

UA5 : Mécanique statistique des transitions de phase

Francesca Gulminelli – LPC Caen

1. Rappels de mécanique statistique

1.1. Etats et observables

1.2. Entropie statistique

1.3. Le postulat fondamental de la physique statistique

1.4. Equations d'état et transformations de Legendre

1.5. Les ensembles habituels

1.6. Relations de fluctuation-dissipation

1.7. Transformations de Laplace, transformations de Legendre

1.8. Le théorème de la limite centrale et l'équivalence des ensembles

2. Généralités sur les transitions de phase

2.1. Paramètres d'ordre, paramètres de contrôle, diagrammes de phase

2.2. Classification d'Ehrenfest

2.3. Notion de brisure spontanée de symétrie

3. Théorie de Landau

3.1. Transitions du second ordre et exposants critiques

3.2. Longueur de corrélation

3.3. Transitions du premier ordre

3.4. Points multicritiques

3.5. Implications et limites : les équations d'état

3.6. Implications et limites : les distributions

4. Le modèle d'Ising et les approches de champ moyen

4.1. Le modèle d'Ising et son isomorphisme avec le modèle de gaz sur réseau

4.2. La transition ordre-désordre dans les alliages

4.3. Solution exacte d'Ising à 1D

4.4. La solution d'Onsager pour Ising à 2D

4.5. L'approximation de champ moyen

4.6. Champ moyen versus particules indépendantes

4.7. Implications pour la transition fluide

4.8. L'équation d'état de Van der Waals

4.9. Equivalence entre champ moyen et portée infinie

5. Phénomènes critiques

5.1. Exposants critiques et lois d'échelle

5.2. Hypothèse d'homogénéité généralisée

5.3. Relations entre les exposants critiques

5.4. Similarité, lois d'échelles et groupe de renormalisation

5.5. L'exemple des chaînes d'Ising

5.6. Application aux points critiques

Bibliographie

1. Bernard Diu et al., Physique statistique, Hermann, 1989
2. Michel le Bellac, Des Phénomènes Critiques aux Champs de Jauge, EDP 1988
3. Roger Balian, Du Microscopique au Macroscopique ", Cours de physique statistique de l'Ecole polytechnique", Ellipses 1983
4. Pierre Papon, Jacques Leblond ,Thermodynamique des états de la matière, Hermann 1990
5. Michael Plischke and Birger Bergersen, Equilibrium Statistical Physics , World Scientific 1994
6. H. Eugene Stanley , Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Science publications 1987

1. Rappels de mécanique statistique

1.1 Etats et observables

La physique moderne associe à tout système physique deux types d'objets différents : les *observables* qui caractérisent les quantités physiques mesurables et les *états*, dont la connaissance permet de prédire les résultats des expériences. Du point de vue microscopique, chaque réalisation d'un système avec N degrés de liberté est caractérisé par un état pur ou *micro-état* i.e. une fonction d'onde $|\Psi\rangle$ en mécanique quantique ou un point dans l'espace de phase à $2N$ dimensions $\vec{s} = (q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$ en mécanique classique, où q_i et p_i sont les positions et les impulsions de chaque degré de liberté.

Si le système est suffisamment complexe, l'état exact est en général impossible à définir et chaque réalisation correspond à un micro-état (n) avec une probabilité $p^{(n)}$. Dans ce cas, il est plus adapté de parler d'états de mélange (ou *macro-états*) décrits par la densité

$$\hat{D} = \sum_n |\psi^{(n)}\rangle p^{(n)} \langle \psi^{(n)}| \quad \text{ou} \quad \hat{D}(\vec{s}) = \sum_n p^{(n)} \delta(\vec{s} - \vec{s}^{(n)})$$

Les *observables* sont des opérateurs définis sur l'espace d'Hilbert ou classiquement des fonctions réelles de $2N$ variables réelles. L'*information* qui peut être associée au système est l'ensemble des moyennes des observables A_l , i.e. l'ensemble des observations

$\langle A_l \rangle = \sum_n p^{(n)} A_l^{(n)}$ où $A_l^{(n)}$ est le résultat de la mesure sur la réalisation (n). Dans le cas quantique

$$\langle \hat{A}_l \rangle = \sum_n p^{(n)} \langle \psi^{(n)} | \hat{A}_l | \psi^{(n)} \rangle = \text{Tr}(\hat{D} \hat{A}_l)$$

Si l'information est complète à l'instant initial, ceci reste vrai à tous les temps car l'évolution dynamique des états est gouvernée par l'équation déterministe de Liouville Von Neumann $\partial D / \partial t = \{H, D\}$ où H est l'hamiltonien du système et $\{\dots, \dots\}$ est le commutateur divisé par $i\hbar$ en mécanique quantique, et se réduit à l'habituelle parenthèse de Poisson à la limite classique. Toutefois dans le cas de systèmes complexes, les conditions initiales en général ne sont pas connues de façon complète et une solution exacte de l'équation de Liouville Von Neumann est hors de portée. En général, à cause de la complexité de l'opérateur densité, pour connaître l'état du système (i.e. la totalité des $p^{(n)}$) il est suffisant de connaître à chaque instant un nombre limité d'observables pertinentes.

1.2 Entropie statistique

Considérons une expérience qui peut conduire à N résultats différents, chacun associé à une probabilité d'occurrence $p^{(i)}$, $i=1, \dots, N$, à priori inconnue. Si les N résultats possibles sont groupés en m familles chacune comprenant n résultats, $N=m n$, la prévision du résultat de l'expérience peut être divisée en deux étapes successives : d'abord déterminer à quelle famille parmi les m possibles le résultat appartient, et en suite établir le résultat parmi les n éléments de la famille choisie.

Le manque d'information s'exprime à travers l'entropie statistique S . Enumérons quelques unes de ses propriétés fondamentales :

1. le manque d'information doit grandir avec le nombre de résultats possibles $S(N_1) > S(N_2) \quad \forall N_1 > N_2$ (monotonie).
2. l'information ne peut pas dépendre du nombre d'étapes à travers lesquelles elle est obtenue, $S(N) = S(m \ n) = S(m) + S(n)$ (extensivité).

Il est facile de montrer que l'ensemble de ces propriétés peut être satisfait à moins d'une constante par l'entropie de Shannon

$$S = -\sum_n p^{(n)} \ln p^{(n)} = -\text{Tr}(\hat{D} \ln \hat{D}) \quad (1)$$

Exercice : démontrer que le fonctionnel de Shannon eq.(1) est l'expression qui, à moins d'une constante, satisfait les conditions de monotonie et extensivité de l'entropie statistique. Considérer d'abord le cas d'événements équiprobables $p^{(i)} = 1/N \quad \forall i$. Pour le cas général considérer que, si l'on dispose d'un nombre élevé K d'expériences identiques, les probabilités peuvent s'écrire $p^{(i)} = n_i/K$ où n_i représente le nombre d'expériences dans lequel le système se trouvait dans le micro-état (i).

Il peut être intéressant de savoir que, si la propriété d'extensivité de l'information est abandonnée, il est possible de construire une extension de la théorie de Shannon (*entropie de Renyi, entropie de Tsallis*) basée sur le concept de q -statistique, qui a des applications intéressantes dans des situations hors équilibre comme dans le cas de la turbulence. Dans ce qui suit nous nous limiterons toutefois à l'entropie de Shannon définie plus haut.

1.3 Le postulat fondamental de la physique statistique

Une fois que l'information manquante est définie à l'aide de l'équation (1), le postulat fondamental de la mécanique statistique peut être exprimé de la façon suivante :

La distribution statistique des micro-états (communément appelée équilibre) est celle qui maximise l'entropie statistique sous contrainte de l'information pertinente imposée au système.

En effet toute autre distribution introduirait une source ultérieure d'information, en contradiction avec l'affirmation que toute l'information disponible est donnée par les contraintes. Il est important de noter que ce postulat, bien que intuitif et élégant, n'implique pas nécessairement que la théorie ait un quelconque pouvoir prédictif : le fait que nous possédons une quantité limitée d'information sur le système n'implique pas que l'information contenue dans le système soit objectivement limitée. Dans la suite nous garderons en tous les cas le postulat fondamental comme la seule hypothèse de travail raisonnable dans un système complexe.

