Fluctuations de la densité locale et point critique

DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires
Cours de physique de la matière condensée

1- Fluctuations au point critique

Au voisinage du point critique de la transition de phase liquide-vapeur, la compressibilité :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

et la chaleur spécifique à pression constante C_P tendent vers l'infini. Montrer que cela entraîne des fluctuations de la densité et de l'entropie anormalement grandes.

2- Fluctuations de densité au point critique

On se propose d'étudier les fluctuations au voisinage du point critique de la densité numérique $n(r)$. La température étant statistiquement indépendante de la densité on pourra dans l'étude supposer la température constante et uniforme dans le corps supposé de volume constant.

1) Par suite des fluctuations importantes de la densité, l'énergie libre par unité de volume F varie dans l'espace, $\langle F \rangle$ étant uniforme. On admettra que le développement de F au deuxième ordre peut être réduit, par des considérations de symétrie, à la forme :

$$F(\mathbf{r}) - \langle F \rangle = \frac{a}{2} (n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle)^2 + \frac{b}{2} (\mathbf{grad} n)^2 \quad (1)$$

Que peut-on dire du signe de a et b ? Quel est le comportement de a au point critique ?

2) On définit les composantes de la fluctuation de densité par :

$$n_{\mathbf{k}} = \int (n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Montrer que les fluctuations des différents $n_{\mathbf{k}}$ sont statistiquement indépendantes et que la probabilité d'une de ces fluctuations est donnée par :

$$W \sim \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T V} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2 \right\}$$

En déduire le carré moyen de la fluctuation :

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{k_B T V}{(a + bk^2)}$$

(Ne pas oublier que $n_{\mathbf{k}}$ est un nombre complexe).

3) On rappelle que la fonction de corrélation de paires $h(r) = g(r) - 1$ et le facteur de structure $S(k)$ sont reliés aux composantes de Fourier $n_{\mathbf{k}}$ par la formule :

$$S(k) = 1 + \langle n \rangle \int h(r) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$$

Montrer que $h(r)$ aux grandes valeurs de r prend la forme :

$$h(r) = \frac{k_B T}{4\pi \langle n \rangle^2 b} \frac{1}{r} e^{-\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{2}} r}$$

Que peut on dire au point critique ?

3- Fonction de corrélation directe

L'expression (1) de la variation d'énergie libre n'est valable que pour une fluctuation de la densité locale qui ne varie pas trop vite dans l'espace. De façon plus générale on peut écrire la variation de l'énergie libre totale du corps dû à la fluctuation de la densité locale sous la forme :

$$\Delta F_t = \frac{k_B T}{2} \int \int \phi(r) (n(\mathbf{r}_1) - \langle n \rangle) (n(\mathbf{r}_2) - \langle n \rangle) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

où $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Cette formule peut être considérée comme la définition de $\phi(r)$.

1) Montrer que :

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{V}{\phi(k)}$$

où $\phi(k) = \int \phi(r) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$.

2) On pose : $\langle n \rangle c(k) = 1 - \langle n \rangle \phi(k)$

Montrer que la fonction $c(r)$ ainsi définie est reliée à la fonction de corrélation de paires $h(r)$ par la relation :

$$h(r) = c(r) + \langle n \rangle \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}'$$

(Relation d'Ornstein et Zernike).

Justifier le nom de fonction de corrélation directe pour $c(r)$.