

# Le modèle d'Ising et la coexistence des phases

**L'eau et l'huile sont constituées de molécules qui bougent au hasard.  
Or, une goutte d'huile dans l'eau est sphérique à l'équilibre, sa forme est déterministe.  
Comment le hasard présent au niveau microscopique peut-il induire de tels effets à notre échelle ?**

Commençons par décrire une simple expérience mettant en évidence le phénomène de coexistence et de séparation des phases afin de motiver nos considérations mathématiques. Le système que nous nous proposons de considérer est un mélange de deux substances : l'huile et l'eau. Rappelons que l'huile et l'eau ont tendance à se repousser cependant une petite quantité d'huile peut être parfaitement dissoute dans l'eau et *vice-versa* (le mélange de phénol et d'eau serait un choix plus réaliste car ils sont plus miscibles, le mélange d'eau et de sel est aussi un bon exemple, mais le phénomène que nous voulons décrire est plus complexe dans ce cas). Comme nous le savons, la solubilité n'est pas infinie. En fonction de la température  $T$ , il existe des seuils de densités  $d_c^{h/e}(T)$  et  $d_c^{e/h}(T)$  (tous deux croissant avec  $T$ ) correspondant respectivement aux solutions saturées d'huile dans l'eau et d'eau dans l'huile. Ces deux types de solutions saturées sont appelées les phases pures « h/e » et « e/h » et correspondent à un équilibre parfait entre l'énergie et l'entropie.

Afin d'observer la séparation des phases dans ce système, tout ce que nous avons à faire est de prendre une solution quasiment saturée d'huile dans l'eau à densité  $d$  et à température  $T$ , et de laisser le système refroidir jusqu'à une température  $T'$  telle que  $d > d_c^{h/e}(T')$ . L'excès d'huile précipite et des gouttes macroscopiques apparaissent. L'intérieur des gouttes ne contient pas de l'huile pure : les gouttes sont en réalité des régions où nous voyons la phase e/h. Les gouttes nagent dans la phase h/e (si nous supposons qu'il n'y a pas de gravité, sinon la phase e/h se concentre en haut). Quelle est la loi qui gouverne le comportement des phases qui coexistent ?

La théorie phénoménologique classique affirme qu'il existe une énergie libre de surface  $\mathcal{I}$  associée aux bords des phases macroscopiques et que le système se dirige vers un état minimisant cette énergie. Si le système est

isotrope,  $\mathcal{I}$  est proportionnelle à l'aire. Ainsi, à l'équilibre parfait, il devrait y avoir une seule goutte de la phase e/h avec une forme sphérique flottant dans la phase h/e, étant donné que, par l'inégalité isopérimétrique, c'est la configuration énergétiquement la plus favorable.

Un défi mathématique est de confirmer cette théorie en partant d'une description microscopique du système ; d'expliquer l'existence de la solubilité et la saturation, la séparation des phases à l'échelle macroscopique, et de vérifier la prédiction de l'existence d'une goutte unique avec une forme spécifique. Il s'agit là de l'un des enjeux fondamentaux de la mécanique statistique : nous voulons comprendre comment le hasard qui est présent au niveau atomique peut induire des effets géométriques déterministes à notre échelle.

Essayons de construire un modèle simple de notre système. Un choix commode est d'utiliser un modèle bâti sur un réseau. Considérons donc une boîte carrée  $\Lambda(n)$  de côté  $n$  ( $n$  est très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro) sur le réseau des entiers  $\mathbb{Z}^2$ . Chaque site du réseau est occupé soit par une particule d'eau soit par une particule d'huile, *i.e.*, à chaque site de  $\Lambda(n)$  est associé un signe  $-$  ou  $+$  et l'état du système  $\sigma$  est décrit par l'ensemble de ces signes ; ainsi une configuration  $\sigma$  est une fonction de  $\Lambda(n)$  dans  $\{-, +\}$ . L'interaction entre les particules est répulsive et se produit lorsque les substances sont en contact immédiat. Ainsi une interaction répulsive limitée aux plus proches voisins constitue un choix raisonnable. Si nous nous intéressons seulement à l'interaction répulsive dominante entre les différentes molécules, nous pouvons simplifier le modèle en rendant les deux substances symétriques et en supposant que leurs auto-interactions sont de grandeur égale et qu'elles s'annulent globalement. Donc, l'énergie totale d'une configuration doit être simplement le nombre de toutes les paires de plus proches voisins de signes différents, ce qui donne la formule suivante

$$\forall \sigma \in \{-, +\}^{\Lambda(n)}$$
$$H(\sigma) = -\frac{1}{2} \sum_{x,y \text{ voisins}} \sigma(x)\sigma(y) + \text{constante}$$