Le postulat fondamental de la mécanique statistique permet de déterminer les valeurs d'équilibre des probabilités des micro-états $p^{(i)}$. Ceci se fait aisément avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

1.4 Equations d'état et transformations de Legendre

Utilisons la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour maximiser l'entropie statistique eq.(1) sous la contrainte d'un ensemble donné d'observations $\langle A_l \rangle$. Cette situation correspond aux l contraintes $TrDA_l = \langle A_l \rangle$ plus la contrainte de la normalisation de la probabilité $TrD=1$ qui peut être introduite comme une observable supplémentaire $A_0=1$. En suivant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous pouvons définir la fonction auxiliaire Y

$$Y = -Tr(\hat{D} \ln \hat{D}) - \sum_{l=0}^L \lambda_l Tr(\hat{D} \hat{A}_l)$$

L'extremum correspond à $\delta Y=0$, sans restriction sur la variation δD de la matrice densité, ce qui conduit à la condition $\ln D + 1 + \sum_l \lambda_l A_l = 0$. La solution est la matrice densité à l'équilibre fonction des multiplicateurs de Lagrange λ_l

$$\hat{D}_0 = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{l=1}^L \lambda_l \hat{A}_l\right) \quad (2)$$

où la condition de normalisation est prise en compte par la définition de la fonction de partition

$$Z = Tr \exp\left(-\sum_{l=1}^L \lambda_l \hat{A}_l\right) \quad (3)$$

Le lien entre la contrainte $\langle A_l \rangle$ (ou observation, ou *variable extensive*) et le multiplicateur de Lagrange associé λ_l (ou *variable intensive* thermodynamiquement conjuguée) est donnée par l'équation d'état

$$\langle \hat{A}_l \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_l} \quad (4)$$

Il est aussi possible d'exprimer λ_l en fonction de $\langle A_l \rangle$ en inversant l'équation d'état. En effet l'équilibre obtenu est associé à l'entropie statistique

$$S = -Tr(\hat{D}_0 \ln \hat{D}_0) = \sum_{l=1}^L \lambda_l \langle \hat{A}_l \rangle + \ln Z \quad (5)$$

Cette équation donne la relation entre l'entropie et la fonction de partition. Elle est connue sous le nom de transformation de Legendre. On en déduit pour les multiplicateurs de Lagrange

$$\lambda_l = \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{A}_l \rangle} \quad (6)$$

Remarquons que si la matrice densité D_0 et la fonction de partition $\ln Z$ sont fonctions des variables intensives λ_i , la fonction S obtenue par transformation de Legendre, est fonction des variables extensives associées $\langle A_i \rangle$.

Exercice : en utilisant la définition d'entropie statistique et le postulat fondamental, démontrer les eqs.(2-6).

1.5 Les ensembles habituels

En utilisant les eqs.(2-6) toute la thermodynamique du système peut être calculée si les contraintes $\langle A_i \rangle$ sont connues. Il est important de remarquer que ce formalisme est complètement général dans le sens qu'il peut être appliqué pour un nombre arbitraire de corps sans nécessité de la limite thermodynamique, et que toutes les observables (et non seulement les quantités conservées par l'évolution dynamique) peuvent jouer le rôle de contraintes. Les ensembles habituels de la thermodynamique standard peuvent aussi être obtenus comme applications de cette théorie générale. Considérons par exemple le cas où la seule contrainte est l'énergie

$$\langle E \rangle = \text{Tr}(\hat{D}_0 \hat{H}) = \sum_n p^{(n)} E^{(n)}$$

associée au multiplicateur de Lagrange β . La probabilité de l'état d'énergie (n) est alors $p_0^{(n)} = \exp(-\beta E^{(n)})/Z_\beta$ et la distribution de probabilité d'énergie résulte $p_0(E) = W(E) \exp(-\beta E)/Z_\beta$ où $W(E)$ est le nombre d'état correspondant à l'énergie E .

Le multiplicateur de Lagrange β a la signification physique de l'inverse de la température $T = 1/\beta$. La relation entre l'énergie moyenne et la température est donnée par l'équation d'état $\langle E \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$ et la transformation de Legendre $S(\langle E \rangle) = \ln Z_\beta + \beta \langle E \rangle$ représente la relation entre l'entropie canonique et l'énergie libre $F_\beta = -\beta^{-1} \ln Z_\beta$.

L'ensemble microcanonique peut aussi être obtenu à partir de cette théorie générale en considérant que dans l'absence de toute contrainte (à l'exception de la condition de normalisation) tous les états doivent être équiprobables. L'entropie microcanonique est alors obtenue comme l'expression de l'entropie de Shannon correspondant à la distribution d'équilibre $p_0^{(n)} = 1/W(E^{(n)})$, $S(E) = \ln W(E)$.

Exercice : obtenir l'entropie, fonction de partition, équations d'état, et distribution de probabilité des micro-états pour l'ensemble gran-canonique à partir de l'entropie de Shannon.

1.6 Relations de fluctuation-dissipation

Spécialisons au cas classique et considérons par simplicité le cas d'un seul multiplicateur de Lagrange λ et son observable associée A . La distribution de probabilité de A s'écrit

$$p_0(A) = \frac{W(A)}{Z_\lambda} \exp(-\lambda A)$$

où $W(A)$ est la densité d'états pour l'observable A .
La valeur moyenne de A est liée à la fonction de partition par l'équation d'état

$$\langle A \rangle = \int dA A p_0(A) = -\frac{\partial \ln Z_\lambda}{\partial \lambda}$$

et sa variance mesure la susceptibilité

$$\chi \equiv -\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial \lambda} = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Exercice : démontrer les relations suivantes qui montrent que la susceptibilité magnétique $\chi_M = \partial \langle M \rangle / \partial h$ peut se déduire de la fluctuation de magnétisation et la capacité calorifique $C = \partial \langle E \rangle / \partial T$ mesure les fluctuations d'énergie totale

$$\chi_M = \sigma_M^2 / T \quad ; \quad C = \sigma_E^2 / T^2$$

Exercice : démontrer les liens suivants entre les fluctuations du nombre de particules σ_N^2 , la compressibilité isotherme $K = -\langle V \rangle^{-1} \partial \langle V \rangle / \partial p$, la susceptibilité $\chi = \partial \langle N \rangle / \partial \mu$, et la fonction de corrélation de densité $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle$

$$\sigma_N^2 = T \chi = T \langle \rho \rangle^2 \langle V \rangle K = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

On considérera que à la limite thermodynamique $\ln Z_{\beta\mu} = \ln Z_{\beta p}$.

1.7 Transformations de Laplace, transformations de Legendre

Nous avons vu dans la section précédente que la relation entre les différents potentiels thermodynamiques est donnée par la transformation de Legendre. Il est important de distinguer entre transformations à l'intérieur du même ensemble statistique comme la transformation de Legendre, et transformations entre ensembles différents qui sont données par transformations intégrales non linéaires. Prenons l'exemple de l'énergie comme variable extensive et de la température comme sa variable intensive associée. La définition de la fonction de partition canonique est

$$Z_\beta = \sum_n \exp(-\beta E^{(n)})$$

où la somme court sur les états propres de l'hamiltonien. En introduisant la densité des états $W(E) = \sum_n \delta(E - E^{(n)})$, cette équation peut être écrite comme

$$Z_\beta = \int_0^\infty dE W(E) \exp(-\beta E)$$

qui représente une transformation de Laplace entre la fonction de partition canonique et l'entropie microcanonique $S(E) = \ln W(E)$. Si la fonction à intégrer $f(E) = W(E) \exp(-\beta E)$

présente un fort maximum, l'intégrale peut être évaluée par une méthode gaussienne (approximation de point selle) autour du maximum $f(\bar{E})$

$$Z_\beta \approx W(\bar{E}) \exp(-\beta \bar{E}) \sqrt{2\pi\sigma_E^2}$$

qui peut être re-écrite comme

$$\ln Z_\beta \approx S(\bar{E}) - \beta \bar{E} \quad (8)$$

ou $F = \bar{E} - TS(\bar{E})$, où nous avons introduit l'énergie libre $F = -\ln Z_\beta / \beta$. L'équation (8) a la structure d'une transformation de Legendre et montre que dans l'approximation de point selle, les ensembles qui diffèrent au niveau d'une contrainte sur une observable spécifique (ici l'énergie) diffèrent seulement d'une simple transformation linéaire.

1.8 Le théorème de la limite centrale et l'équivalence des ensembles

La représentation typique de la distribution de probabilité d'une variable aléatoire générique est la distribution de Gauss. La validité générale de la distribution de Gauss est due à un des plus importants théorèmes de la statistique, le théorème de la limite centrale de Laplace. Considérons une variable extensive (par exemple une énergie E) qui peut être écrite comme la somme de N contributions indépendantes (ici, l'énergie des différentes particules constituant le système) $E = \sum_n e_n$, où les e_n suivent une distribution de probabilité arbitraire sous la seule contrainte que la variance globale $\sigma^2 = \sum_n (\langle e_n^2 \rangle - \langle e_n \rangle^2) / N$ soit un nombre fini. Alors le théorème de la limite centrale s'exprime par le fait que la distribution de E tend vers une distribution de Gauss avec une largeur décroissante avec le nombre de degrés de liberté

$$p(E) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi N \sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2N\sigma^2}\right)$$

Le théorème de la limite centrale implique que la distribution des observables extensives à la limite thermodynamique tend vers une fonction δ , ce qui a pour conséquence que la transformation de Laplace devient exactement équivalente à la transformation de Legendre, conduisant à l'équivalence des ensembles statistiques.

2. Généralités sur les transitions de phase

2.1 Paramètres d'ordre, paramètres de contrôle, diagrammes de phase

En général, pour une valeur donnée des variables intensives de contrôle, les propriétés d'une substance sont définies de façon univoque, i.e. les variables extensives conjuguées ont une valeur unique, définie par l'équation d'état correspondante. Par exemple le volume occupé par n moles d'un gaz idéal à une pression donnée P et une température T est donné par $V=nRT/P$. Pour tout système fini, quelle que soit sa taille, les équations d'état sont en outre des fonctions continues et analytiques, ce qui implique qu'en général les propriétés des substances (i.e. les variables extensives) varient continûment en variant les variables de contrôle. Une exception à cette affirmation générale est constituée par les transitions de phase. Les équations d'état développent des discontinuités : une petite variation d'un paramètre de contrôle déclenche une modification qualitative spectaculaire du système. Des situations existent aussi dans lesquelles les propriétés du système ne sont pas spécifiées univoquement même pour une valeur déterminée des paramètres de contrôle : les distributions de probabilité des observables extensives sont bimodales et ne tendent pas vers une gaussienne à la limite thermodynamique. Ces situations correspondent à des coexistences de phase (transitions de phase du premier ordre) pour lesquelles deux propriétés (phases) qualitativement différentes sont possibles pour la même valeur du paramètre de contrôle.

