = \frac{\partial}{\partial N_A} \left(\underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_S \Big|_{N_A, N_B} \right) \equiv s_A = s. \quad (13)$$

Une autre manière de traiter la question est de revenir au courant d'entropie $\vec{j}_S = -\frac{\mu}{T} \vec{j} + \frac{1}{T} \vec{j}_U$ à partir duquel on définit un flux $\vec{j}_{Q^*} = T \vec{j}_S = \vec{j}_U - \mu \vec{j}$, relié au flux de chaleur. Ce flux est la somme d'un terme convectif, et d'un terme diffusif $\vec{j}_Q$. Pour trouver la partie diffusive, il faut soustraire de $\vec{j}_{Q^*}$ l'entropie transportée par les molécules : $\vec{j}_Q = \vec{j}_{Q^*} - Ts \vec{j}$, ce qui donne

$$\vec{j}_Q = \vec{j}_U - (\mu + Ts) \vec{j} \quad \implies \quad \vec{j}_1 = \vec{j}_Q, \quad \text{flux de chaleur.} \quad (14)$$

4. D'après les relations de réciprocité d'Onsager et la positivité de σ , on a

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{11} \geq 0, \quad L_{22} \geq 0, \quad \text{et} \quad L_{11} L_{22} - L_{12}^2 \geq 0. \quad (15)$$

5. On développe les gradients, pour trouver le lien entre les coefficients de transport et les éléments de la matrice L :

$$\begin{aligned} D &= L_{11} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T, & D_T &= L_{11} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c - \frac{\mu}{T^2} L_{11} + \frac{L_{12}}{T^2} \\ \beta_T &= \left(L_{11} T \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c - \mu L_{11} + L_{21} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T, & \kappa &= \frac{1}{T^2} \left[L_{22} + \left(T \frac{\partial \mu}{\partial T} \Big|_c - \mu \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (16)$$

D est le coefficient de diffusion et κ la conductivité (ou diffusivité) thermique. Puisque $\partial \mu / \partial c|_T \geq 0$ constitue une condition de stabilité thermodynamique du mélange, il apparaît que D et κ sont des quantités positives, comme il se doit. On ne peut en revanche rien dire sur le signe des coefficients croisés β_T et D_T , qui vérifient toutefois la relation

$$\boxed{\frac{\beta_T}{D_T} = T \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \geq 0.} \quad (17)$$

Remarque : ces résultats concernant les coefficients de transport auraient pu être obtenus plus directement en partant de l'écriture

$$\sigma = -\vec{j} \cdot \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \right) + \vec{j}_1 \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (18)$$

qui fait apparaître

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \quad \text{comme l'affinité conjuguée de } \vec{j} \\ \text{et } & \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{comme l'affinité conjuguée de } \vec{j}_1 = \vec{j}_Q. \end{aligned} \quad (19)$$

On en déduit

$$\vec{j} = L'_{11} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \right) + L'_{12} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

$$\vec{j}_1 = L'_{21} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T \vec{\nabla} c \right) + L'_{22} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (21)$$

où les éléments de la matrice L' vérifient les mêmes propriétés de symétrie et de signe que ceux de L [cf relations (15)]. On lit directement

$$\begin{aligned} D &= L'_{11} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T, & D_T &= \frac{L'_{12}}{T^2} \\ \beta_T &= L'_{21} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial c} \Big|_T, & \kappa &= \frac{L'_{22}}{T^2}. \end{aligned} \quad (22)$$

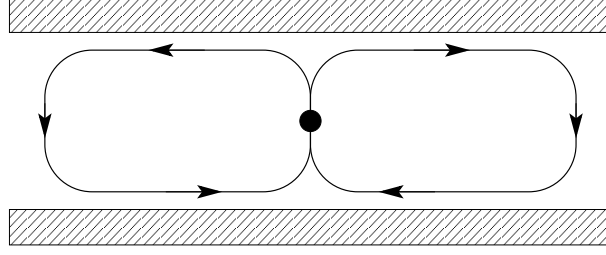
Les deux jeux d'écriture (16) et (22) sont équivalents. Le second est plus judicieux, et donne directement la relation (17)

