

# Adsorption de molécules de cristaux liquides sur des surfaces métalliques

## Proposition de corrigé

### I Reconstruction de la surface Au(111)

1. La figure 1 présente le potentiel  $W(x)$ .

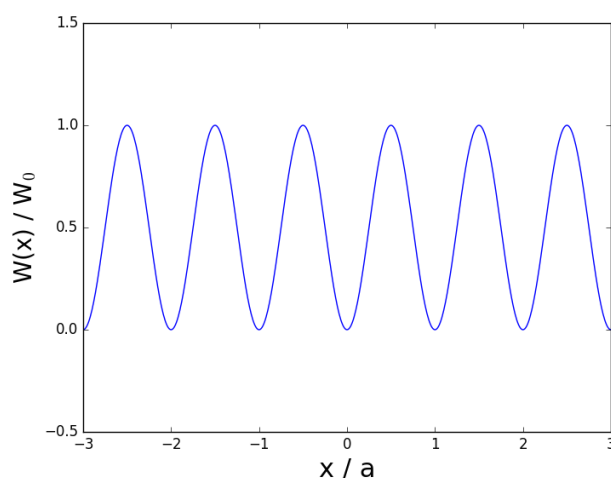


FIGURE 1 – Energie potentielle d'interaction  $W(x)$  entre la couche atomique de surface et le volume.

Les forces qui s'exercent sur le  $n^{\text{ème}}$  atome de la surface sont :

- la force exercée par le volume du cristal :  $-\left[\frac{dW}{dx}\right]_{x=x_n}$
- la force exercée par le  $(n-1)^{\text{ème}}$  atome de la surface :  $-k(x_n - x_{n-1} - b)$
- la force exercée par le  $(n+1)^{\text{ème}}$  atome de la surface :  $k(x_{n+1} - x_n - b)$

2. La condition d'équilibre du  $n^{\text{ème}}$  atome de la surface s'écrit donc :

$$k(x_{n+1} - x_n - b) - k(x_n - x_{n-1} - b) - \left[\frac{dW}{dx}\right]_{x=x_n} = 0$$

soit :

$$k(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1}) = \frac{W_0\pi}{a} \sin \frac{2\pi x_n}{a}$$

ce qui conduit à :

$$\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1} = \frac{\pi W_0}{ka^2} \sin 2\pi\xi_n = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin 2\pi\xi_n \quad (1)$$

On a  $\xi_n = \frac{x_n - na}{a}$ .  $\xi_n$  est donc le déplacement du  $n^{\text{ème}}$  atome par rapport au minimum du  $n^{\text{ème}}$  puits de potentiel rapporté à la période du potentiel  $W$ .

On a  $(P_0 - 1)a = P_0b$ .  $P_0$  est donc la période de coïncidence entre les minima du potentiel

périodique  $W$  et le réseau périodique des atomes de surfaces si les ressorts ont leur longueur à vide (i.e. si les atomes de surface n'interagissent pas entre eux).

$l_0$  est une grandeur sans dimension dont le carré compare l'énergie potentielle d'interaction entre atomes de surfaces et l'énergie potentielle d'interaction des atomes de surface avec le volume du cristal.

3. Pour  $\xi_1 = -\frac{1}{4}$ ,  $-\frac{1+4\xi_1}{\pi \sin 2\pi\xi_1} = 0$  et lorsque  $\xi_1$  tend vers 0 par valeurs négatives,  $-\frac{1+4\xi_1}{\pi \sin 2\pi\xi_1}$  tend vers  $+\infty$ . Pour toute valeur de  $l_0$ , il existe donc une valeur de  $\xi_1$  telle que  $-\frac{1}{4} \leq \xi_1 < 0$  et  $\frac{1}{l_0^2} = -\frac{1+4\xi_1}{\pi \sin 2\pi\xi_1}$ .

En tenant compte de  $\xi_0 = 0$ , on déduit de l'équation 1 :  $\xi_2 = -\frac{1}{2}$  puis  $\xi_3 = -1 - \xi_1$  et  $\xi_4 = -1$ . Le 4<sup>ème</sup> atome retombe donc au fond du 3<sup>ème</sup> puits de potentiel. Une solution particulière est donc obtenue en reproduisant périodiquement cette séquence comme l'illustre la figure 2 dans la cas où  $\xi_1 = -\frac{1}{8}$  (ce qui correspond à  $l_0^2 = \pi\sqrt{2}$ ). 4 atomes de surface se répartissent sur 3 périodes du potentiel  $W$ . Dans le cas représenté sur la figure 2, 3 des 4 atomes sont pratiquement au fond des puits de potentiel tandis que le 4<sup>ème</sup> est à un maximum du potentiel (i.e. hors site).

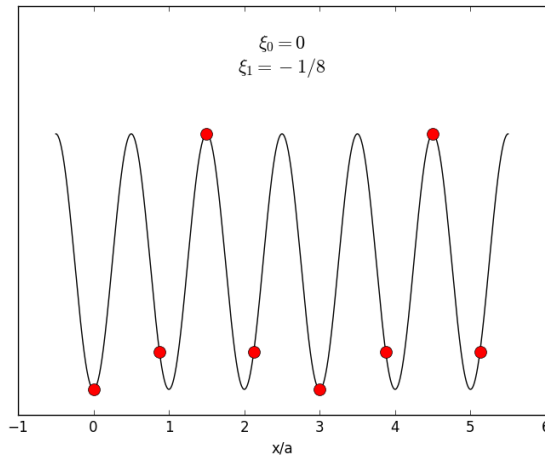


FIGURE 2 – Solution particulière de l'équation 1 obtenue pour  $\xi_0 = 0$  et  $\xi_1 = -\frac{1}{8}$

4. Lorsqu'un atome de surface est en un minimum du potentiel  $W$ , il n'est soumis à aucune force de la part du volume. Si en plus tous les atomes sont équidistants, les atomes situés à gauche et à droite d'un atome donné exercent sur lui des forces opposées. On a donc affaire à une situation d'équilibre.
5. Si on suppose que  $\xi$  varie très lentement à l'échelle de la période  $a$  du potentiel  $W$ , on peut écrire :

$$\xi(u = n + 1) = \xi(u = n) + \left(\frac{d\xi}{du}\right)_{u=n} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\xi}{du^2}\right)_{u=n}$$

et

$$\xi(u = n - 1) = \xi(u = n) - \left(\frac{d\xi}{du}\right)_{u=n} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\xi}{du^2}\right)_{u=n}$$

On en déduit :

$$\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1} = \frac{d^2\xi}{du^2}$$

et l'équation 1 devient donc :

$$\frac{d^2\xi}{du^2} = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin 2\pi\xi \quad (2)$$

L'approximation continue est valable pour les grandes valeurs de  $l_0$ , lorsque la raideur des ressorts est suffisamment grande pour empêcher  $\xi$  de varier rapidement.

6. En multipliant l'équation 2 par  $\frac{d\xi}{du}$ , on obtient :

$$\frac{d\xi}{du} \frac{d^2\xi}{du^2} = \frac{d\xi}{du} \frac{\pi}{2l_0^2} \sin 2\pi\xi$$

qui s'intègre en :

$$\left(\frac{d\xi}{du}\right)^2 = -\frac{1}{2l_0^2} \cos 2\pi\xi + K$$

où  $K$  est une constante d'intégration. Le second membre de l'équation ci-dessus est minimum pour  $\xi = 0$  et il doit être positif. On peut donc écrire  $K = \frac{1}{2l_0^2} + \gamma^2$  de sorte que :

$$\left(\frac{d\xi}{du}\right)^2 = \frac{1}{2l_0^2}(1 - \cos 2\pi\xi) + \gamma^2 \quad (3)$$

Pour  $\xi = 0$ , on a  $\left(\frac{d\xi}{du}\right)^2 = \gamma^2$ .