Cette violation du théorème central limite est due au fait que, comme nous le verrons, les transitions de phase sont associées à corrélations à longue portée (d'où la violation de l'indépendance entre les différents degrés de liberté).

Illustrons les caractéristiques générales des transitions de phase du premier ordre à travers un exemple simple. Considérons un système moléculaire dans l'ensemble canonique caractérisé par son énergie libre $F = -T \ln Z = \langle E \rangle - TS$.

La maximisation de l'entropie statistique sous la contrainte de l'énergie est équivalente à la minimisation de l'énergie libre. A basse température la minimisation de F est approximativement équivalente à la minimisation de $\langle E \rangle$: l'état d'équilibre du système sera donné par une configuration compacte (un cristal ou un liquide) avec énergie libre $F_S(A, V)$. A haute température la minimisation de F correspond à la maximisation de l'entropie canonique, qui s'obtient par un état désordonné raréfié (phase gazeuse) avec énergie libre $F_G(A, V)$. Coexistence de phase signifie qu'à une température intermédiaire les deux solutions d'énergie libre sont admises, ce qui donne pour l'énergie libre totale

$$F(A, V) = F_S(A_S, V_S) + F_G(A_G, V_G)$$

où A_S, V_S (A_G, V_G) sont les fractions du nombre total de molécules A et de volume V qui appartiennent à la phase ordonnée (désordonnée). Le partage d'équilibre de A et V est donné par la minimisation de l'énergie libre

$$\frac{\partial F}{\partial A_S} = \frac{\partial F_S}{\partial A_S} - \frac{\partial F_G}{\partial A_G} \quad ; \quad \frac{\partial F}{\partial V_S} = \frac{\partial F_S}{\partial V_S} - \frac{\partial F_G}{\partial V_G}$$

ce qui donne l'égalité pour les variables intensives conjuguées au nombre de particules et au volume, c'est-à-dire le potentiel chimique et la pression

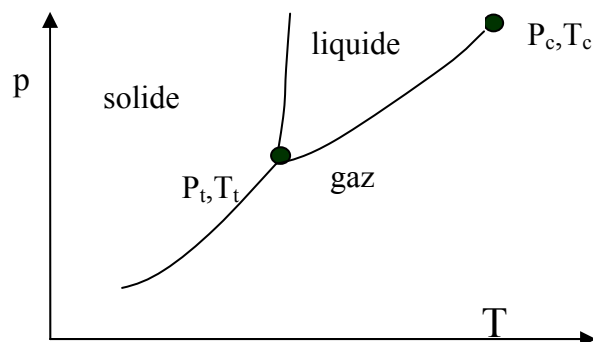
$$\mu_S = \mu_G ; p_S = p_G$$

Cette procédure définit l'équilibre des phases et peut être généralisée à tout ensemble statistique.

Exercice : démontrer que l'équilibre de phases dans l'ensemble microcanonique conduit à l'égalité des températures pour les deux phases (loi zéro de la thermodynamique).

L'équilibre entre les deux phases est caractérisé par l'égalité des variables intensives. Par contre, les variables extensives conjuguées sont différentes dans les deux phases (par exemple $V_S < V_G$). Ceci signifie qu'à la transition certaines variables extensives sont discontinues. Ces variables constituent des *paramètres d'ordre*.

Pour un système donné, les domaines d'existence des diverses phases du système sont représentés dans un *diagramme de phase* qui a pour axes les *paramètres de contrôle*. Pour fixer quelques idées, considérons trois diagrammes de phases particuliers :



C'est le diagramme (pression, température) montrant les domaines d'existence des trois phases de la matière condensée. On note deux points particuliers : le point triple à la jonction des trois domaines ; le point critique, point d'arrêt à la frontière entre liquide et gaz. En tournant autour du point critique, on peut passer continûment de la phase liquide à la phase gazeuse sans transition discontinue.

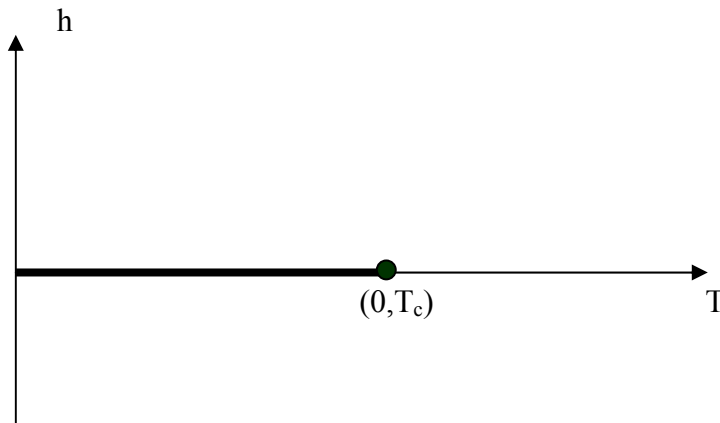
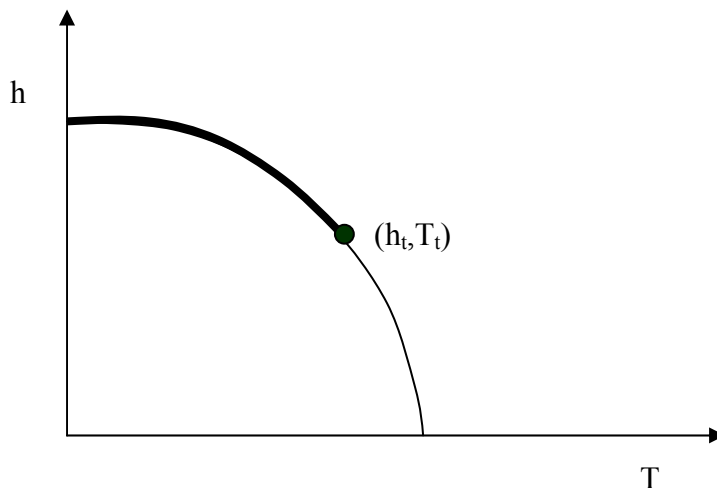
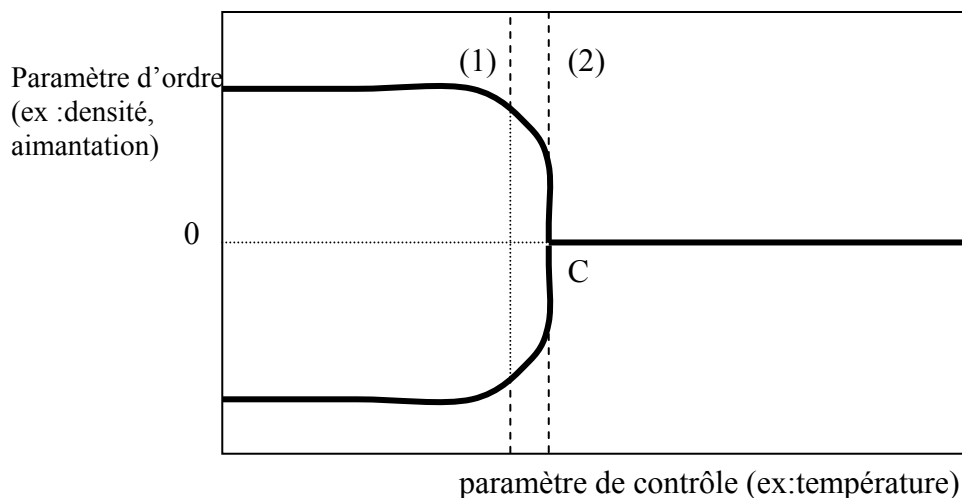


Diagramme champ magnétique versus température pour un corps qui présente une transition ferromagnétique : ce diagramme présente une frontière sur l'axe $h=0$ avec un point d'arrêt qui représente aussi un point critique. En champ nul, quand T diminue, on observe à haute température une phase désordonnée, dite paramagnétique, sans aimantation ; pour $T < T_c$ on observe une phase ordonnée, dite ferromagnétique, présentant une aimantation spontanée. Il y a une analogie avec liquide-gaz, H et p jouant des rôles similaires. Dans ce dernier diagramme si on traverse la frontière ($H=0, T < T_c$) on observe un saut de l'aimantation qui diminue à l'augmenter de la température pour s'annuler au point critique.



Ceci est encore un diagramme champ magnétique vers température, mais pour un corps qui présente une transition antiferromagnétique (avec aimantation alternée dans la phase ordonnée). On observe deux domaines séparés par une ligne : quand on franchit la partie épaisse, on observe un saut de l'aimantation alternée (transition du premier ordre) ; quand on franchit la ligne fine, il n'y a pas de saut (transition du deuxième ordre). Cette dernière ligne est une ligne de points critiques qui a un point d'arrêt, sur la ligne de transition, qu'on appelle *point tricritique*.