Nous mettons ensuite du hasard dans le modèle en introduisant une température  $T$  et en définissant la probabilité  $\mu_T(\sigma)$  d'une configuration  $\sigma$  par la mesure de Gibbs

$$\forall \sigma \in \{-, +\}^{\Lambda(n)}$$

$$\mu_{\Lambda(n), T}(\sigma) = \frac{\exp\left(-\frac{H(\sigma)}{T}\right)}{\sum_{\eta \in \{-, +\}^{\Lambda(n)}} \exp\left(-\frac{H(\eta)}{T}\right)}$$

Nous venons de décrire le modèle d'Ising, sans doute le plus fameux modèle de mécanique statistique pour étudier les transitions de phase. Une configuration est d'autant plus stable que son énergie est petite, c'est-à-dire que le nombre d'interfaces entre les  $-$  et les  $+$  est petit. Les particules de même type ont donc une tendance probabiliste à se regrouper, tandis que le hasard a tendance à les faire se mélanger.

Lorsque la température  $T$  est petite, c'est l'effet de regroupement qui domine (il est très improbable d'observer des particules distinctes sur des sites voisins), tandis qu'à haute température, cet effet disparaît et toutes les particules se mélangent de manière parfaitement homogène. Mathématiquement, il est possible de prouver que lorsque la dimension du réseau est supérieure ou égale à deux, il existe une température critique  $T_c$  telle que, pour  $T < T_c$  on observe deux phases distinctes (l'une dominée par les  $-$ , l'autre par les  $+$ ) qui se séparent à l'échelle macroscopique, tandis que pour  $T > T_c$ , le système produit toujours un mélange parfaitement homogène. Ce phénomène peut également être détecté grâce à l'aimantation spontanée, définie par

$$m^* = \lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{\Lambda(n), T}^+(\sigma(0))$$

où  $\mu_{\Lambda(n), T}^+$  est la mesure de Gibbs dans la boîte  $\Lambda(n)$  à la température  $T$  et avec conditions au bord plus, *i.e.*, la boîte est entourée par une rangée de  $+$  fixes. Ces plus influencent les particules du bord de la boîte qui elles-mêmes influencent les particules à distance 1 du bord, et l'effet voyage de la sorte jusqu'à la particule  $\sigma(0)$  au centre de la boîte. Comme l'influence de cet effet décroît avec le diamètre  $n$  de la boîte, la limite ci-dessus existe par monotonie. Lorsque  $T > T_c$ ,  $m^*$  vaut 0, tandis que lorsque  $T < T_c$ ,  $m^*$  est strictement positive : le système garde une mémoire des conditions au bord après qu'on les a envoyées à l'infini et l'information se transmet dans le système à l'échelle macroscopique. L'aimantation spontanée  $m^*$  donne l'excédent typique de densité des  $+$  dans la phase pure où les  $+$  dominent ; en effet, on a une convergence ergodique :

$\forall \varepsilon > 0$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{\Lambda(n), T}^+ \left( \left| \frac{1}{|\Lambda(n)|} \sum_{x \in \Lambda(n)} \sigma(x) - m^* \right| < \varepsilon \right) = 1.$$

Rappelons que dans notre expérience la densité de l'huile est fixée, donc nous avons une contrainte sur les configurations possibles : la proportion de  $+$  et de  $-$  dans la boîte  $\Lambda(n)$  doit être fixée. Nous imposons de telles conditions au modèle d'Ising dans le régime de coexistence de phases  $T < T_c$  et nous voulons comprendre et décrire mathématiquement les configurations les plus probables du système. Ce programme a été conduit avec succès en dimension 2 il y a environ dix ans par Dobrushin, Kotecký et Shlosman. Il existe dans le cas du modèle d'Ising une difficulté supplémentaire par rapport à notre expérience, qui est due à l'utilisation du réseau : le modèle est anisotrope et l'énergie de surface dépend de la direction. Les gouttes correspondantes ne sont pas sphériques, ce sont des patatoïdes convexes qui sont appelés gouttes de Wulff ou cristal de Wulff, celui-ci étant le premier à avoir étudié et résolu le problème isopérimétrique correspondant, il y a un siècle.