7. Lorsque  $\gamma = 0$ , on a  $\frac{d\xi}{du} = 0$  pour  $\xi = 0$  (ou  $\xi = n$  avec  $n \in \mathbb{Z}$ ).  $\xi$  varie donc très lentement lorsque les atomes de surface sont au fond des puits du potentiel  $W$ .

La figure 3 présente la courbe représentative de la solution obtenue pour  $\gamma = 0$  en imposant  $\xi(u) = -\frac{1}{2}$  pour  $n = 0$  :

$$\xi(u) = -\frac{2}{\pi} \arctan(e^{\pi u/l_0})$$

On y observe deux zones commensurables correspondant respectivement à  $\xi = 0$  et  $\xi = -1$ . Ces 2 zones sont séparées par une zone de largeur caractéristique  $l_0$  où les atomes s'écartent du fond des puits de potentiel. Cette zone est appelée dislocation.

$\frac{d\xi}{du} < 0$  car  $b < a$ . Les atomes de surface ont tendance à être plus rapprochés les uns des autres que ceux du volume. A la traversée d'une dislocation, on a rajouté un atome de surface par rapport au volume.

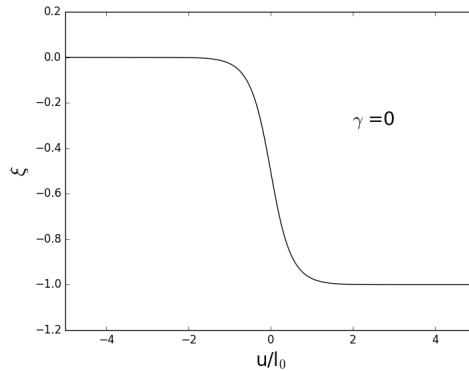


FIGURE 3 – Solution de l'équation 2 où l'on observe une dislocation, centrée en  $u = 0$  et de largeur caractéristique  $l_0$ , séparant 2 zones commensurables ( $\xi = 0$  et  $\xi = -1$ ).

8. L'équation 3 montre que pour  $\gamma \neq 0$ , la fonction  $\frac{d\xi}{du}$  ne s'annule jamais. Elle garde donc un signe constant, nécessairement négatif dans le cas  $b < a$ . Par ailleurs,  $\frac{d\xi}{du}$  est une fonction périodique de  $\xi$  de période 1. Pour  $\gamma^2 \simeq 0$ ,  $\xi$  est donc une fonction décroissante de  $u$ , dont la dérivée est périodique de période 1 et s'annule quasiment pour  $\xi \in \mathbb{Z}$ . L'allure de la fonction  $\xi(u)$  est donc celle représentée sur la figure 4.

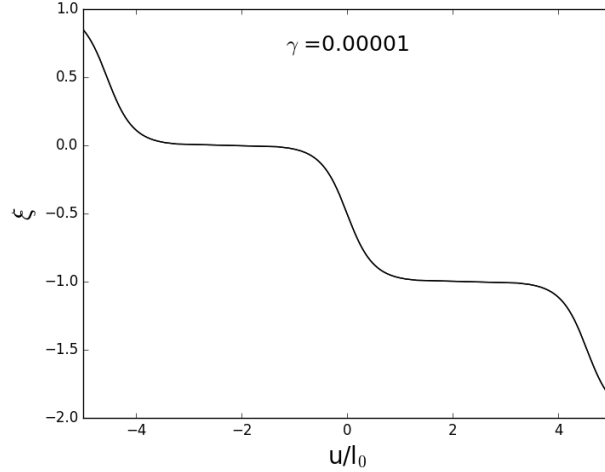


FIGURE 4 – Allure de la fonction  $\xi(u)$  pour  $\gamma \simeq 0$ . On a supposé  $\xi(u) = -\frac{1}{2}$  pour  $n = 0$ .

La chaîne d'atomes de surface contient maintenant une infinité de dislocations régulièrement espacées. Lorsque  $\gamma$  est voisin de 0, chaque dislocation sépare 2 régions commensurables, la largeur de chaque dislocation étant toujours de l'ordre de  $l_0$ .

9. La tension du ressort immédiatement à droite du  $n^{\text{ème}}$  atome est :

$$t_n = k(x_{n+1} - x_n - b) = ka(\xi_{n+1} - \xi_n + \frac{a-b}{a}) = ka(\xi_{n+1} - \xi_n + \frac{1}{P_0})$$

Dans la limite continue, on remplace  $\xi_{n+1} - \xi_n$  par  $\frac{d\xi}{du}$  de sorte que la tension du ressort immédiatement à droite de l'atome situé en  $u$  est :

$$t(u) = ka \left\{ \frac{d\xi}{du} + \frac{1}{P_0} \right\}$$

10. Pour  $\gamma$  voisin de 0, on a, d'après l'équation 3 :

$$\left( \frac{d\xi}{du} \right)^2 \approx \frac{1}{l_0^2} \sin^2 \pi x$$

Comme  $\frac{d\xi}{du}$  est négatif, on a :

$$\frac{d\xi}{du} \approx -\frac{1}{l_0} |\sin \pi x|$$

et donc :

$$t(u) \approx ka \left\{ -\left| \frac{\sin \pi \xi}{l_0} \right| + \frac{1}{P_0} \right\}$$

La fonction  $t$  est représentée en fonction de  $\xi$  sur la figure 5, pour  $\gamma = 0,00001$  et  $l_0/P_0 = 0,47$ . Si on coupe la chaîne en un point où la tension  $t$  est nulle, il ne se passe rien. De tels points existent si et seulement si

$$\frac{l_0}{P_0} \leq 1.$$

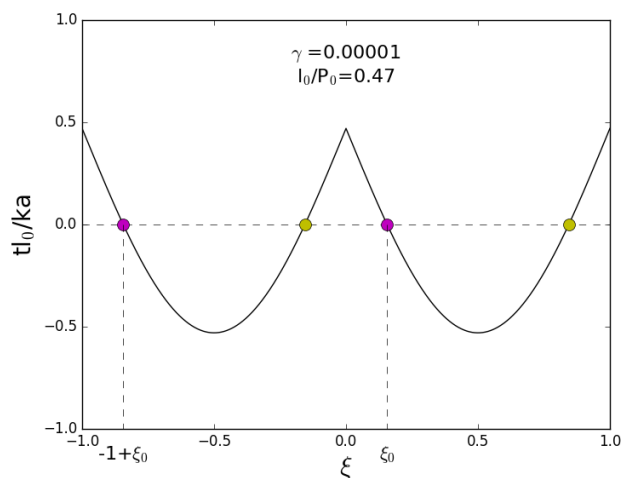


FIGURE 5 – Tension du ressort immédiatement à droite de l’atome situé en  $u$  en fonction de  $\xi(u)$ . Les points de tension nulle sont indiqués par les ronds de couleur.

- On suppose que l’on coupe la chaîne en un des points de tension nulle représenté en violet sur la figure 5 et on considère la partie droite de la chaîne obtenue après découpe. Si l’on déplace l’extrémité de la chaîne vers la gauche (i.e. on rend  $\xi$  plus négatif), la tension du ressort situé immédiatement à droite de l’extrémité augmente et a tendance à ramener l’extrémité vers sa position d’équilibre. De même si on déplace l’extrémité vers la droite, la tension du ressort la ramène vers l’équilibre. On a donc affaire à un équilibre stable.

Au contraire, pour un point jaune, la tension du ressort accentue le déplacement imposé et l’équilibre est instable.