Les transitions de phase peuvent aussi être vues comme des *bifurcations* liées à une *brisure spontanée de symétrie*. Cette notion est à la base de la théorie des catastrophes. Ceci se voit clairement si l'on représente non plus le diagramme de phase, mais le paramètre d'ordre en fonction du paramètre de contrôle.



Isotrope et homogène au-dessus de la température critique, la matière bifurque, à basse température, dans une région macroscopique donnée, vers une orientation magnétique ou une densité préférentielle. En l'absence d'excitation extérieure (ici un champ magnétique ou une pression extérieure) rien ne permet de prévoir à partir des équations ou des conditions aux limites qui déterminent le système, la branche choisie en un point donné de l'espace (brisure spontanée de symétrie, voir paragraphe 2.3).

Si l'on baisse la température du système au-dessus de la température critique (transformation (1) en figure), on peut voir une variation discontinue du paramètre d'ordre à la transition. D'une réalisation microscopique à l'autre du système (ou d'une région spatiale à l'autre, pour des systèmes de taille macroscopique) la configuration du système change de façon discontinue (transition de phase du premier ordre). A la température de bifurcation ou température critique (transformation (2) en figure), le paramètre d'ordre varie continûment, tandis que certaines grandeurs thermodynamiques (susceptibilité, compressibilité, chaleur massique) divergent, à cause d'une augmentation dramatique de la longueur de corrélation et de la taille caractéristique des fluctuations, qui deviennent comparables à la taille du système (transition de phase du deuxième ordre).

A l'approche d'une transition de phase du deuxième ordre ou *point critique*, on observe que la plupart des quantités physiques impliquées présentent un comportement en loi de puissance $\propto \varepsilon^x$ où ε représente la distance du point critique et la quantité x est nommée *exposant critique*. Nous verrons plus loin que les exposants critiques traduisent l'*invariance d'échelle* du système au point critique et vérifient des propriétés d'*universalité* : ils sont largement indépendants du système étudié et dépendent essentiellement de la dimension de l'espace et du paramètre d'ordre. La table suivante donne une liste des exposants critiques principaux (nous avons posé $t = (T-T_c)/T_c$ température réduite, et $h = H-H_c$ où H est le champ associé au

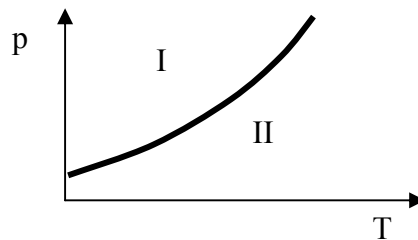
paramètre d'ordre m). Le sujet des exposants critiques sera traité en plus grand détail dans le chapitre 4 de ce cours.

<i>exposant</i>	<i>Propriété du système</i>	<i>Expression</i>
α	chaleur spécifique	$C \propto t^{-\alpha}$
β	paramètre d'ordre	$m \propto t^\beta$
γ	susceptibilité	$\chi \propto t^{-\gamma}$
δ	paramètre d'ordre	$m \propto h^{-1/\delta}$
η	fonction de corrélation	$G(r) \propto r^{-(d-2+\eta)}$
ν	longueur de corrélation	$\xi \propto t^{-\nu}$

2.2 Classification d'Ehrenfest

La différente phénoménologie des transitions de phase du premier et deuxième ordre se comprend théoriquement à partir de la classification d'Ehrenfest.

Transition de phase du premier ordre est une transition dans laquelle au moins une des dérivées première du logarithme de la fonction de partition présente une discontinuité ; on assiste à une *transition du deuxième ordre* si toutes les dérivées premières sont continues et une discontinuité (ou une divergence) est observée dans une des dérivées deuxièmes. Quand la discontinuité est observée dans une dérivée d'ordre supérieure au premier, on parle plus généralement de *transition continue*.



Pour fixer les idées, considérons l'ensemble canonique isobare. Le potentiel thermodynamique est $-T \ln Z_{\beta p} = G = E - TS + pV$. Dans le plan des variables intensives, soit une ligne de transition séparant deux phases *I* et *II*. Le potentiel thermodynamique étant une fonction continue, $G_I(p, T) = G_{II}(p, T)$ en tout point de la courbe. Dans toute évolution le long de la courbe,

$$dG_I = -S_I dT + V_I dp \quad ; \quad dG_{II} = -S_{II} dT + V_{II} dp$$

Si la transition est du premier ordre, $(S_I - S_{II}) = \Delta S \neq 0$ et $(V_I - V_{II}) = \Delta V \neq 0$. La continuité du potentiel permet d'écrire

$$(dp/dT)_{\text{courbe}} = \Delta S / \Delta V = Q / (T \Delta V)$$

C'est la relation de Clapeyron, où Q est la chaleur latente de transformation. Si, au contraire, les dérivées premières étaient continues, on aurait $dS_I = dS_{II}$.

$$dS_I = C_{pI} \frac{dT}{T} + \frac{\partial S_I}{\partial p} dp \quad ; \quad dS_{II} = C_{pII} \frac{dT}{T} + \frac{\partial S_{II}}{\partial p} dp$$

D'où une autre relation similaire, mais pour une transition du deuxième ordre

$$(dp/dT)_{\text{courbe}} = \Delta C_p / (\Delta m T V)$$

où $m = V^{-1} \partial V / \partial T = -V^{-1} \partial S / \partial p$ (l'égalité $\partial V / \partial T = -\partial S / \partial p$ suit des équations d'état $V = \partial G / \partial p$ et $S = -\partial G / \partial T$). De même, en écrivant $dV_I = dV_{II}$ on montre aisément

$$(dp/dT)_{\text{courbe}} = \Delta m / (V \Delta \kappa_T)$$

avec $\kappa = -V^{-1} \partial V / \partial T$, ce qui entraîne l'égalité $T(\Delta m)^2 = V \Delta C_p \Delta \kappa_T$. Cette dernière relation a été observée expérimentalement pour la transition supraconductrice de plusieurs matériaux.

2.3 Notion de brisure spontanée de symétrie

L'espace peut presque toujours être considéré comme homogène et isotrope. Les lois qui gouvernent le comportement des particules ont un très haut degré de symétrie : elles possèdent la symétrie d'invariance par translation et par rotation (homogénéité et isotropie de l'espace) et (approximativement) la symétrie d'inversion spatiale et de renversement du temps. La matière à haute température est à l'état gazeux, les molécules se dissocient, les atomes s'ionisent. On obtient un mélange gazeux des constituants élémentaires homogène et isotrope, i.e. compatible avec les symétries de l'hamiltonien. Au contraire un objet solide occupe une position fixe dans l'espace (brisure de symétrie de translation) et la même chose est vraie pour toutes les molécules qui le composent (réseau cristallin). L'expérience montre donc que la matière, en se refroidissant, ne conserve pas les symétries des lois de base de la mécanique quantique auxquelles elle pourtant obéit.

Pourquoi la symétrie est-elle spontanément brisée ?

La brisure de symétrie est liée à la présence de non linéarités des équations du mouvement (phénomènes hors équilibre) ou des équations d'état (phénomènes à l'équilibre). Le passage soudain au nouveau régime est déclenché par une *instabilité* dont la réalisation précise est contrôlée par des fluctuations infinitésimales qui augmentent exponentiellement (*théorie des catastrophes*).

Dans l'immense majorité des systèmes physiques réels les non linéarités sont dues à la présence d'interactions entre particules (même répulsives) : à cause des interactions les états de plus basse énergie ne possèdent pas la symétrie complète de l'espace (ou de l'hamiltonien) qui décrit leur interaction.

Exemple : le gaz de Fermi. En l'absence d'interactions ($H = \sum_k e_k n_k$, avec $e_k = \hbar^2 k^2 / 2m$) la fonction d'onde est un mélange incohérent d'états d'énergie e_k occupés selon la distribution de Fermi $\langle n_k \rangle = (\exp((e_k - \mu) / T) + 1)^{-1}$ et possède toutes les propriétés d'invariance du gaz de Boltzmann, vers lequel on tend pour $T / \varepsilon_F \rightarrow \infty$ ($\varepsilon_F = \lim(T \rightarrow 0) \mu(T)$). Si maintenant nous introduisons des interactions, l'état fondamental est modifié. Dans le cas Coulombien l'interaction (qui varie comme $r^{-1} \propto \rho^{1/3}$) domine sur l'énergie cinétique (qui varie comme $k_F^2 \propto \rho^{2/3}$) à basse densité, le mouvement de point zéro peut être oublié, et le fondamental stable est un réseau (cubique centré) d'électrons, le *cristal de Wigner*. De même un liquide de Fermi avec des cœurs durs répulsifs forme à suffisamment haute densité un solide régulier, comme l' ^3He qui se solidifie sous pression. Le phénomène essentiel dans les deux cas est que

le minimum d'énergie potentielle d'interaction s'obtient par un nombre limité de configurations.