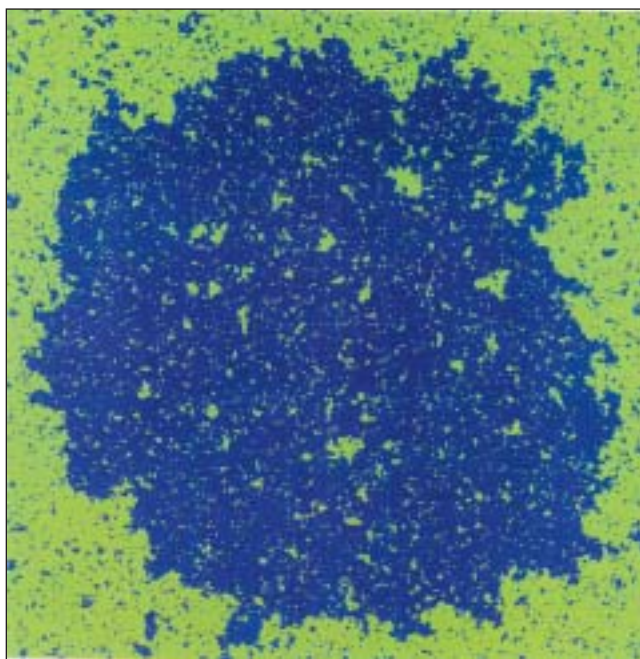


Figure 1 - Une goutte dans le modèle d'Ising en dimension 2.

Récemment, l'étude a été menée en dimension 3 et plus par Bodineau, Cerf et Pisztora. Plusieurs problèmes doivent être surmontés pour attaquer le cas de la dimension 3. Tout d'abord, la topologie de la distance de Hausdorff entre les frontières des ensembles est inadaptée. En effet dans l'espace, de longs et fins filaments augmentent de manière dramatique la distance de Hausdorff sans pour autant créer beaucoup d'énergie de surface. Le cristal de Wulff n'est donc plus une solution stable du pro-

blème isopérimétrique et il est nécessaire de reformuler le résultat. Mais l'obstacle majeur pour étendre la preuve de la dimension 2 à la dimension 3 est la technologie des squelettes, qui consiste à approximer une courbe polygonale décrivant le bord d'une goutte par une autre plus grossière et à utiliser ensuite une borne combinatoire sur le nombre de courbes polygonales. La structure des surfaces de dimension 2 est si riche par rapport à celle des courbes, qu'il semble très ardu de trouver un argument combinatoire similaire en dimension plus grande que 2. Une nouvelle stratégie est donc nécessaire. Une voie naturelle consiste à quitter le cadre discret et à essayer de travailler directement dans le continu, afin de remplacer l'argument combinatoire par un argument de compacité. Il faut donc que nos gouttes aléatoires soient plongées dans un espace continu et que les ensembles de niveau de l'énergie de surface soient compacts. Si de plus le volume est une fonctionnelle continue, alors nous aurons l'existence de solutions pour nos problèmes variationnels, un point hautement souhaitable. Tout cela rappelle la théorie probabiliste des grandes déviations : nous demandons que l'énergie de surface soit une bonne fonction de taux. Et donc, pourquoi ne pas chercher un principe de grandes déviations dans cet espace continu idéal, gouverné par l'énergie de surface ? Les résultats sur la construction de Wulff seraient alors des conséquences naturelles de ce principe de grandes déviations : sous une contrainte de volume, les gouttes aléatoires se concentrent automatiquement près des objets réalisant l'infimum de la fonction de taux. Mais dans quel espace continu travailler ?