La figure 6 rassemble sur un même schéma, la variation de  $\xi$  avec  $u$  et la variation de  $t$  avec  $\xi$ . Les points de tension nulle sont indiqués sur la courbe  $\xi(u)$ , en violet pour les points d’équilibre stable, en jaune pour les points d’équilibre instable.

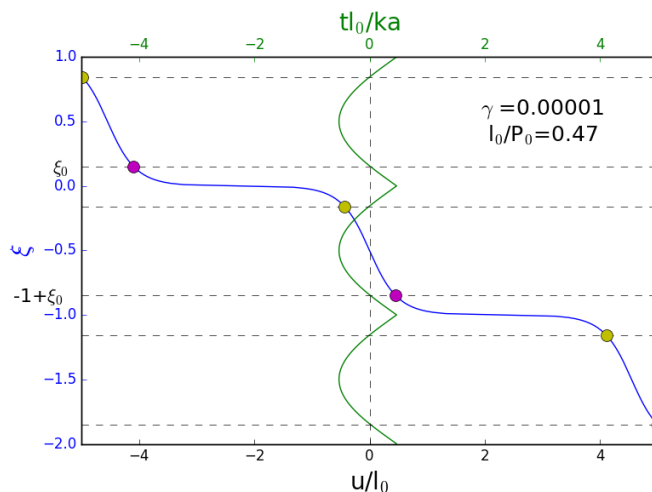


FIGURE 6 – Courbes  $\xi(u)$  et  $t(\xi)$ . Les points de tension nulle sont indiqués sur la courbe  $\xi(u)$ , en violet pour les points d’équilibre stable, en jaune pour les points d’équilibre instable.

- Un opérateur coupe la chaîne au point d’équilibre stable correspondant à un déplacement relatif

$\xi_0$  (voir figures 5 et 6) et amène réversiblement l'extrémité de la demi-chaîne de gauche jusqu'au point correspondant à  $-1+\xi_0$ . Il fait ainsi pénétrer une dislocation supplémentaire dans la demi-chaîne de gauche. Le travail qu'il fournit est celui de la tension  $t$  puisqu'il doit à chaque instant maintenir l'extrémité de la chaîne à l'équilibre. Une variation de  $d\xi$  correspond à un déplacement  $ad\xi$  de l'extrémité de la chaîne. On a donc :

$$W_{op} = a \int_{\xi_0}^{-1+\xi_0} t(\xi) d\xi$$

On voit sur la figure 5 que :

$$\int_{\xi_0}^{-1+\xi_0} t(\xi) d\xi = \int_0^{-1} t(\xi) d\xi$$

On en déduit :

$$W_{op} = ka^2 \int_0^{-1} \left\{ - \left| \frac{\sin \pi \xi}{l_0} \right| + \frac{1}{P_0} \right\} d\xi = ka^2 \int_0^{-1} \left\{ \frac{\sin \pi \xi}{l_0} + \frac{1}{P_0} \right\} d\xi$$

et

$$W_{op} = ka^2 \left( \frac{2}{\pi l_0} - \frac{1}{P_0} \right)$$

13. La chaîne sans dislocation est la solution la plus stable si et seulement si  $W_{op} > 0$ , c'est à dire si et seulement si :

$$\frac{l_0}{P_0} < \frac{2}{\pi}$$

La condition précédente s'écrit :

$$a - b < \frac{2a}{\pi l_0}$$

Si le désaccord de paramètre de maille entre volume et surface est inférieure à  $\frac{2a}{\pi l_0}$ , la solution la plus stable est la solution sans dislocation où tous les atomes de surface sont au fond des puits du potentiel  $W$ . Quand le désaccord de paramètre de maille devient plus grand que la valeur critique, la chaîne présente des dislocations.

14. Le modèle présenté ci-dessus décrit bien, au moins de manière qualitative, les observations expérimentales de la surface Au(111). Il permet de comprendre l'alternance périodique de zones dites commensurables où les atomes de surface sont quasiment sur les sites de l'empilement du volume et de dislocations où les atomes sont hors site. Pour perfectionner ce modèle, il faut prendre en compte l'existence de deux types de sites (ceux de l'empilement cfc et ceux de l'empilement hcp). On peut par exemple décrire le volume par un potentiel à 2 puits par période et introduire des profondeurs de puits différentes pour les sites cfc et hcp. Cela permet de rendre compte des largeurs différentes pour les zones commensurables cfc et hcp.

## II Interactions de Van der Waals

15. Dans le modèle semi-classique de Bohr, le moment cinétique de l'électron par rapport au proton est quantifié en multiples entiers de  $\hbar$ . Pour l'état fondamental, l'orbite de l'électron est circulaire de rayon  $a_0$ . On a donc :

$$mva_0 = \hbar$$

Le principe fondamental de la dynamique donne par ailleurs pour un mouvement circulaire uniforme :

$$m \frac{v^2}{a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$$

On en déduit :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

16. L'énergie  $E_0$  de l'état fondamental s'écrit :

$$E_0 = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2}$$

L'énergie d'ionisation  $E_I$  est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'état fondamental à un état d'énergie nulle (i.e. sans vitesse et à une distance infinie du proton). On a donc :

$$E_I = -E_0 = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$$

Cette énergie d'ionisation est appelée Rydberg (1 Ry = 13,6 eV).

17. On a :  $\vec{p}_1 = e\vec{N}\vec{O} = ea_0\vec{u}_z$ , d'où  $p_1 = 8,5 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 2,57 \text{ D}$ .

18. On a

$$V_1(r, \theta) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{OM} - \frac{1}{NM} \right]$$

et

$$NM = \sqrt{(\vec{OM} + \vec{NO})^2} = r\sqrt{1 + 2\left(\frac{a_0}{r}\right)\cos\theta + \left(\frac{a_0}{r}\right)^2} \approx r\left(1 + \frac{a_0}{r}\cos\theta\right)$$

à l'ordre un en  $\frac{a_0}{r}$ .

En en déduit donc, à l'ordre le plus bas en  $\frac{a_0}{r}$  :

$$V_1(r, \theta) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{a_0}{r}\cos\theta} \right] = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{a_0 \cos\theta}{r^2}$$

d'où :

$$V_1(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r}{r^2}$$

19. On a :

$$\vec{E}_1 = -\vec{\text{grad}}V_1$$

d'où :

$$\begin{aligned} \vec{E}_1(M) &= -\frac{\partial V_1}{\partial r}\vec{u}_r - \frac{1}{r}\frac{\partial V_1}{\partial \theta}\vec{u}_\theta \\ \Rightarrow \vec{E}_1(M) &= \frac{ea_0}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{2\cos\theta}{r^3}\vec{u}_r + \frac{\sin\theta}{r^3}\vec{u}_\theta \right] \\ \Rightarrow \vec{E}_1(M) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}_1] \end{aligned} \quad (4)$$

A grande distance, le champ  $\vec{E}_1$  décroît en  $1/r^3$ , plus rapidement que celui créé par une charge ponctuelle ( $1/r^2$ ). Les champs créés par les charges +e et -e se compensent pratiquement.