Exemple : le gaz de Bose. Le cas des bosons est anormal dans le sens que l'énergie cinétique seule (gaz idéal) suffit à interdire un fondamental symétrique. Dans le cas bosonique l'état $k=0$ est l'état de plus basse énergie ($E_0 = 0$), séparé en énergie du plus proche par un terme d'ordre $\rho^{2/3}$ (la température de transition $T_B \propto \rho^{2/3}$). Cet état fondamental est macroscopiquement occupé car ($\mu < 0$ pour un gaz de Bose, et $\mu \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow T_B^+$)

$$\sum_{k \neq 0} n_k = \sum_k (\exp(e - \mu)/T - 1)^{-1} < \int_0^\infty dk k^2 \left(\exp\left(\frac{k^2}{2mT} - 1\right) \right)^{-1} = N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$$

i.e. l'occupation hors condensat tend vers zéro à température nulle. L'existence d'un état condensat brise une symétrie de jauge car la fonction d'onde du condensat $\Phi = |\Phi| e^{iS}$ a une phase bien définie, même si l'hamiltonian est invariant pour la transformation globale de jauge $\Psi \rightarrow \Psi e^{i\eta}$ (ceci est vrai chaque fois qu'une charge $\rho = |\Psi|^2 \neq 0$ est conservée), où Ψ est la fonction d'onde du système.

Le ferromagnétisme et la ferroélectricité brisent une invariance par inversion spatial et temporelle, et la transition nématique dans les cristaux liquides brisent une symétrie locale de rotation.

Nous n'explorerons pas plus en détail le problèmes de symétrie et de leurs brisures car ce concept n'a pas de véritable utilité pratique et quantitative dans le domaine des transitions de phases : si des nombreux systèmes brisent des symétries en transition de phase, le contraire n'est pas vrai. Par exemple il n'y a aucune différence de symétrie entre un liquide et un gaz, ni entre un métal et un isolant (transition de Mott) ce qui est prouvé par le fait que le passage entre les deux phases peut être effectué de façon continue en contournant le point critique sans passer par la transition (cross over).

3. Théorie de Landau

La première théorie quantitative pour les transitions de phase est la théorie de Landau (1936) qui est encore largement utilisée aujourd'hui.

L'hypothèse cruciale de la théorie de Landau est que le potentiel thermodynamique $\Omega = -T \ln Z$ puisse être développé en série en fonction du paramètre d'ordre m .

Il est important de savoir qu'en général le postulat basilaire de la théorie, le fait que Ω soit une fonction analytique en $m=0$, n'est pas vérifié. Toutefois la théorie de Landau reste un outil qualitatif puissant et, proprement généralisé, est à la base de la moderne théorie de renormalisation de Wilson.

3.1 Transitions du second ordre et exposants critiques

Considérons un paramètre d'ordre scalaire (ex : magnétisation) $m = \langle A \rangle - \langle A \rangle_0$, défini de telle façon que $m=0$ dans la phase II ou phase désordonnée. Considérons pour commencer deux seules variables intensives relevantes, un paramètre de Lagrange générique T (ex : β^{-1} température), et le champ h associé au paramètre d'ordre $h = -T(\lambda - \lambda_c)$ (où λ_c est la valeur à la transition, ex : champ magnétique).

Spécialisons ultérieurement au cas où au point de transition ($h = 0$) la symétrie simple $\Omega(m) = \Omega(-m)$ existe. Alors le développement s'écrit

$$\Omega(m) = \frac{a}{2} m^2 + \frac{c}{4} m^4 + d |\nabla m|^2 - h m + \dots$$

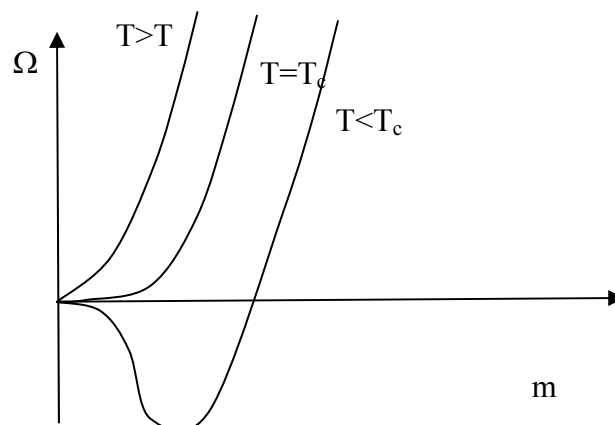
Si l'on considère le système homogène à la transition (théorie de champ moyen), alors les deux derniers termes ne jouent aucun rôle et on retrouve le modèle simple connu dans la littérature sous le nom de modèle $\Phi^2 - \Phi^4$.

$$\Omega(m) = \frac{a}{2} m^2 + \frac{c}{4} m^4$$

où les coefficients a et c peuvent en principe dépendre de l'autre variable intensive T .

Supposons avec Landau $a = a_0(T - T_c)$, $c = cte > 0$.

La famille de courbes correspondante a l'allure suivante



Nous allons maintenant montrer que cette situation correspond à une transition de phase du deuxième ordre à la température T_c . En effet

- le paramètre d'ordre varie continûment

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial m} \right|_{m_0} = am_0 + cm_0^3 = 0 \Rightarrow m_0 = \pm \sqrt{\frac{a_0}{c}} (T_c - T)^{1/2}$$

Il arrive à la valeur $m=0$ caractéristique de la phase désordonnée (ou plus symétrique) avec une loi de puissance d'exposant critique $\beta = 1/2$.

- La dérivée seconde par rapport à T est discontinue

$$C = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2} \rightarrow \begin{matrix} Ta_0^2 / 2c & T \rightarrow T_c^- \\ 0 & T \rightarrow T_c^+ \end{matrix}$$

Il s'agit donc d'une transition du deuxième ordre dans le sens originare d'Ehrenfest. Par convention on attribue à ce comportement un exposant $\alpha = 0$.

Exercice : montrer que la susceptibilité généralisée $\chi = (\partial^2 \Omega / \partial m^2)^{-1}$ diverge à la transition avec un exposant critique donné dans la théorie de Landau par $\gamma=1$.

Un exemple d'une transition de phase bien décrite par ce modèle est la transition métal normal/métal supraconducteur (avec paramètre d'ordre le gap Δ entre les électrons non appariés et les paires de Cooper) et la transition ferroélectrique/paraélectrique (avec paramètre d'ordre la polarisation P qui apparaît spontanément à basse température à champ électrique nul et s'accompagne de la propriété de piézoélectricité.....applications : stockage de mémoire...)

3.2 Longueur de corrélation

Calculons dans le cadre de la théorie de Landau pour les transitions de phase du deuxième ordre la réponse linéaire à une perturbation : l'application d'un petit champ extérieur ou excitation $\delta h = h_0 \delta(\mathbf{r})$ conduit à une variation du paramètre d'ordre $m = m_0 + \delta m$. La valeur d'équilibre m_0 étant homogène et les interactions à courte portée, en l'absence de transition on s'attendrait à que $\delta m(\mathbf{r}) \propto \delta(\mathbf{r})$, ou tout au moins $\delta m(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ rapidement pour $r \rightarrow \infty$. Etudions le comportement de $\delta m(\mathbf{r})$. La minimisation du potentiel thermodynamique

$$\Omega = \int d^3 r \omega(\vec{r}) = \min \Rightarrow \delta \omega[\delta m(\vec{r})] = 0$$

implique l'équation différentielle suivante pour la fluctuation du paramètre d'ordre

$$a \delta m + 3cm_0^2 \delta m - h - d \nabla^2 \delta m = 0$$

où nous avons gardé seulement les termes du premier ordre en δm (approximation de la réponse linéaire). La résolution de cette équation en coordonnées sphériques dans un espace infini (sans effets de bords) de dimension D conduit à

$$\delta m(\vec{r}) = \frac{h_0}{4\pi d} r^{2-D} \exp(-r/\xi) \quad ; \quad \xi = \begin{cases} \sqrt{d/a_0}(T-T_c)^{-1/2} & T > T_c \\ \sqrt{d/2a_0}(T_c-T)^{-1/2} & T < T_c \end{cases}$$

où nous avons utilisé l'expression pour $a(T)$ et $m_0(T)$ obtenue au paragraphe 3.1.

La quantité ξ représente la longueur caractéristique des fluctuations, ou longueur de corrélation du système. Cette dérivation montre que dans la théorie de Landau la longueur de corrélation diverge avec un exposant critique $\nu = 1/2$.

En effet il est facile de se convaincre que la dépendance spatiale de la fluctuation du paramètre d'ordre représente à moins d'une constante la fonction de corrélation du système $G(r) = \langle m(\mathbf{r})m(0) \rangle - \langle m(\mathbf{r}) \rangle \langle m(0) \rangle$.

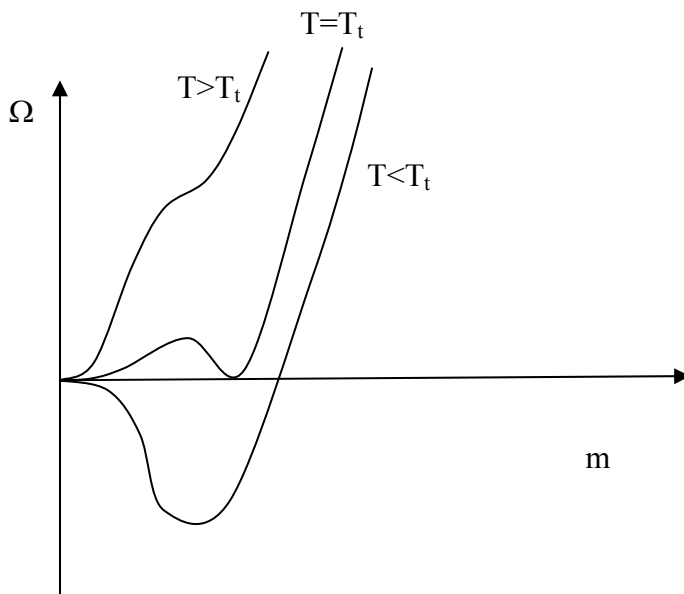
Exercice : démontrer en régime de réponse linéaire la relation suivante entre les fluctuations spatiales du paramètre d'ordre et la fonction de corrélation : $\delta m(r) = \beta h_0 G(r)$.

