ESPCI Deuxième année Année 2004-2005
Méthodes Mathématiques
Cyrille Barreteau
cbarreteau@cea.fr

Tutorat no 3
Théorème de Wulff et Forme d'équilibre des cristaux.

Résumé

Pour tout cristal la création d'une surface coûte de l'énergie, que nous noterons γ. De plus l'énergie nécessaire pour créer une surface dépend de l'orientation cristallographique de celle ci. L'orientation d'une surface est caractérisée par sa normale $\vec{n}$. On peut définir une surface géométrique appelée γ-plot obtenue de la façon suivante : à partir d'une origine O, on dessine un vecteur de direction $\vec{n}$ et de longueur $\gamma(\vec{n})$. Il est clair que si le cristal était totalement isotrope cette surface serait une sphère, tout écart à la sphéricité du γ-plot reflète l'anisotropie du cristal

Dans ce tutorat nous montrerons comment la forme du γ-plot peut permettre de déterminer la forme d'un cristal et réciproquement. Pour des raisons de simplicité nous considérerons le cas bidimensionnel où γ représente une énergie de ligne. Le γ-plot est alors une courbe fermée. Ce cas bidimensionnel a une application physique directe notamment pour l'étude de la forme d'îlots d'atomes déposés sur une surface.

1 Transformée de Legendre et interprétation géométrique

Avant d'aborder le problème de la forme d'équilibre des cristaux nous allons commencer par introduire une transformation mathématique que vous avez déjà vu en thermodynamique, mais dont nous allons donner une interprétation géométrique.

1.1 Définition de la transformée de Legendre

On considère une fonction $f(x)$ convexe et dérivable sur $\mathbb{R}$ (ou un intervalle de $\mathbb{R}$). La convexité de $f(x)$ impose que sa dérivée première est nécessairement croissante (ou dérivée seconde positive si f est deux fois dérivable) ce qui permet de conclure à la bijectivité de $f'(x)$ (sur un domaine approprié). Par conséquent pour une pente p donnée il existe un unique réel $x(p)$ tel que $f'(x(p)) = p$. On définit alors la fonction $g(p)$ comme l'opposé[1] de la valeur à l'origine de la tangente en $x(p)$ (voir figure 1). La fonction $g(p)$ s'écrit donc :

$$g(p) = xp - f \quad \text{avec} \quad p = f'(x) \tag{1}$$

Pour calculer $g(p)$ explicitement il faut déterminer l'inverse de la dérivée de f. En effet $x = \mathrm{f'}^{-1}(p)$ et donc :

$$g(p) = \mathrm{f'}^{-1}(p)p - f\left(\mathrm{f'}^{-1}(p)\right)$$

1.2 Une définition équivalente

On considère à présent la droite de pente p passant par l'origine. Soit $G(x,p) = px - f(x)$ la différence entre la droite px et la courbe. Montrez que pour p fixé la fonction $G(x,p)$ admet un maximum en un point unique $x(p)$ et que la transformée de Legendre de f correspond au maximum de la fonction $G(x,p)$:

$$g(p) = \sup_x [G(x,p)]$$

[1] On notera que les physiciens utilisent souvent une définition où $g(p)$ est égal à la valeur à l'origine de la tangente en $x(p)$. Cette définition est inspirée des transformations thermodynamiques classiques mais présente le désavantage de ne pas être aussi symétrique.

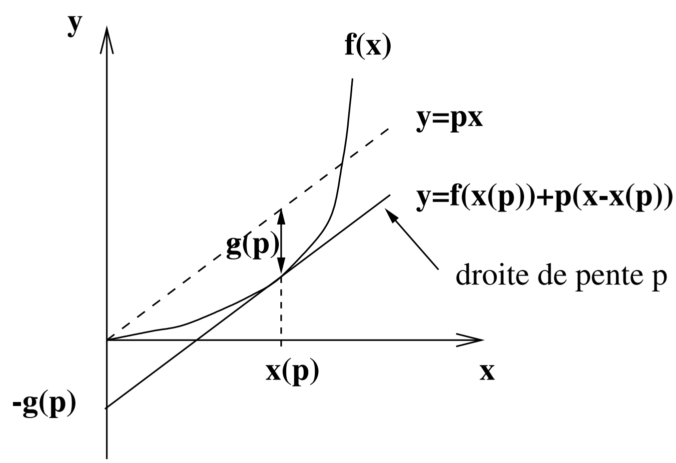

FIG. 1 – *Représentation géométrique de la transformée de Legendre.*

1.3 Exemples de transformée de Legendre

On considère la fonction $f(x) = x^2/2$, montrez que la transformée de Legendre de f est donnée par :

$$g(p) = \frac{p^2}{2}$$

Génerelisez ce résultat à une fonction $f(x) = x^\alpha/\alpha$ ($\alpha > 0$) en montrant que la transformée de Legendre s'écrit :

$$g(p) = \frac{p^\beta}{\beta} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} = 1$$