20. L'énergie d'interaction entre la charge  $q$  placée en M et le dipôle  $\vec{p}_1$  placé en O est  $qV_1(M)$ .

21. L'énergie d'interaction des deux dipôles s'écrit :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -eV_2(N) + eV_2(O) = -e(V_2(O) + \vec{\text{grad}}V_2(O) \cdot \vec{ON}) + eV_2(O) = e\vec{E}_2(O) \cdot \vec{NO} = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2(O)$$

De même

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(M)$$

22. Avec la géométrie considérée, on a :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(M) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r)(\vec{p}_2 \cdot \vec{u}_r) - \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2]$$

En considérant les composantes de  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$  parallèle et perpendiculaire à  $\vec{u}_z$ , on voit que :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi]$$

d'où :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi]$$

23. Les dipôles instantanés de deux atomes d'hydrogène ont des orientations qui varient aléatoirement et indépendamment l'une de l'autre. La moyenne dans le temps de  $\mathcal{E}_{dip-dip}$  est donc nulle. L'interaction entre leurs dipôles instantanés ne conduit pas à une interaction entre 2 atomes d'hydrogène.

24. Le dipôle induit  $\vec{p}_{ind}$  d'un atome ou d'une molécule est le dipôle qu'il (elle) acquiert lorsqu'il (elle) est plongé(e) dans un champ électrique  $\vec{E}$ . Ce dipôle est lié à la déformation du nuage électronique de l'atome ou de la molécule par le champ électrique  $\vec{E}$ . On définit la polarisabilité  $\alpha$  par :

$$\vec{p}_{ind} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$$

L'équation 4 montre immédiatement que la polarisabilité  $\alpha$  a la dimension d'un volume. Pour un atome d'hydrogène, l'ordre de grandeur de  $\alpha$  est donc nécessairement  $a_0^3$ .

25. La force  $\vec{F}_{p_2 \rightarrow q_1}$  exercée sur la charge  $q_1$  par le dipôle  $\vec{p}_2$  qu'elle induit pour l'atome ou la molécule placée en  $M$  est :

$$\vec{F}_{p_2 \rightarrow q_1} = q_1 \vec{E}_2(O) = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3(\vec{p}_2 \cdot (-\vec{u}_r))(-\vec{u}_r) - \vec{p}_2]$$

On a :

$$\vec{p}_2 = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_1(M) = \alpha \epsilon_0 \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$

d'où :

$$\vec{F}_{p_2 \rightarrow q_1} = \frac{2\alpha\epsilon_0 q_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^5} \vec{u}_r$$

26.

$$\vec{F}_{q_1 \rightarrow p_2} = -\frac{2\alpha\epsilon_0 q_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^5} \vec{u}_r$$

L'énergie d'interaction correspondante est donnée par :

$$-\overrightarrow{\text{grad}}\mathcal{E} = \vec{F}_{q_1 \rightarrow p_2} = -\frac{2\alpha\epsilon_0 q_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^5} \vec{u}_r$$

$$\mathcal{E} = -\frac{\alpha\epsilon_0 q_1^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4}$$

et :

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2}\alpha\epsilon_0 E_1^2(M)$$



27. D'après la question 19, on a :

$$\vec{E}_1(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}_1] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2p_1 \cos \theta \vec{u}_r + p_1 \sin \theta \vec{u}_\theta] \quad (5)$$

On a donc :

$$E_1^2(M) = \frac{p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} [4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta] = \frac{p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} [1 + 3 \cos^2 \theta]$$

et

$$\mathcal{E}_{dip-ind} = -\frac{1}{2} \alpha \epsilon_0 E_1^2(M) = -\frac{\alpha}{2\epsilon_0} \frac{p_1^2}{(4\pi r^3)^2} [1 + 3 \cos^2 \theta]$$

28. On a  $p_1 = ea_0$ ,  $\alpha \approx 4\pi a_0^3$  et d'après la question 16,  $E_I = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$ . Par ailleurs :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{3}$$

On a donc :

$$\mathcal{E}_{dip-ind,H-H} \approx \langle \mathcal{E}_{dip-ind} \rangle \approx -2 \frac{\alpha^2 E_I}{(4\pi)^2 r^6} \approx -2 E_I \left( \frac{a_0}{r} \right)^6$$

Cette approche est incomplète car on n'a pas tenu compte de la modification du dipôle  $\vec{p}_1$  par le champ créé par le dipôle qu'il induit sur le deuxième atome (interaction dipôle induit-dipôle induit).

29. Dans le cadre d'un modèle d'électron élastiquement lié, la position M de l'électron d'un atome d'hydrogène (dont le proton est en O) plongé dans un champ électrique  $\vec{E}$  est donnée par :

$$-K \overrightarrow{OM} - e\vec{E} = \vec{0}$$

Le dipôle électrique correspondant est  $-e \overrightarrow{OM} = \frac{e^2}{K} \vec{E}$ . On en déduit :

$$\alpha \epsilon_0 = \frac{e^2}{K}$$

et

$$K = \frac{e^2}{\alpha \epsilon_0}$$

30. D'après la question 19, la force  $\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2}$  exercée par le dipôle de l'atome 1 sur l'électron de l'atome 2 vaut :

$$\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_2^3} [3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}_1]$$

où

$$\vec{p}_1 = -e(x_1 \vec{u}_x + y_1 \vec{u}_y + z_1 \vec{u}_z)$$

$$r_2 = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + (r + z_2)^2}$$

et

$$\vec{u}_r = \frac{1}{r_2} (x_2 \vec{u}_x + y_2 \vec{u}_y + (r + z_2) \vec{u}_z)$$

$\vec{p}_1$  est un infiniment petit du premier ordre en  $\frac{x_1}{r}$ ,  $\frac{y_1}{r}$  et  $\frac{z_1}{r}$ . Pour obtenir l'expression de  $\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2}$  à l'ordre le plus bas en  $\frac{x_1}{r}$ ,  $\frac{y_1}{r}$ ,  $\frac{z_1}{r}$ ,  $\frac{x_2}{r}$ ,  $\frac{y_2}{r}$  et  $\frac{z_2}{r}$ , il suffit donc de prendre :

$$r_2 \approx r \quad \text{et} \quad \vec{u}_r \approx \vec{u}_z$$

On obtient ainsi :

$$\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [x_1 \vec{u}_x + y_1 \vec{u}_y - 2z_1 \vec{u}_z]$$

31. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron 2 donne immédiatement :

$$m \frac{d^2 \overrightarrow{O_2 M_2}}{dt^2} = -K \overrightarrow{O_2 M_2} + \overrightarrow{F}_{p_1 \rightarrow e_2}$$

En projetant sur les axes x, y et z, on obtient les 3 équations :

$$\begin{cases} m\ddot{x}_2 = -Kx_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} x_1 \\ m\ddot{y}_2 = -Ky_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} y_1 \\ m\ddot{z}_2 = -Kz_2 + 2\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} z_1 \end{cases}$$

En procédant de la même façon pour l'électron 1 et en posant :

$$\omega_0^2 = \frac{K}{m} \quad \text{et} \quad \omega_1^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3}$$

on obtient les 6 équations :

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 = -\omega_0^2 x_1 - \omega_1^2 x_2 \\ \ddot{x}_2 = -\omega_0^2 x_2 - \omega_1^2 x_1 \\ \ddot{y}_1 = -\omega_0^2 y_1 - \omega_1^2 y_2 \\ \ddot{y}_2 = -\omega_0^2 y_2 - \omega_1^2 y_1 \\ \ddot{z}_1 = -\omega_0^2 z_1 + 2\omega_1^2 z_2 \\ \ddot{z}_2 = -\omega_0^2 z_2 + 2\omega_1^2 z_1 \end{cases}$$

Le rapport  $\frac{\omega_1^2}{\omega_0^2}$  vaut :

$$\frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 K r^3} = \frac{\alpha}{4\pi r^3} = \left(\frac{a_0}{r}\right)^3$$

On a donc  $\omega_1 \ll \omega_0$ .