Il est clair que cet espace doit nécessairement contenir toutes les surfaces régulières (car elles peuvent être approximées par des surfaces polygonales) et que si  $\Gamma$  est une surface régulière, alors son énergie de surface  $\mathcal{I}(\Gamma)$  doit être

$$\mathcal{I}(\Gamma) = \int_{\Gamma} \tau(v_{\Gamma}(x)) ds(x)$$

où  $v_{\Gamma}(x)$  est le vecteur normal à  $\Gamma$  en  $x$ ,  $\tau(v)$  est la tension de surface du modèle dans la direction  $v$  et  $ds$  est la mesure de surface sur  $\Gamma$ . Le problème de l'extension de telles fonctionnelles d'énergie de surface à des surfaces générales non régulières et de la définition de bonnes topologies sur les espaces de surfaces n'est pas nouveau. La littérature correspondante est très riche et c'est toujours un domaine de recherche actif. Ces questions sont reliées aux problèmes d'existence et de régularité des surfaces minimales, comme le problème de Plateau : trouver la surface d'aire minimale qui s'appuie sur une courbe donnée de l'espace. Pour autant que nous puissions en juger, le cadre le plus satisfaisant pour obtenir de bonnes propriétés de compacité est la théorie des courants et les outils de la théorie de la mesure géométrique décrits dans le livre monumental de Federer. De plus, le

théorème isopérimétrique général de Wulff a été prouvé par Taylor dans ce cadre. Ce théorème dû initialement à Wulff dit que, *modulo* les translations et les ensembles négligeables, le cristal de Wulff

$$\mathcal{W}_{\tau} = \{x \in \mathbb{R}^3 : x \cdot w \leq \tau(w) \text{ pour tout vecteur unité } w\}$$

est la seule solution du problème variationnel

$$\begin{aligned} \text{minimiser } \mathcal{I}(E) &= \int_{\partial E} \tau(v_E(x)) ds(x) \\ \text{avec volume } E &\geq \text{volume } \mathcal{W}_{\tau}. \end{aligned}$$

Cependant, il apparaît que les objets utilisés dans la preuve du théorème isopérimétrique de Wulff constituent une classe particulière de courants qui peuvent être identifiés avec les ensembles de Caccioppoli, également appelés ensembles de périmètre localement fini. Il s'agit d'une théorie géométrique différente, initiée par Caccioppoli (la figure centrale du film « Morte da un matematico napoletano » de Mario Martone) et développée par De Giorgi, qui a entre autres choses permis d'obtenir la solution générale du problème de Plateau en toutes dimensions. Cette théorie est beaucoup plus accessible. Par exemple, le théorème de Wulff a été redémontré et légèrement amélioré dans ce contexte par Fonseca. Ce cadre est le plus naturel pour analyser la géométrie des interfaces entre des phases stables qui coexistent. D'ailleurs, la théorie phénoménologique des transitions de phases est développée dans ce cadre. L'énergie de surface d'un ensemble borélien  $A$  de  $\mathbb{R}^3$  est

$$\mathcal{I}(A) = \sup \left\{ \int_A \operatorname{div} f(x) dx : f \in C_0^1(\mathbb{R}^3, \mathcal{W}_{\tau}) \right\}$$

où  $C_0^1(\mathbb{R}^3, \mathcal{W}_{\tau})$  est l'ensemble des champs de vecteurs  $C^1$  définis sur  $\mathbb{R}^3$  à support compact et à valeurs dans  $\mathcal{W}_{\tau}$ , et  $\operatorname{div}$  l'opérateur usuel de divergence. L'énergie de surface  $\mathcal{I}(A)$  est infinie sauf si  $A$  est un ensemble de périmètre fini au sens de Caccioppoli et De Giorgi. Nous évaluons d'abord la probabilité d'avoir un déficit de plus dans  $\Lambda(n)$  avec condition au bord plus. Définissons le cristal de Wulff dilaté

$$\begin{aligned} \forall m \in [-m^*, m^*] \\ \mathcal{W}(m) &= \left( \frac{m^* - m}{2m^*} \right)^{1/3} (\text{volume}(\mathcal{W}_{\tau}))^{-1/3} \mathcal{W}_{\tau}. \end{aligned}$$

Soit  $m$  tel que  $\mathcal{W}(m)$  rentre complètement dans le cube unité et soit  $T < \widehat{T}_c$  (la preuve actuelle fonctionne jusqu'à une température  $\widehat{T}_c$  qui est conjecturée coïncider avec  $T_c$ ). Alors

$$\mu_{\Lambda(n), T}^+ \left( \frac{1}{n^3} \sum_{x \in \Lambda(n)} \sigma(x) \leq m \right) \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \exp -n^2 \mathcal{I}(\mathcal{W}(m)).$$