3.3 Transitions du premier ordre

Ajoutons maintenant au développement précédent un terme d'ordre impair (le système est toujours considéré homogène et le champ $h=0$).

$$\Omega(m) = \frac{a}{2}m^2 - \frac{b}{3}m^3 + \frac{c}{4}m^4$$

Supposons toujours que a s'annule à une température donnée, $a = a_0(T^* - T)$ et que les autres paramètres soient des constantes; on verra que le critère de stabilité impose $c > 0$; nous considérerons aussi $b > 0$ ($b < 0$ a pour seul effet de changer le signe du paramètre d'ordre). La famille de courbes correspondante a l'allure suivante



Cette fois la variation du paramètre d'ordre est discontinue : en effet à la température de transition $T_t = T^* - 2b^2/(9ca_0)$ définie par la condition $\Omega(m_0) = \Omega(0)$ (où m_0 est l'extremum non trivial de Ω), les deux extrema sont des minima

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial m} \right|_{m_0} = am_0 - bm_0^2 + cm_0^3 = 0 \Rightarrow m_0 = \frac{2b}{3c}$$

et

$$\left. \frac{\partial^2 \Omega}{\partial m^2} \right|_{m_0} = a \quad \text{avec} \quad a(T_t) = 2b^2/9c > 0$$

Il s'agit d'une transition du premier ordre. Ce calcul montre que l'absence de terme cubique dans l'expansion de Landau est une condition nécessaire pour avoir une transition du deuxième ordre. Il est possible de montrer toutefois qu'il ne s'agit pas d'une condition nécessaire : les systèmes physiques qui vérifient la symétrie $\Omega(m) = \Omega(-m)$ ne présentent pas tous des transitions du deuxième ordre.

Exercice : établir les conditions pour que montrer que dans l'expansion standard de Landau $\Omega(m, T, h=0) = a_0(T-T_c)m^2 + cm^4 + fm^6 + \dots$ deux transitions (du premier et du deuxième ordre) existent. Montrer que dans ce cas le premier ordre devance toujours le deuxième ordre.

Ceci sera confirmé dans le prochain chapitre où nous verrons que le modèle d'Ising prévoit pour la transition ferromagnétique/paramagnétique un régime du deuxième ordre et un régime du premier ordre.

En général la transition (anti)ferro/para en présence d'un champ externe (magnétique ou électrique) est bien décrite par ce modèle. Un autre exemple de succès de la théorie de Landau est donné par la transition liquide isotropique/liquide nématique (i.e. orienté) dans les cristaux liquides (il s'agit encore d'une transition ordre/désordre, mais cette fois c'est un ordre d'orientation, le centre de masse des molécules étant au hasard ; le paramètre d'ordre est donné par $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$).

3.4 Points multicritiques

En général le nombre de paramètres de Lagrange pertinents est supérieur à un. Reprenons le développement de Landau dans le cas symétrique et homogène

$$\Omega(m) = \frac{1}{2}a_0(T-T_c)m^2 + \frac{c}{4}m^4 + \frac{f}{6}m^6$$

Les paramètres $a = a_0(T-T_c)$, c , f peuvent en général ne pas être constants mais dépendre des deux paramètres de Lagrange pertinents $\vec{\lambda} = T, \Delta$

$$\begin{aligned} a &= a_0(\Delta)(T-T_c(\Delta)) \\ c &= c(\Delta, T) \\ f &= f(\Delta, T) \end{aligned}$$

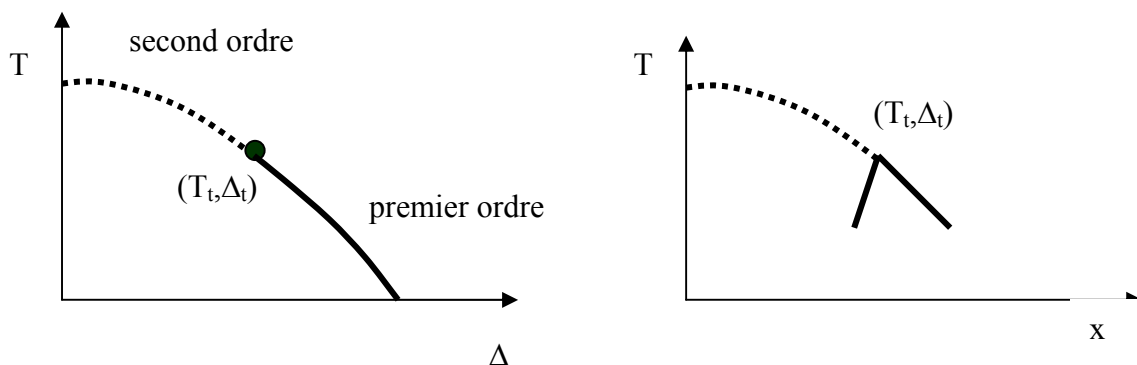
Dans ce cas, comme nous allons le montrer, on peut assister à des transitions continues localisées en un point spécifique du diagramme de phases et caractérisées par un comportement critique différent des ordinaires transitions du deuxième ordre : il s'agit de points *multicritiques*.

Les phénomènes multicritiques s'observent en général quand il y a compétition entre différentes phases ordonnées, c'est le cas dans les *mélanges*.

Des exemples de situations physiques dans lesquelles s'observent des phénomènes multicritiques sont

- les mélanges liquides (distillation : transition liquide-gaz accompagnée de séparation des composantes) $\vec{\lambda} = T, \Delta\mu$ avec $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre les deux composantes
- le mélange $^3\text{He}-^4\text{He}$ (transition superfluide-fluide normale de ^4He à différentes concentrations de ^3He) $\vec{\lambda} = \psi, \Delta\mu$ avec ψ fonction d'onde superfluide
- les mélanges solides antiferromagnétiques $\vec{\lambda} = h_A, h_B$
- les mélanges hydrocarbures + eau (extraction du pétrole)
- transition ferroélectrique/paraélectrique dans les mélanges (transitions structurales).

Le schéma général d'un phénomène multicritique est défini par le diagramme de phase suivant



La ligne de points critiques (transition du deuxième ordre, pointillé en figure) est donnée par la résolution de l'équation $a(T, \Delta) = 0$; la ligne de transition du premier ordre est donnée par les deux équations couplées $G(m_0) = G(0)$; $\partial G / \partial m(m_0) = 0$, ce qui donne

$$a(T, \Delta) = -3c^2(T, \Delta) / 16f(T, \Delta) \text{ (voir exercice paragraphe 3.3).}$$

Le point tricritique $(T_t = T_c(\Delta_t), \Delta_t)$ est le point de jonction entre les transitions du premier et deuxième ordre.

Soit x la variable extensive conjuguée à Δ . x peut coïncider avec m ou elle peut représenter une autre variable extensive relevante. Dans le diagramme (T, x) associé on peut aussi voir que le point tricritique, comme tout autre point critique, peut se représenter comme une bifurcation dans l'espace des observables.

Exercice : montrer que la ligne de coexistence de phase et la ligne des points critiques se joignent continûment au point tricritique.

Exercice : montrer que la transition du premier ordre correspond aussi à une discontinuité dans la variable $x = \beta \partial \Omega / \partial \delta$ conjuguée au champ Δ . Ecrire explicitement l'équation pour la discontinuité à proximité du point tricritique.

Pour qu'on puisse avoir continuité entre la ligne critique et la ligne du premier ordre, il faut que le coefficient c^2 s'annule autant rapidement avec la température que le coefficient $a = a_0(T - T_t)$; si l'on pose $c^2 = c_0(T - T_t)$ on trouve alors pour le paramètre d'ordre au point tricritique

$$m_0^2 = -c/(2f) + (c^2/4f^2 - a/f)^{1/2} \propto (-a/f)^{1/2}$$

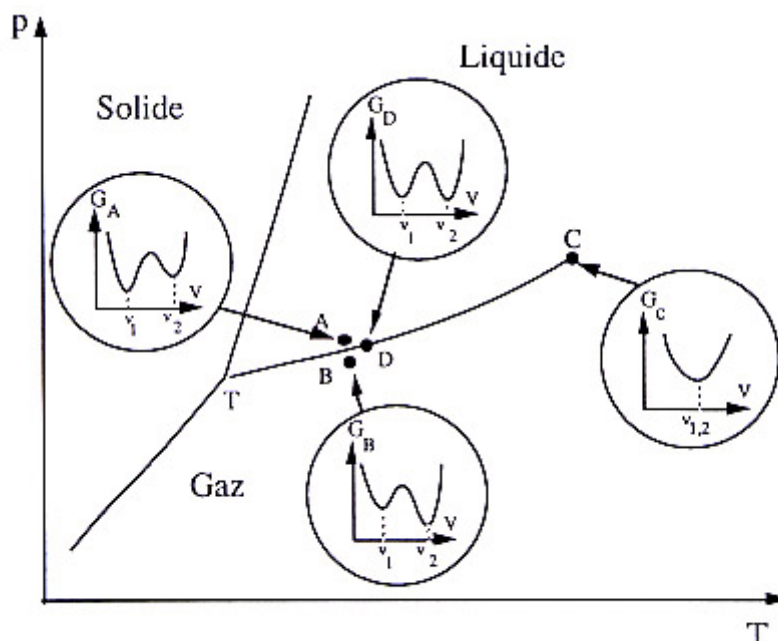
ce qui donne en approchant le point tricritique du côté de la phase plus ordonnée

$$m \approx (a_0/f(T_b, \Delta))^{1/4} (T_t - T)^{1/4}$$

Cette équation montre que les exposants critiques ne sont pas les mêmes au points multicritiques : $\beta = 1/4$ (à comparer à la prédiction $\beta = 1/2$ du modèle de Landau pour les points critiques ordinaires). Il est intéressant de savoir que les prédictions de Landau concernant les phénomènes multicritiques sont très bien vérifiées par l'expérience.