32. Les équation satisfaites par  $X = x_1 + x_2$  et  $X' = x_1 - x_2$  s'obtiennent très facilement en sommant ou soustrayant les deux premières équations précédentes :

$$\begin{cases} \ddot{X} = -(\omega_0^2 + \omega_1^2)X \\ \ddot{X}' = -(\omega_0^2 - \omega_1^2)X' \end{cases}$$

$X$  et  $X'$  sont donc les coordonnées de 2 oscillateurs harmoniques indépendants et les pulsations propres associées aux mouvements suivant x des électrons sont :

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2} \approx \omega_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right]$$

et

$$\omega' = \sqrt{\omega_0^2 - \omega_1^2} \approx \omega_0 \left[ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right]$$

De même, les pulsations propres associées au mouvement suivant y sont également  $\omega$  et  $\omega'$ . Pour le mouvement suivant z, les pulsations propres sont :

$$\omega_z = \sqrt{\omega_0^2 + 2\omega_1^2} \approx \omega_0 \left[ 1 + \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right]$$

et

$$\omega'_z = \sqrt{\omega_0^2 - 2\omega_1^2} \approx \omega_0 \left[ 1 - \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^6 \right]$$

33. Les niveaux d'énergie associés à un oscillateur harmonique de pulsation propre  $\omega$  sont donnés par :

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \text{où } n \in \mathbb{N}$$

34. On peut considérer que tous les oscillateurs harmoniques associés aux modes propres de vibration précédemment déterminés sont dans leur état fondamental si :

$$\hbar\omega, \hbar\omega', \hbar\omega_z \text{ et } \hbar\omega'_z \gg k_B T$$

Il suffit pour cela d'avoir :

$$\hbar\omega_0 \gg k_B T$$

Comme  $\hbar\omega_0$  est de l'ordre de la dizaine d'électron-volts, cette condition est vérifiée dès que la température est très petite devant  $10^5$  K. Elle est en particulier largement vérifiée à température ambiante.

35. L'énergie  $U$  du système s'écrit alors :

$$U = 2 \times \frac{1}{2}\hbar\omega + 2 \times \frac{1}{2}\hbar\omega' + \frac{1}{2}\hbar\omega_z + \frac{1}{2}\hbar\omega'_z$$

le facteur 2 devant les 2 premiers termes du second membre venant de la dégénérescence x, y. On a donc :

$$U \approx 3\hbar\omega_0 \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{r} \right)^6 \right]$$

36. Le premier terme de l'expression précédente correspond à la somme des énergies propres des 2 atomes. Le deuxième correspond à l'énergie d'interaction entre les 2 atomes. Cette énergie qui varie comme  $-\frac{1}{r^6}$  correspond à une interaction attractive entre les 2 atomes.
37. L'expression générale de l'interaction dipôle induit - dipôle induit entre deux atomes ou molécules polarisables s'écrit :

$$\mathcal{E}_{ind-ind} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi)^2 r^6} \frac{E_{I1} E_{I2}}{E_{I1} + E_{I2}}$$

où  $E_{Ii}$  est l'énergie d'ionisation de l'atome  $i$  et  $\alpha_i$  sa polarisabilité. Dans le cas de 2 atomes d'hydrogène, elle devient :

$$\mathcal{E}_{ind-ind} = -\frac{3E_I}{4} \frac{\alpha^2}{(4\pi)^2 r^6} = -\frac{3E_I}{4} \left( \frac{a_0}{r} \right)^6$$

On retrouve bien le résultat de la question précédente si on identifie  $E_I$  à  $\hbar\omega_0$ , ce qui est physiquement correct.

38. À un facteur numérique de l'ordre de l'unité près, on retrouve le même résultat qu'à la question 28.
39. Avec  $E_I = 13,6$  eV et  $a_0 = 0,053$  nm, on a :

$$\mathcal{E}_{ind-ind} = -\frac{A}{r^6}$$

où  $A \simeq 2.10^{-4}$  meV.nm<sup>6</sup>.

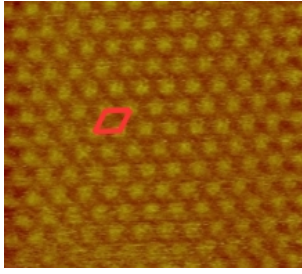


FIGURE 7 – Maille élémentaire du réseau cristallin moléculaire

### III Adsorption de molécules discotiques sur un substrat d'or

40. La maille élémentaire du réseau cristallin moléculaire est le parallélogramme représenté en rouge sur la figure 7.

Les 4 molécules situées aux sommets de la maille élémentaire appartiennent chacune à 4 mailles. Il y a donc une molécule par maille élémentaire.

41. Les directions équivalentes à la direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$  sont représentées en vert sur la figure 8.
42. La surstructure caractéristique de la reconstruction de surface de Au(111) permet d'orienter les images de microscopie à effet tunnel. Ainsi sur la figure 9 de l'énoncé, la ligne pointillée jaune, correspondant à des atomes de surface hors site, repère une direction de type  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . On voit également sur la figure 9 de l'énoncé que le réseau moléculaire est orienté à  $30^\circ$  de cette direction. Les 2 directions de la maille élémentaire du réseau moléculaire sont donc des directions de type  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ .
43. Le modèle du réseau  $\alpha$  représenté en bleu sur la figure 11 de l'énoncé est bien orienté, les 2 directions de la maille élémentaire sont bien des directions de type  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . On voit par ailleurs sur cette figure que la distance entre molécules voisines du réseau  $\alpha$  est égale à 7 fois la distance entre atomes d'or voisins, soit  $7 \times 0,288 = 2,02$  nm, ce qui est compatible avec les observations expérimentales.
44. La ligne rouge sur la figure du document réponse fournit une des directions de la maille élémentaire du réseau  $\beta$ . Puisque les noeuds du réseau  $\beta$  sont à l'aplomb d'atomes d'or et puisque les paramètres de maille des réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont quasiment identiques, il est facile de positionner les noeuds du réseau  $\beta$  sur la ligne rouge (point A et B). On obtient ensuite les autres noeuds du réseau  $\beta$  en appliquant la même rotation à l'autre direction de la maille élémentaire du réseau  $\alpha$  (voir figure 9). La valeur précise de l'angle  $\theta$  entre les 2 réseaux s'obtient en écrivant que le

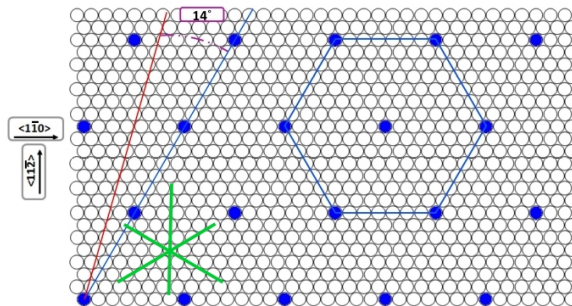


FIGURE 8 – Directions équivalentes à la direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$  (en vert).

point A est à l'aplomb d'un atome d'or. On a :

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}}{7} \Rightarrow \theta = 13,9^\circ$$

Le paramètre de maille du réseau  $\beta$  est  $\sqrt{\sqrt{3}^2 + 7^2} * 0,288 = \sqrt{52} * 0,288 \simeq 2,08$  nm. Vu la résolution expérimentale annoncée (0,1 nm), il n'est pas possible de mesurer la différence de paramètre de maille entre les 2 réseaux.