Nous décrivons ensuite l'équilibre du système lorsque l'on force un excès de moins. Nous montrons qu'une seule goutte macroscopique de la phase moins émerge : cette goutte est proche du cristal de Wulff, elle est entourée par la phase plus et contient tout l'excédent de moins. Un bon moyen pour localiser la goutte est de regarder la moyenne locale sur une échelle intermédiaire. Soit  $\Gamma_n^-$  l'ensemble des points de  $\Gamma$  où celle-ci est négative :

$$\Gamma_n^- = \left\{ x \in \Gamma : \sum_{y \in \Lambda(n)} \sigma(y) 1_{|y-nx| < n^{1/3}} < 0 \right\}.$$

L'ensemble  $\Gamma_n^-$  est la zone où les moins sont localement majoritaires. Créons de force un excès de moins en conditionnant la probabilité  $\mu_{\Lambda(n), T}^+$  ; alors

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{\Lambda(n), T}^+ \left( \exists x \in \Lambda(n) \text{ volume}(\Gamma_n^- \Delta(x + \mathcal{W}(m))) < \delta \left| \frac{1}{n^3} \sum_{x \in \Lambda(n)} \sigma(x) \leq m \right. \right) = 1.$$

Ce résultat est en fait une loi des grands nombres, que nous pourrions exprimer ainsi :

$$\lim_{\text{nombre de particules} \rightarrow \infty} \left( \begin{array}{c} \text{effet total des forces} \\ \text{microscopiques repulsives} \end{array} \right) = \text{création d'une goutte unique.}$$

L'objet limite déterministe est la forme géométrique de la goutte à l'équilibre. Il est conjecturé que le cristal de Wulff devient parfaitement sphérique lorsque  $T \rightarrow T_c$ . Ainsi la perfection géométrique peut naître du hasard...

### SIMULATIONS DU MODÈLE D'ISING

Ces images ont été réalisées grâce à **gising**, disponible via la page [www.math.u-psud.fr/~cerf](http://www.math.u-psud.fr/~cerf).

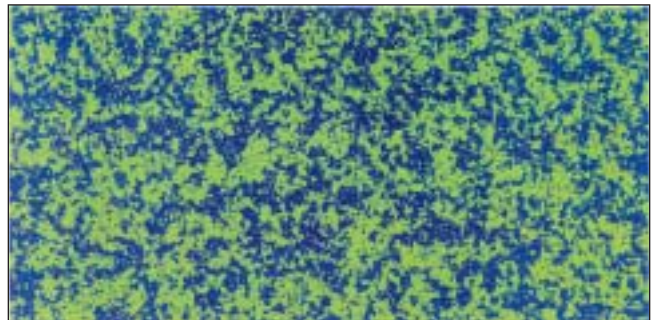


Figure 2a - Température sur-critique : une seule phase homogène.

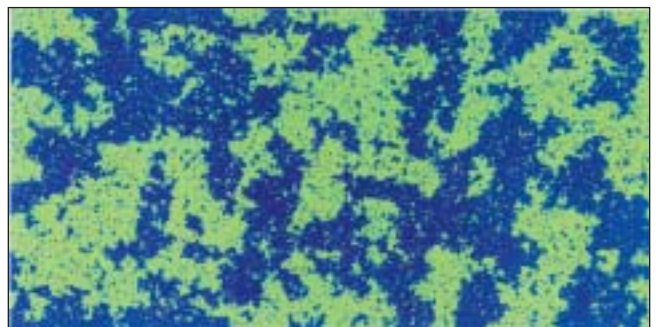


Figure 2b - Température critique : le système hésite...