1.4 Transformée de Legendre et différentielle

Soit dg la difféntielle de la fonction p. Montrez (en utilisant l'équation 1) que :

$$dg = xdp$$

En déduire que :

$$g'(p) = x$$

Démontrez également ce résultat en partant de la définition explicite de la transformée de Legendre.

1.5 Transformée de Legendre inverse

La fonction $g(p)$ ayant pour dérivée première $g'(p) = x(p)$, il s'agit d'une fonction croissante car le point $x(p)$ se déplace vers les x croissants lorsque p grandit. Par conséquent $g(p)$ est également une fonction convexe dont on peut définir la transformée de Legendre $\tilde{f}(x)$:

$$\tilde{f}(x) = xp - g(p) \quad \text{avec} \quad x = g'(p)$$

Il apparait immédiatement que la transformée de Legendre est involutive c'est à dire qu'en appliquant la transformée deux fois de suite on retombe sur la fonction initale et donc $\tilde{f}(x) = f(x)$.

2 Théorème de Wulff

2.1 Position du problème

Soit un cristal "fini" limité par une courbe fermée L, l'énergie totale de création de la surface est égale à :

$$E_L = \oint_L \gamma(\mathbf{n})dl \tag{2}$$

$\gamma(\mathbf{n})$ étant l'énergie de surface (ou de ligne en dimension 1) par unité d'aire, pour une surface d'orientation $\mathbf{n}$. On note $y = y(x)$ la courbe décrivant L en coordonnées cartésiennes (pour simplifier on suppose que la courbe L est symétrique par rapport à l'axe des x).
a) Montrez que l'équation 2 peut s'écrire :

$$E_L = \int_{L'} f(y')dx$$

Où L' est la projection de L sur l'axe Ox et f est une fonction uniquement de $y' = dy/dx$ avec

$$f(y') = \gamma(y')\sqrt{1+y'^2} \tag{3}$$

b) Vérifiez que $f(\tan\theta) = \gamma/\cos\theta$. Autrement dit la fonction f représente l'énergie de surface par unite d'aire projetée sur l'axe x.

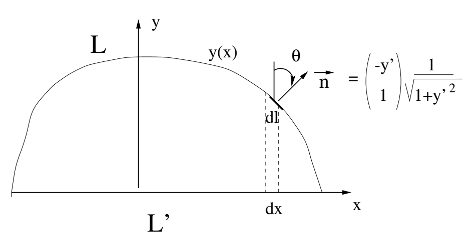

FIG. 2 – *Représentation schématique de la surface du cristal délimité par une courbe L.*

c) E_L doit être minimisée avec pour contrainte que la surface enfermée par la courbe L doit rester constante. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange montrez que le problème se ramène à la minimisation d'une intégrale de la forme :

$$F_L = \int_{L'} \mathcal{L}(y,y')dx$$

Où $\mathcal{L}(y,y') = f(y') - \lambda y$, λ étant le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte.

2.2 Résolution de l'équation d'Euler

a) Utiliser l'équation d'Euler-Lagrange pour en déduire l'équation satisfaite par $f(y')$.
b) Intégrer cette équation et montrer que l'on peut mettre f sous la forme :

$$f = -\lambda[(x-x_0)y' - (y-y_0)]$$

Où x_0 et y_0 sont des constantes d'intégration que l'on posera égales à zéro car l'origine des coordonnées est arbitraire, soit :

$$\frac{f(y')}{\lambda} = y - xy' \tag{4}$$

c) On note θ l'angle entre l'axe Oy et la normale $\vec{n}$. Il est alors pratique de représenter la solution sous forme paramétrisée $x(\theta), y(\theta)$. En utilisant les équations 3 et 4 et l'expression de y' en fonction de $\tan\theta$ montrez que l'on a :

$$x(\theta) = -\frac{1}{\lambda}(\gamma \sin\theta + \gamma' \cos\theta) \quad , \quad y(\theta) = -\frac{1}{\lambda}(-\gamma\cos\theta + \gamma' \sin\theta) \quad \text{où} \quad \gamma' = d\gamma/d\theta \tag{5}$$