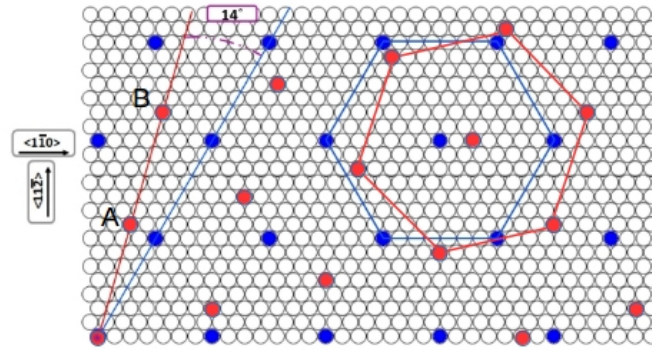


FIGURE 9 – Réseaux  $\alpha$  (en bleu) et  $\beta$  (en rouge)

45. Les interactions de Van der Waals imposent à la molécule d'être à plat sur le substrat.
46. La valeur numérique de l'énergie d'interaction de Van der Waals entre groupements  $\text{CH}_3$  est 1000 fois supérieure, pour une même distance d'interaction, à celle trouvée dans la partie II pour l'interaction entre 2 atomes d'hydrogène. La taille des groupements  $\text{CH}_3$ , nettement plus grande que  $a_0$  est sans doute à l'origine de cette différence. Dans le modèle développé pour l'atome d'hydrogène, il suffit en effet de multiplier l'extension du nuage électronique par 3,2 pour multiplier l'énergie d'interaction par  $3,2^6 \simeq 1000$  à distance d'interaction donnée. Pour  $r=0,5$  nm,  $\mathcal{E}_{ind-ind} \simeq 11$  meV, ce qui correspond à une température d'environ 130 K.
47. L'origine de la répulsion stérique entre 2 molécules est la non-interpénétrabilité de leurs nuages électroniques.  
La figure 10 représente le potentiel  $W(d)$ , appelé potentiel de Lennard Jones, en fonction de  $d$ . On voit que la partie répulsive se comporte comme un véritable mur qui rend très improbable le rapprochement de deux groupements  $\text{CH}_3$  en deçà de  $\sigma = 0,4$  nm.
48. La distance mesurée entre 2 molécules est  $2 \pm 0,1$  nm et la largeur d'une molécule à plat sur la surface est 2.2 nm. La géométrie représentée sur la figure 13 de l'énoncé pour deux molécules voisines n'est donc pas possible en gardant les molécules à plat sur la surface.
49. Les interactions attractive ou répulsive entre groupements  $\text{CH}_3$  varient très vite avec la distance entre les groupements : il suffit de doubler la distance pour diminuer l'interaction attractive de  $2^6$  (= 64) (en valeur absolue) ou de diminuer la distance d'un facteur 2 pour augmenter l'interaction répulsive d'un facteur  $2^{12}$  (= 4096). Cela justifie de ne prendre en compte que les interactions entre les groupements situés aux extrémités des chaînes alkyles.  
L'énergie d'interaction entre 2 molécules dépend de leur orientation, caractérisée par l'angle  $\phi$ . Vu la symétrie des molécules, cette dépendance présente une périodicité de  $60^\circ$ . Autour de  $\phi = 0^\circ$ , les interactions stériques dominent, il y a recouvrement entre chaînes alkyles, ce qui est hautement défavorable, l'énergie d'interaction est très positive. Autour de  $\phi = 15^\circ$  et de  $\phi = 45^\circ$  (ce qui correspond également à  $\phi = -15^\circ$ ), 2 des chaînes alkyles ont leurs extrémités

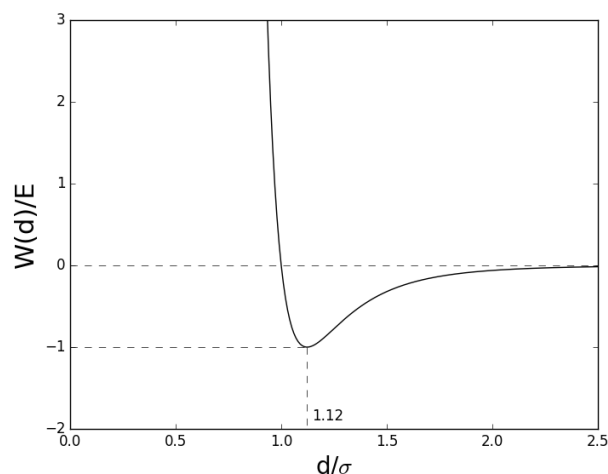


FIGURE 10 – Potentiel de Lennard Jones

très proches (voir figure 11) ce qui conduit à une forte attraction de Van der Waals entre les molécules. L'énergie d'interaction est négative.

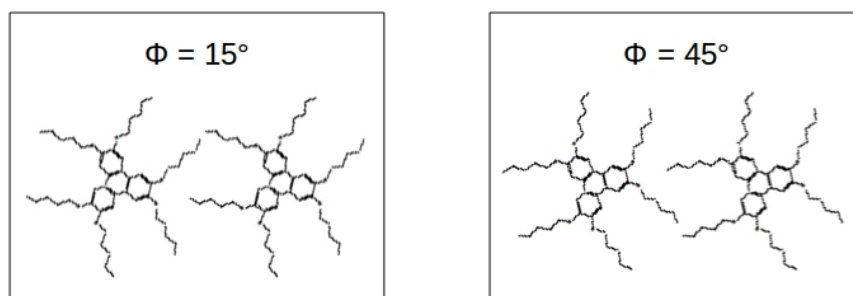


FIGURE 11 – 2 molécules H5T voisines orientées à  $\phi = 15^\circ$  et  $\phi = 45^\circ$ .

50. Pour le réseau  $\alpha$ , dont l'une des directions est la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , le triangle triphénylène peut être orienté à  $\pm 15^\circ$  par rapport à la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  (triangles bleus sur la figure 12). Pour le réseau  $\beta$ , désorienté de  $14^\circ$  par rapport à  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , les deux orientations possibles du triangle triphénylène sont à  $\simeq 0^\circ$  et  $\simeq 30^\circ$  par rapport à la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ . Les triangles correspondants sont représentés en rouge sur la figure 12.

Remarque : l'orientation du réseau  $\beta$  à  $-14^\circ$  de  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  est également possible mais elle conduit aux mêmes orientations du triangle triphénylène.

51. Quelle que soit l'orientation du cœur triphénylène par rapport au substrat, l'énergie d'interaction est négative, ce qui traduit des interactions de Van der Waals attractives. L'orientation du cœur triphénylène à  $30^\circ$  de la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  est très nettement favorisée par les interactions de Van der Waals avec le substrat, avec une énergie d'interaction de  $-1,26$  eV par cœur. Les orientations à  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  et  $45^\circ$  ( $-15^\circ$ ) sont toutes équivalentes avec une énergie d'environ  $-1,17$  eV par cœur. Pour l'orientation à  $30^\circ$ , on constate sur l'insert de la figure 15 de l'énoncé qu'une des directions du triangle est la direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$  et qu'un atome d'or est quasiment à l'aplomb de chacun des 3 groupements phényl. Cela explique sans doute les fortes interactions attractives de Van der Waals.

52. Pour le réseau  $\alpha$ , l'orientation du cœur triphénylène est de  $\pm 15^\circ$  par rapport à la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$

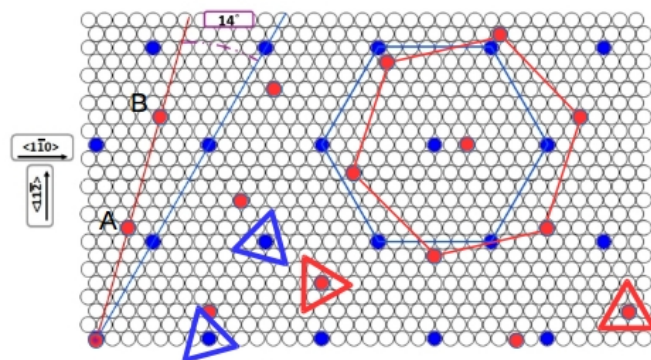


FIGURE 12 – Orientation possible des cœurs triphénylène pour les réseaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

et l'énergie d'interaction cœur triphénylène/substrat par molécule est d'environ -1,17 eV. Pour le réseau  $\beta$ , l'orientation du cœur triphénylène est de  $30^\circ$  par rapport à la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  et l'énergie d'interaction cœur triphénylène/substrat par molécule est d'environ -1,26 eV.