3.5 Implications et limites : les équations d'état

Il est important d'insister sur le fait que la théorie de Landau est la première et encore aujourd'hui la plus intuitive représentation phénoménologique d'une transition de phase, d'où son grand intérêt pédagogique (voir dessin pour une représentation qualitative de la transition liquide-gaz).



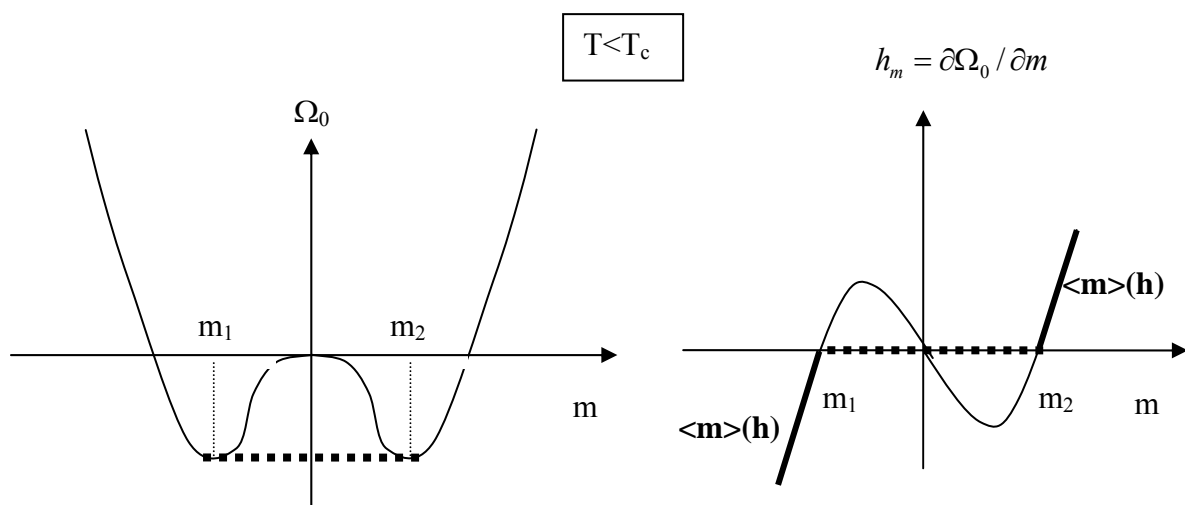
Toutefois si les exposants critiques du modèle de Landau correspondent bien à l'expérience dans le cas de phénomènes multicritiques, ceci n'est pas le cas pour les transitions du premier et deuxième ordre qui sont très mal décrites par ce modèle. Le cas le plus frappant est celui de la transition superfluide de ^4He qui présente une divergence logarithmique $C \propto \ln(T-T_c)$ et non une discontinuité de la capacité calorifique à la transition ; les exposants critiques en outre ne correspondent pas dans la plus part des transitions mesurées expérimentalement. La défaillance du modèle de Landau est due à deux raisons principales :

- l'hypothèse de départ du développement en série autour de $m=0$ est banalement inacceptable dans le cas de divergences des dérivées de la fonction de partition ; ce cas n'est pas spécifique à la transition superfluide mais typique des transitions du deuxième ordre car comme on le verra dans le modèle d'Ising en $2D$ dans le prochain chapitre.
- La théorie de Landau est une théorie de champ moyen dans le sens qu'elle n'admet pas de fluctuations du paramètre d'ordre (à chaque Lagrange correspond une et une seule valeur de m au lieu qu'une distribution comme la mécanique statistique le demanderait ; ceci est particulièrement faux en transition de phase). Dans la suite nous allons développer ce point, qui a des importantes conséquences conceptuelles, dans un plus grand détail.

Reprenons le développement de Landau le plus simple

$$\Omega(m) = \Omega_0 - hm = \frac{a}{2}m^2 + \frac{c}{4}m^4 - hm$$

Si nous considérons le domaine d'existence total de m , nous pouvons voir que la transition du deuxième ordre est précédée par une transition du premier ordre avec coexistence entre les deux phases $m = \pm m_0$



Dans la formulation originale de Landau, $\Omega = -T \ln Z_{\beta h}$ représente le potentiel thermodynamique de l'ensemble intensif dans lequel m est libre de fluctuer sous l'action du champ h . Toutefois dans l'approximation de point selle on peut interpréter Ω aussi comme le potentiel thermodynamique de l'ensemble extensif $\Omega_0(m) \approx -T \ln Z_{\beta}(m)$ (en utilisant la transformée de Legendre $\ln Z_{\beta h} \approx \ln Z_{\beta}(m) + \beta h \langle m \rangle$), d'où l'équation d'état $h_m = \partial \Omega_0 / \partial m$ montrée dans le dessin. Les deux équations d'état $h_m(m)$ et $\langle m \rangle(h)$ coïncident dans l'intervalle ($m_1 = -m_0, m_2 = m_0$) mais l'équation d'état dans l'ensemble extensif montre une inversion de pente (*back-bending*) pour des faibles valeurs du champ, et en particulier elle est tri-valuée en champ nul. L'équation pour Ω montre que le point $m = 0$ est un point d'*instabilité* pour l'ensemble extensif. En effet les deux solutions (m_1, m_2) ont la même énergie libre : toute combinaison linéaire de ces solutions aura aussi la même énergie libre

$$m = \alpha m_1 + (1-\alpha) m_2 \quad 0 < \alpha < 1$$

Une telle combinaison linéaire représente une *coexistence de phase* et correspond à la ligne horizontale dans le plan (Ω, m) (*construction tangente*), ce qui donne une *construction de Maxwell* dans l'équation d'état.

Exercice : montrer que la construction tangente du potentiel thermodynamique implique un plateau dans l'équation d'état, où la valeur du champ à la transition est donnée par la condition que les surfaces au dessus et en dessous du plateau soient égales (construction de Maxwell).

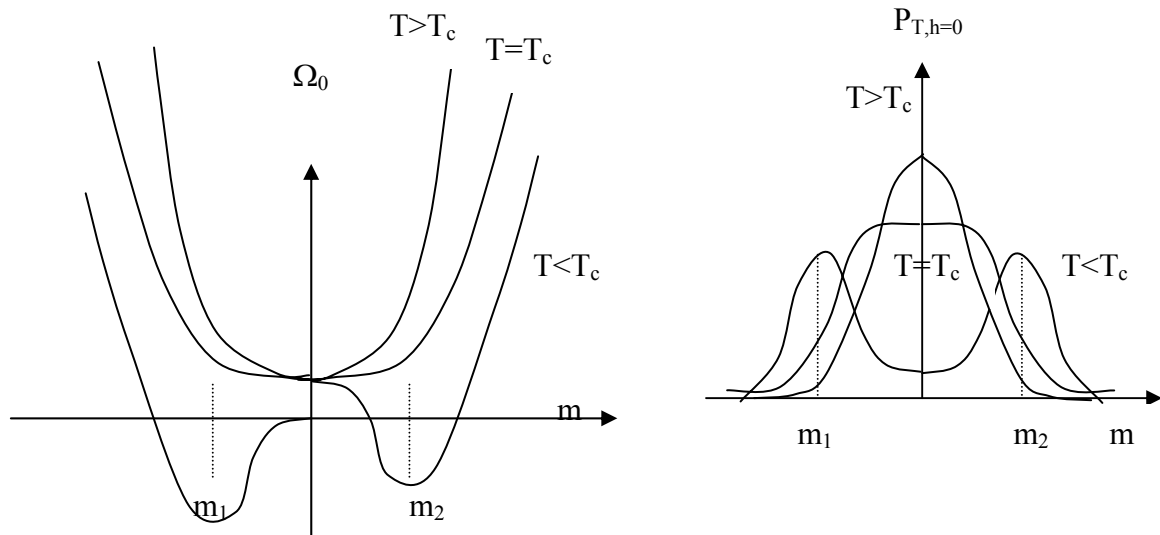
Le fait que la théorie de Landau puisse produire des instabilités est dû à l'hypothèse d'absence de fluctuations dans la distribution du paramètre d'ordre qui ne permet pas de dishomogénéités. Si l'on soigne l'hypothèse d'homogénéité de la théorie de Landau avec la construction de Maxwell, on obtient dans l'ensemble extensif la même équation d'état que dans l'ensemble intensif, avec une importante différence : la région $m_1 < m < m_2$ qui était interdite dans l'ensemble intensif (discontinuité du paramètre d'ordre en transition du premier ordre) devient ici un palier de coexistence : la zone de coexistence est accessible seulement dans un ensemble statistique dans lequel le paramètre d'ordre soit le même pour chaque micro-état (i.e. contrôlé événement par événement), ce qui constitue un exemple important de *non-équivalence* des ensembles statistiques (exemple : ébullition de l'eau dans l'ensemble canonique et microcanonique).