2.3 Interprétation géométrique et construction de Wulff

a) Quelle est la forme d'équilibre du cristal lorsque le γ-plot est isotrope ?
b) En utilisant les équations 3 et 4, montrez que :

$$\frac{\gamma}{\lambda} = \vec{r}.\vec{n} = OH \tag{6}$$

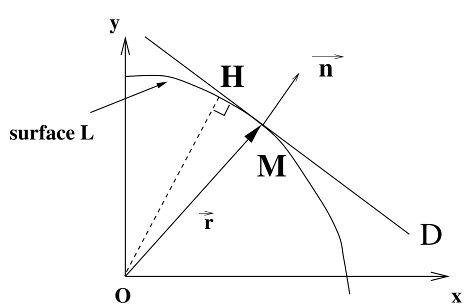

FIG. 3 – *Construction géométrique de Wulff.*

c) En déduire que la forme du cristal est donnée par l'enveloppe d'une famille de droite D. On rappelle (voir figure 4) que l'enveloppe d'une famille de droite est la courbe qui est tangente à chacune de ces droites.

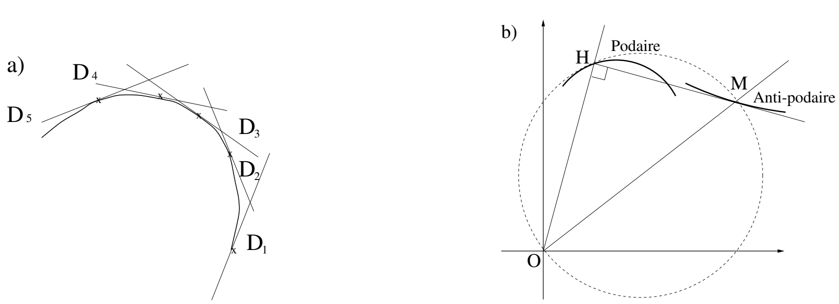

FIG. 4 – *a) Représentation géométrique de l'enveloppe d'une famille de droite.*
b) Illustration de la construction de la podaire d'une courbe.

Réciproquement, le γ-plot est obtenu comme le lieu des points H projetés du point O sur les tangentes au cristal. En terme mathématique on dit que le γ-plot est la podaire (vis à vis du point O) de la forme du cristal et la forme du cristal l'anti-podaire du γ-plot.

Il faut cependant préciser qu'il peut arriver que l'anti-podaire possède plusieurs "nappes" (voir figure 5) et dans ce cas il ne faut garder que celle contenant l'origine.

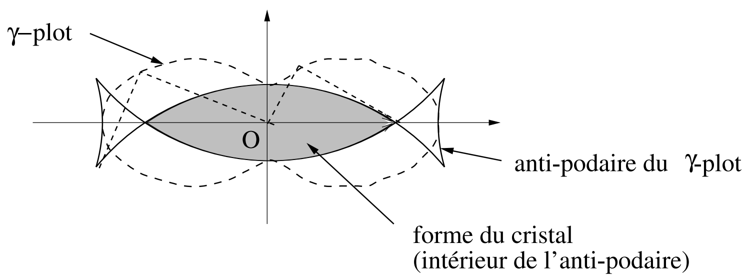

FIG. 5 – *Illustration de la construction de l'anti-podaire du γ-plot possédant plusieurs "nappes". Seule celle contenant l'origine (en gris) est physique et correspond à la forme du cristal.*

2.4 Un exemple simple

Il est important de noter que l'obtention de la forme d'équilibre donnée par la formule analytique de l'équation 5 n'est valable que si le γ-plot ne possède pas de points anguleux où γ' n'est pas définie. Par contre la construction géométrique de Wulff, est toujours valable et conduit à la bonne forme d'équilibre des cristaux même si le γ-plot présente des points de rebroussement. Dans ce cas le cristal possède des facettes correspondant à chacun de ses points de rebroussement.