53. Les inserts de la figure 15 de l'énoncé, reproduits ici sur la figure 13, permettent de constater que :
- pour l'orientation à  $15^\circ$  du cœur triphénylène par rapport à la direction  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ , 3 des 6 chaînes alkyles sont orientées dans des directions de type  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  (il en serait de même pour l'orientation à  $-15^\circ$ ).
  - pour l'orientation à  $30^\circ$ , aucune des chaînes alkyles n'est orientée dans une direction de type  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ .

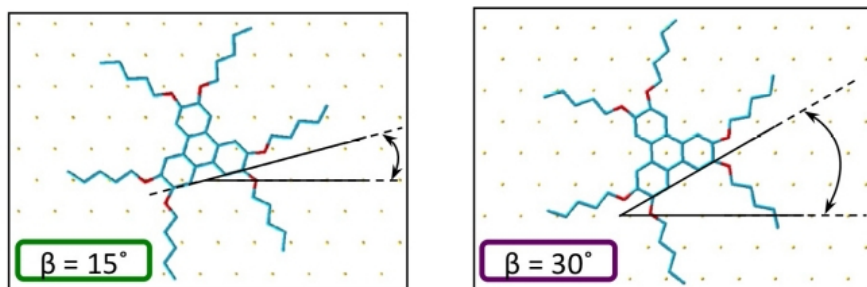


FIGURE 13 – Orientation des chaînes alkyles par rapport au réseau atomique.

54. Sachant que chaque chaîne alkyle contient 5 groupements  $\text{CH}_3$  (ou  $\text{CH}_2$ ), on en déduit que l'énergie d'interaction chaînes alkyles/substrat par molécule H5T est
- pour le réseau  $\alpha$  :  $-3 \times \left(1 + \frac{1}{p}\right) \times 5 \times 0,105 \text{ eV}$
  - pour le réseau  $\beta$  :  $-6 \times \frac{1}{p} \times 5 \times 0,105 \text{ eV}$
55. L'énergie totale des interactions molécule-substrat par molécule H5T est donc :

- pour le réseau  $\alpha$  :

$$\varepsilon_\alpha = \left[ -1,17 - 3 \times \left(1 + \frac{1}{p}\right) \times 5 \times 0,105 \right] \text{ eV}$$

- pour le réseau  $\beta$  :

$$\varepsilon_\beta = \left[ -1,26 - 6 \times \frac{1}{p} \times 5 \times 0,105 \right] \text{ eV}$$

56. Les observations expérimentales suggèrent que le réseau  $\alpha$  est stabilisé par les interactions chaînes alkyles/substrat tandis que le réseau  $\beta$  est stabilisé par les interactions coeur triphénylène/substrat.
57. L'ensemble statistique considéré ici est l'ensemble grand canonique.
58.  $\xi$  est appelée fonction de partition pour un site.  
La probabilité de non-occupation d'un site est  $\frac{1}{\xi}$ . En écrivant que la somme des probabilités d'occupation et de non occupation est 1, on déduit :

$$\xi = 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

59. Comme les  $N_s$  sites sont indépendants, on a :

$$\Xi = \xi^{N_s}$$

Le grand potentiel  $\Omega$  s'écrit :

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi = -N_s k_B T \ln \xi$$

60. Le taux de couverture est la proportion de sites occupés. Il est donc égal à la probabilité d'occupation d'un site :

$$\theta = \frac{N_a}{N_s} = \frac{1}{\xi} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

Comme le système est en équilibre avec la solution, on a :

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \frac{c}{c_0}$$

On en déduit :

$$\theta = \frac{\frac{c}{c_0} e^{-\beta(\varepsilon-\mu_0)}}{1 + \frac{c}{c_0} e^{-\beta(\varepsilon-\mu_0)}}$$

La figure 14 présente le taux de couverture  $\theta$  en fonction de la concentration à température fixée et en fonction de la température à concentration fixée.

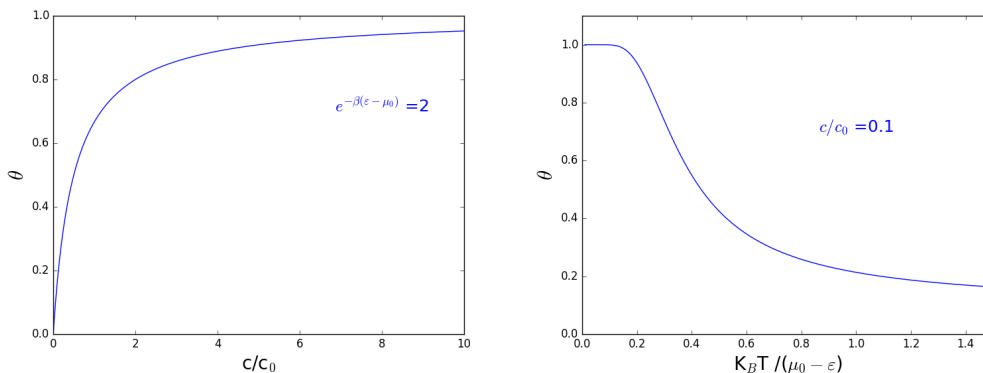


FIGURE 14 – Taux de couverture en fonction de la concentration à température fixée et en fonction de la température à concentration fixée.

61. Si tous les sites sont occupés, chaque molécule a 6 voisins. Comme il ne faut compter qu'une fois l'interaction entre 2 molécules, l'énergie d'interaction par molécule est alors  $3\varepsilon_i$ . Si seule une proportion  $\theta$  des sites sont occupés, l'énergie moyenne d'interaction par molécule est  $3\theta\varepsilon_i$ .



62. La fonction de partition devient :

$$\xi = 1 + e^{-\beta[\varepsilon+3\theta\varepsilon_i-\mu]}$$

et le taux de couverture est donc :

$$\theta = \frac{e^{-\beta[\varepsilon+3\theta\varepsilon_i-\mu]}}{1 + e^{-\beta[\varepsilon+3\theta\varepsilon_i-\mu]}}$$

63. On a donc :

$$\mu = \varepsilon + 3\theta\varepsilon_i + \frac{1}{\beta} \ln \frac{\theta}{1-\theta} = \varepsilon + \frac{3}{2}\varepsilon_i + \frac{3\varepsilon_i}{2}(2\theta - 1) + \frac{1}{\beta} \ln \frac{(2\theta - 1) + 1}{1 - (2\theta - 1)}$$

soit :

$$\beta(\mu - \mu^*) = \frac{2T_c}{T}x + \ln \frac{1-x}{1+x} = f(x) \quad (6)$$

où on a posé  $x = 1 - 2\theta$ ,  $\mu^* = \varepsilon + \frac{3}{2}\varepsilon_i$  et  $T_c = -\frac{3\varepsilon_i}{4k_B}$ .

64. La fonction  $f(x)$  est définie sur  $] -1, 1[$  ( $x = -1$  pour  $\theta = 0$  et  $x = 1$  pour  $\theta = 1$ ). La dérivée de la fonction  $f(x)$  s'écrit :

$$f'(x) = \frac{2T_c}{T} - \frac{2}{1-x^2}$$

Si  $T_c < T$ ,  $f'$  est toujours négative.