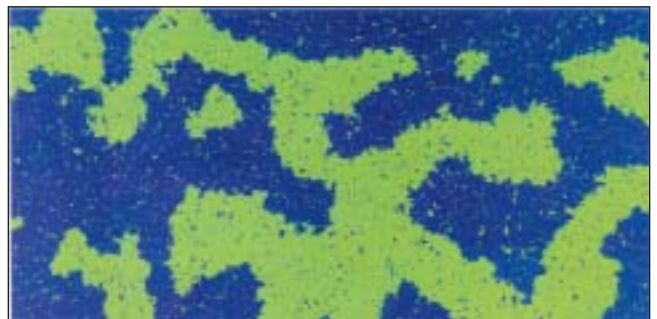


Figure 2c - Température sous-critique : les deux phases se séparent.

#### Encadré 1

## LES GRANDES DÉVIATIONS

La théorie des grandes déviations est une théorie probabiliste qui étudie les événements rares, i.e., les événements de faible probabilité. Elle propose un formalisme et des méthodes robustes qui fonctionnent dans des situations très diverses. De manière schématique, on considère un objet aléatoire  $X_n$  dépendant d'un paramètre qui, lorsque  $n$  tend vers l'infini, adopte un comportement typique. Si  $A$  est un ensemble de configurations qui n'inclut pas ce comportement typique, alors  $P(X_n \in A)$  tend vers 0 lorsque  $n$  tend vers l'infini. L'événement  $\{X_n \in A\}$  est alors un événement de grandes déviations et sa probabilité est estimée par une expression de la forme

$$P(X_n \in A) \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \exp -n \inf \left\{ I(x) : x \in A \right\}$$

où  $I$  est une fonctionnelle caractérisant la vitesse asymptotique de décroissance vers 0 de la probabilité, appelée fonction de taux. Le symbole  $\underset{n \rightarrow \infty}{\sim}$  signifie que les logarithmes des membres de gauche et de droite sont des infiniment grands équivalents lorsque  $n \rightarrow \infty$ . La formule précédente ramène le problème de l'estimation de  $P(X_n \in A)$  à un problème de calcul variationnel  $\inf \{ I(x) : x \in A \}$ . La théorie des grandes déviations est ainsi un pont entre les probabilités et le calcul des variations.

**Encadré 2**

**DISTANCES ENTRE ENSEMBLES**

Nous cherchons à exprimer le fait que la forme typique d'une goutte à l'équilibre est décrite par le cristal de Wulff. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la distance entre deux formes et donc d'introduire une métrique sur l'espace des ensembles. En dimension 2, la distance de Hausdorff est très bien adaptée. Si  $A, B$  sont deux parties de  $\mathbb{R}^2$ , la distance de Hausdorff  $d(A, B)$  entre  $A$  et  $B$  est définie par

$$d(A, B) = \max \left\{ \sup_{a \in A} \inf_{b \in B} |a - b|, \sup_{b \in B} \inf_{a \in A} |b - a| \right\}.$$

Si nous nous restreignons à la collection des parties compactes de  $[0, 1]^2$ , alors  $d$  vérifie tous les axiomes d'une distance classique. Cette distance n'est pas adéquate pour la dimension 3, car elle est trop sensible à la présence de filaments, qui augmentent énormément la distance sans créer

pour autant de surface ou de volume. Nous utilisons alors comme distance le volume de la différence symétrique : si  $A, B$  sont deux parties boréliennes de  $\mathbb{R}^3$ , la distance  $d(A, B)$  entre  $A$  et  $B$  est définie par

$$d(A, B) = \text{volume}(A \Delta B),$$

où  $\text{volume}(\cdot)$  est la mesure de Lebesgue dans  $\mathbb{R}^3$  et  $\Delta$  la différence symétrique ensembliste :

$$A \Delta B = (A \setminus B) \cup (B \setminus A).$$

Deux ensembles qui diffèrent d'un ensemble de mesure de Lebesgue nulle sont alors indistinguables et, à part ce détail, tous les axiomes classiques sont vérifiés par cette distance.

**POUR EN SAVOIR PLUS**

**Bodineau (T.)**, *The Wulff construction in three and more dimensions.*, Commun. Math. Phys., **207**, 197-229, 1999.  
**Cerf (R.), Pisztor (A.)**, *On the Wulff crystal in the Ising model*, Ann. Probab., **28 n° 3**, 947-1017, 2000.  
**Dobrushin (R.-L.), Kotecky (R.), Shlosman (S.-B.)**, *Wulff construction: a global shape from local interaction*, AMS translations series, Providence (Rhode Island), 1992.