A titre d'exemple considérons le cas d'un γ-plot donné par la formule $\gamma(\theta) = a(\cos\theta + \sin\theta)$, valable pour $0 < \theta < \pi/2$. Le reste du γ-plot s'obtenant par symétrie par rapport aux axes x et y. Montrez que le γ-plot est donné par la figure 6 ci-dessous. En déduire que la forme d'équilibre de ce cristal est un carré.

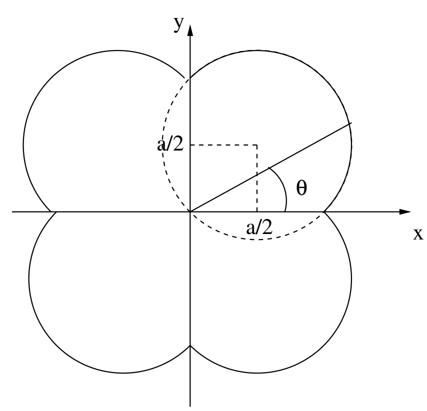

FIG. 6 – *γ-plot d'équation polaire* $\gamma(\theta) = a(\cos\theta + \sin\theta)$

Cet exemple correspond en fait à la forme d'équilibre d'un cristal bidimensionnel décrit par un modèle d'Ising n'incluant que des interactions entre premiers voisins sur un réseau carré.

3 Forme d'équilibre et convexité

3.1 Transformée de Legendre

Montrez qu'il est possible d'écrire les équations donnant $y(x)$ sous la forme :

$$y(x) = xp - \tilde{f} \quad \text{avec} \quad x = \frac{d\tilde{f}}{dp} \quad \text{et} \quad \tilde{f} = -\frac{1}{\lambda} f$$

Comment interprétez vous la forme du cristal en terme de transformée de Legendre ?
Réciproquement on a

$$\tilde{f}(p) = xp - y \quad , \quad p = \frac{dy}{dx}$$

Comment obtient-on le γ-plot en fonction de la forme du cristal ?

3.2 Convexité

Vous avez donc utilisé la tranformée de Legendre sans vous en apercevoir ni vous assurer que la condition de convexité était bien vérifiée. En fait on peut montrer que si la fonction $f(y') = \gamma(y')\sqrt{1+y'^2}$ possède une zone de concavité comme représentée sur la figure 7a) alors les orientations du cristal correspondant à cette zone sont instables. Montrez que la condition de stabilité peut s'écrire sous la forme :

$$\gamma(\theta) + \gamma''(\theta) > 0$$

De même on montre que la forme d'équilibre du cristal doit être convexe. Si un cristal présente une zone d'inversion de courbure avec une "protubérance" alors il est dans une situation hors d'équilibre et on observera un flux de matière j pour le ramener vers l'équilibre comme représenté schématiquement sur la figure 7b) ci-dessous.

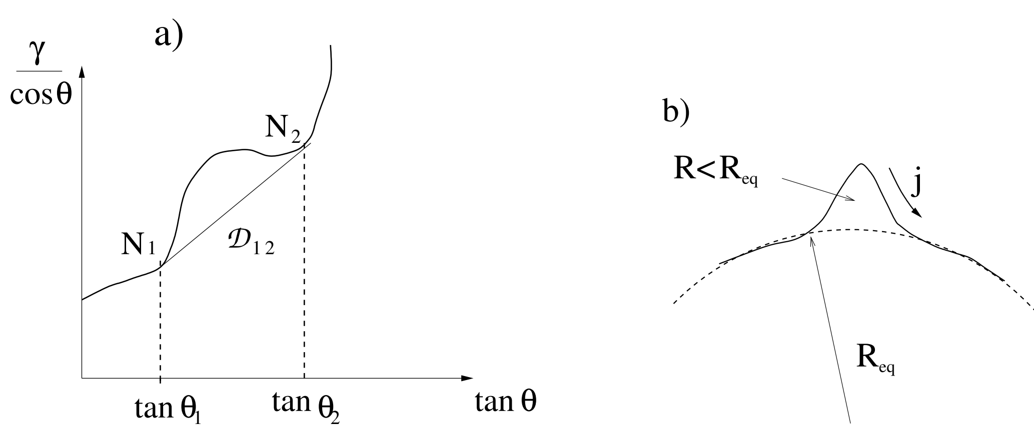

FIG. 7 – *Protubérance à la surface d'un cristal, et flux de matière pour revenir à l'équilibre.*