Si  $T_c > T$ ,  $f'$  s'annule pour  $x = \pm\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$ .

Par ailleurs,  $\lim_{x \rightarrow 1} f(x) = -\infty$  et  $\lim_{x \rightarrow -1} f(x) = +\infty$ .

La fonction  $f$  est représentée sur la figure 15 pour différentes valeurs de  $\frac{T}{T_c}$ .

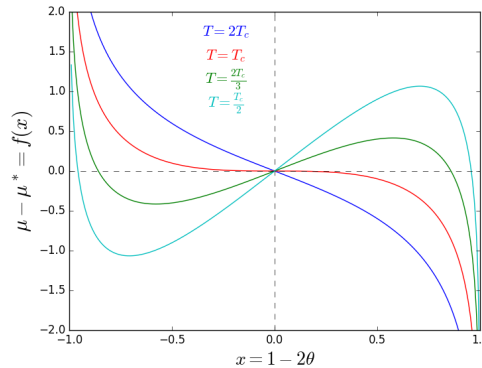


FIGURE 15 – Variations de la fonction  $f(x)$  pour différentes valeurs de  $\frac{T}{T_c}$ .

L'équation 6 montre que la figure 15 donne également l'allure des isothermes dans un diagramme  $(\theta, \mu)$  (il suffit de lire en ordonnées  $\mu - \mu^*$  et d'utiliser la relation  $x = 1 - 2\theta$ ). On voit donc que :

- pour  $T > T_c$ , il n'existe qu'une seule valeur de  $\theta$  satisfaisant l'équation 6.
- pour  $T < T_c$ , pour certaines valeurs de  $\mu$ , il peut exister 3 valeurs de  $\theta$  solutions de l'équation 6.

65. Il suffit de redessiner la courbe  $\mu - \mu^*$  fonction de  $x$  de la figure 15 en permutant les axes et en remplaçant  $x$  par  $\theta = \frac{1-x}{2}$  pour se rendre compte que lorsque  $T < T_c$ , il existe des zones où  $\theta$  est une fonction décroissante de  $\mu$  et donc de  $c$  (voir figure 16).

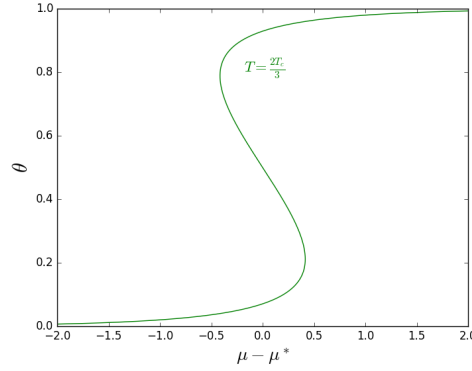


FIGURE 16 – Variations de  $\theta$  en fonction de  $\mu$  pour  $T < T_c$ .

Il n'est pas physique que le taux de couverture diminue lorsque la concentration de la solution augmente. Le modèle de champ moyen utilisé pour décrire les interactions ne permet pas de décrire correctement le phénomène observé, associé à une transition de phase du premier ordre. Pour une valeur du potentiel chimique où 3 valeurs de  $\theta$  sont possibles, le système se sépare en 2 phases de taux de couverture bien déterminés. L'isotherme réelle présente un palier qui correspond à la transition entre les 2 phases. La situation rencontrée ici est assez analogue à celle des isothermes du fluide de Van der Waals qui présentent des régions de compressibilité négative au voisinage de la transition liquide-gaz.).

66. La fonction  $f(x)$  est une fonction impaire de  $x$ . Les aires des portions de courbe situées respectivement en-dessus et en-dessous de la droite correspondant à  $f(x) = 0$  sont donc égales. La construction de Maxwell permet donc de montrer que le potentiel chimique d'équilibre entre les 2 phases est  $\mu^*$  quelle que soit  $T < T_c$ .
67.  $\gamma$  a la dimension d'une énergie divisée par une surface.  $\gamma$  s'exprime en  $\text{N.m}^{-1}$ . L'équivalent de  $\gamma$  à 3 dimensions est la pression définie par  $P = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu}$ .
68. D'après la question 59, le grand potentiel s'écrit :

$$\Omega = -N_s k_B T \ln \xi = -\frac{A}{\mathcal{A}} k_B T \ln \xi$$

Comme  $\mu$  et  $T$  fixent  $\theta$ , la dérivation se fait à  $\theta$  constant et on a :

$$\gamma = -\frac{1}{\mathcal{A}} k_B T \ln \left[ 1 + e^{-\beta[\varepsilon + 3\theta\varepsilon_i - \mu]} \right] \quad (7)$$

69. Si  $\theta \simeq 1$ ,  $\mu \gg \mu^*$  puisque  $\mu^*$  est le potentiel chimique qui correspond à  $\theta = \frac{1}{2}$ . On en déduit

$$\mu \gg \varepsilon + \frac{3}{2}\varepsilon_i > \varepsilon + 3\varepsilon_i$$

et

$$e^{-\beta[\varepsilon + 3\varepsilon_i - \mu]} \gg 1$$

L'expression 7 se simplifie donc en :

$$\gamma = \frac{1}{\mathcal{A}} [\varepsilon + 3\varepsilon_i - \mu] \quad (8)$$

70. Si les deux réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont simultanément à l'équilibre avec la solution, leurs tensions de surface doivent être égales (de la même manière que les pressions de 2 systèmes à l'équilibre doivent être égales).

71. Les observations expérimentales ne font pas apparaître de lacunes dans les réseaux  $\alpha$  et  $\beta$ . Leurs taux de couverture sont donc voisins de 1 et on peut utiliser l'expression 8 pour leurs tensions de surface.

La condition d'équilibre des 2 réseaux s'écrit donc :

$$\frac{1}{\mathcal{A}_\alpha}[\varepsilon_\alpha + 3\varepsilon_{i,\alpha} - \mu] = \frac{1}{\mathcal{A}_\beta}[\varepsilon_\beta + 3\varepsilon_{i,\beta} - \mu]$$

Soit, comme  $\mathcal{A}_\alpha = \mathcal{A}_\beta$  :

$$\varepsilon_\beta + 3\varepsilon_{i,\beta} = \varepsilon_\alpha + 3\varepsilon_{i,\alpha}$$

Cette condition est indépendante du potentiel chimique  $\mu$ . Elle est donc compatible avec les observations expérimentales puisqu'on observe la coexistence entre les deux réseaux à température ambiante pour différentes concentrations de la solution et donc différentes valeurs du potentiel chimique.

72. Le paramètre de maille du réseau  $\alpha$  est 2,02 nm (voir question 43). Celui du réseau  $\beta$  est 2,08 nm (voir question 44). La figure 17 de l'énoncé montre que les énergies d'interaction correspondant à ces 2 valeurs de la distance intermoléculaire sont quasiment égales. On en déduit que la condition d'équilibre des 2 réseaux s'écrit :

$$\varepsilon_\alpha \approx \varepsilon_\beta$$

73. D'après la question 55 on a :

$$\varepsilon_\alpha = \left[ -1,17 - 3 \times \left(1 + \frac{1}{p}\right) \times 5 \times 0.105 \right] \text{ eV}$$

et

$$\varepsilon_\beta = \left[ -1,26 - 6 \times \frac{1}{p} \times 5 \times 0.105 \right] \text{ eV}$$

On en déduit :

$$p = 1,06$$

L'orientation des chaînes alkyles suivant les directions de type  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  n'est donc pas beaucoup plus favorable que l'orientation suivant les autres directions.