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

1. En l'absence de courant ($\vec{j} = \vec{0}$), on intègre $\vec{\nabla} c = -c S_T \vec{\nabla} T$, ce qui donne $\boxed{\frac{c}{c_0} = \exp[-S_T(T - T_0)]}$
2. On observe qu'une déplétion en ADN accompagne une augmentation locale de la température, d'où $\boxed{S_T > 0}$.
3. On trouve ici $c(x=0)/c_0 = \exp(-S_T \Delta T) \simeq \exp(-1) \simeq 0.37$, d'où $\boxed{\Delta c/c_0 \simeq 0.63}$.
4. On peut estimer la pente du graphe associé aux brins à 5 kbp. Puisque $\ln(10^{-5}) \simeq -5 \times 2.3 \simeq -11.5$, on trouve une pente proche de $11.5/80 \simeq 1/7 \simeq 0.14 \text{ K}^{-1}$. L'expérience a donc été menée avec les brins longs (5 kbp). On voit aussi que le coefficient Soret S_T associé aux brins courts est bien plus faible (d'un facteur presque 10).

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

1. Des rouleaux de convection apparaissent, comme dans l'expérience de Rayleigh-Bénard :



2. Le champ de température est certainement affecté par l'apparition de l'écoulement (champ de vitesse $\vec{u}$), mais reste qualitativement similaire à celui donné dans l'énoncé. Dans l'état stationnaire, le courant de particules $\vec{j}$ (qui possède maintenant une contribution convective en $c\vec{u}$) est nul. L'écoulement tend donc à accumuler de l'ADN sur la plaque inférieure, en dessous du point chaud, et dans le même temps, tend à appauvrir la partie située au dessus du point chaud (cf Fig. 2).

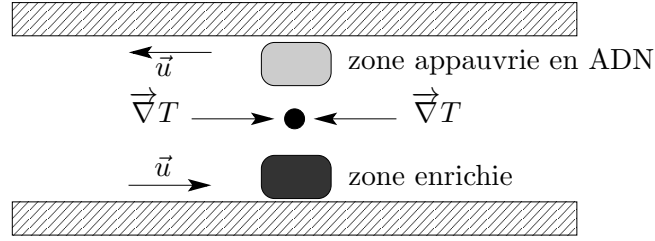


FIGURE 2 – Effet de l'écoulement sur la thermophorèse. L'ADN tend à s'accumuler en dessous du point chaud.

3. A $t = 0$, le système est à l'équilibre : c est uniforme. Aux temps courts, l'ADN est soumis à l'effet Soret décrit plus haut : l'écoulement n'a pas encore agi, ce qui conduit à une déplétion autour de $x = 0$ (zone centrale noire sur l'image à $t = 10$ s). Aux temps longs, l'écoulement relocalise l'ADN sous le point chaud, d'où la partie centrale claire dans le cliché $t = 60$ s. On note par ailleurs une partie plus blanche au centre de la zone foncée (appauvrie en ADN) sur la photo à $t = 10$ s, ce qui indique que l'écoulement a déjà en partie advecté des molécules...

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

1. La condition $\vec{j} = \vec{0}$ conduit à

$$c \propto e^{-S_T T - \alpha_{PEG} / D}. \quad (23)$$

2. Les effets Soret et de déplétion osmotique sont antagonistes. Lorsque $c_{PEG} = 0$, on observe la déplétion en ADN au centre expliquée plus haut. Pour $c_{PEG} \neq 0$, un effet Soret ordinaire induit un gradient de PEG, avec déplétion autour de $x = 0$. Si la concentration moyenne en PEG est suffisamment élevée, la répulsion osmotique exercée par le PEG sur l'ADN, dirigée vers le point chaud, peut être plus forte que l'effet Soret "pur" ressenti par l'ADN. Cela explique les clichés à fractions volumiques 2.5% et 5%, où l'ADN est localisé autour de $x = 0$. Cette localisation est d'autant plus efficace que la concentration en PEG est élevée : la tache claire est plus étendue à 2.5% qu'à 5% (l'échelle indiquée sur la figure par le trait horizontal clair correspond à $35 \mu\text{m}$, ce qui signifie que la localisation est bien plus forte ici que sous convection). Enfin, le cliché à 2.5% montre une structure fine intéressante avec une partie plus sombre au centre de la tache centrale claire. Cela signifie que l'ADN s'organise en un anneau, d'une taille voisine de $10 \mu\text{m}$.