3.6 Implications et limites : les distributions

Nous avons déjà remarqué que les points critiques ainsi que les points multicritiques correspondent à des points de bifurcation pour le paramètre d'ordre.

Pour mieux comprendre ce concept nous allons montrer que le comportement du potentiel thermodynamique peut se re-interpréter en termes de distribution de probabilité pour le paramètre d'ordre.

Soit $H = -\beta h$ le champ conjugué au paramètre d'ordre m .



La distribution de probabilité de m s'écrit à moins d'une normalisation

$$P_{\beta H}(m) = Z_{\beta H}^{-1} Z_{\beta}(m) \exp(-Hm) = Z_{\beta H}^{-1} \exp(\ln Z_{\beta}(m) - Hm) = Z_{\beta H}^{-1} \exp(-\Omega/T)$$

où la dernière égalité vient de la relation de Legendre entre les potentiels thermodynamiques. Le potentiel thermodynamique représente donc, à moins d'une normalisation et d'un signe, le logarithme de la distribution de probabilité pour l'observable concernée. Le fait de négliger les fluctuations du paramètre d'ordre s'avère une bonne approximation dans le régime surcritique où le théorème central limite s'applique, mais n'est pas acceptable en coexistence de phase (ni au point critique).

Cette représentation en termes de distribution de probabilité nous permet aussi de comprendre la signification physique de la construction de Maxwell : parmi les différentes possibles constructions tangentes, la construction de Maxwell permet d'identifier le point de transition comme la valeur du champ pour laquelle les deux phases ont la même probabilité d'occurrence. En effet si les deux pics ont la même hauteur (cas de champ nul) on retrouve bien que les surfaces de la construction de Maxwell ont aires égales

$$\begin{aligned} \ln P_{\beta h}(m_1) - \ln P_{\beta h}(m_2) &= \ln Z_{\beta}(m_1) - \ln Z_{\beta}(m_2) - H(m_1 - m_2) \\ &= \int dm \frac{\partial \ln Z_{\beta}}{\partial m} - H\Delta m \\ &= \int dm \frac{\partial \Omega}{\partial m} = 0 \end{aligned}$$

Finalement cette représentation montre bien que le point critique peut être vu comme un point de bifurcation pour la distribution des observables. Si la transition de phase du premier ordre est une coexistence entre deux phases qui peuvent ou non être qualitativement ou structurellement différentes, le point critique est un point de *brisure spontanée de symétrie* où le système passe brusquement (i.e. avec un comportement en loi de puissance) d'une phase plus symétrique à haute température à une phase moins symétrique à basse température.

Exercice : montrer que dans le modèle $\Phi^2 - \Phi^4$ la distribution de probabilité du paramètre d'ordre peut être approximée autour de son maximum par une gaussienne à $T > T_c$ et par deux gaussiennes à $T < T_c$.

Montrer que dans la limite thermodynamique ces distributions vérifient le théorème de la limite centrale et que ce dernier est violé au point critique.

4. Le modèle d'Ising et les approches de champ moyen

Dans le modèle de Landau (chapitre 2) le paramètre d'ordre est une variable macroscopique générique m . En réalité, comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre, le paramètre d'ordre est la valeur moyenne d'une observable, $m = \langle m_k \rangle$, $m_k = f(q_i^{(k)}, i=1, \dots, N)$, où N est le nombre de degrés de liberté q du système, et l'indice k court sur les micro-états.

Par exemple si le paramètre d'ordre est la magnétisation selon un axe donné, alors $m = \sum_i s_i / N$, où s_i est la projection du spin de la particule i sur l'axe.

Dans ce chapitre nous allons considérer un modèle simple qui prend en compte explicitement les degrés de liberté microscopiques, le modèle d'Ising, afin de valider le modèle de Landau et acquérir une compréhension microscopique des transitions de phase.

Le modèle d'Ising a été originellement proposé par Lenz à son étudiant Ising (1925) pour donner une description simple du ferromagnétisme. Dans la suite ce modèle est devenu extrêmement populaire en raison à la fois de sa simplicité et de sa richesse. Il permet une explication théorique unifiée de phénomènes apparemment aussi dissemblables que la transition de phase liquide-gaz, l'existence de magnétisation permanente dans les matériaux magnétiques ou la transition ordre-désordre dans les alliages. En plus le fait qu'il soit exactement soluble à une et deux dimensions, et que des très précises simulations Monte Carlo en trois dimensions existent, en fait aujourd'hui un paradigme des transitions de phase de premier ordre aussi bien que continues.

4.1 Le modèle d'Ising et son isomorphisme avec le modèle de gaz sur réseau

Considérons un ensemble de N spins classiques sur un réseau qui peuvent prendre une des deux valeurs $s_k = \pm 1$, soumis à un champ magnétique externe h et interagissant à travers un couplage constant J entre paires de plus proches voisins ($\langle k, j \rangle$) selon l'hamiltonien

$$H_{IS} = -h \sum_{k=1}^N s_k - J \sum_{\langle k, j \rangle} s_k s_j$$

A haute température l'agitation thermique implique que tous les états sont équiprobables, ce qui implique pour la magnétisation moyenne $\langle m \rangle = 0$ (état paramagnétique). Il est immédiat de se convaincre que à basse température l'interaction conduit à une brisure spontanée de la symétrie rotationnelle même en l'absence du champ magnétique, en favorisant les états où les spins sont alignés (si $J > 0$, cas ferromagnétique), ou les états où les spins sont alternés (si $J < 0$, cas antiferromagnétique).

Exercice : calculer l'aimantation moyenne en fonction de la température dans le modèle d'Ising avec et sans champ magnétique pour un système de 2 et de 4 spins. Montrer que $\langle m \rangle$ ne s'annule pas pour $T \rightarrow \infty$. Interprétation physique de ce résultat ?

La versatilité du modèle d'Ising est montrée par le fait qu'il existe un mapping exacte avec la plus simple modélisation de la transition liquide-gaz, le modèle de gaz sur réseau. Ce dernier est décrit par l'hamiltonien

$$H_{LG} = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N \bar{p}_k^2 n_k - \varepsilon \sum_{\langle k, j \rangle} n_k n_j$$

Dans le modèle de gaz sur réseau, les mêmes N sites en D dimensions sont caractérisés par une occupation $n_k = 0, 1$ et par un vecteur impulsion p_k à D composantes. Les sites occupés (particules) interagissent avec un couplage constant ε . Avec la transformation $2 n_k = s_k + 1$ l'hamiltonien d'Ising peut être ramené à la partie d'interaction de l'hamiltonien de gaz sur réseau, comme nous allons le montrer. Considérons la partie d'interaction de la fonction de partition grandcanonique du modèle de gaz sur réseau

$$Z_{LG}^{\text{int}} = \sum_{n_1=0,1} \cdots \sum_{n_N=0,1} \exp(-\beta (H_{LG}^{\text{int}} - \mu A))$$

où $A = \sum_k n_k$ est le nombre total de particules et β, μ sont des multiplicateurs de Lagrange. Définissons q (coordinance) le nombre de plus proches voisins d'un site ($q=4$ pour un réseau carré, $q=6$ pour un réseau cubique). En identifiant $J = \varepsilon/4$ et $h = (q\varepsilon + 2\mu)/4$, il est facile de montrer l'identité

$$\beta (H_{LG}^{\text{int}} - \mu A) = \beta H_{\text{is}} + K$$

où K est une constante.

Exercice : démontrer explicitement que le modèle d'Ising dans l'ensemble canonique est isomorphe au modèle de gaz sur réseau dans l'ensemble grandcanonique.

Cet isomorphisme a par conséquent que tous les résultats obtenus avec le modèle d'Ising concernant les transitions magnétiques peuvent être traduits en termes de transitions fluides et vice-versa. En particulier la magnétisation $m = \sum_k s_k / N$ est reliée à la densité de matière $\rho = \sum_k n_k / N$ par l'équation

$$m = 2\rho - 1.$$

4.2 La transition ordre désordre dans les alliages

Un autre exemple de la versatilité du modèle d'Ising est donné par le fait que l'hamiltonien d'Ising permet de décrire la transition ordre-désordre dans les alliages binaires.

Rappelons que un *alliage* ou solution solide est une phase solide contenant deux espèces d'atomes (ou plus) dont on peut faire varier les concentrations relatives. A cause de l'agitation thermique, à haute température les sites du réseau cristallin peuvent être occupés indifféremment par les atomes des différentes espèces (phase désordonnée). A basse température les alliages présentent en général un ordre cristallin bien défini. Si le potentiel d'attraction entre les atomes différents A et B est plus fort de l'interaction entre les couples d'atomes AA et BB, alors chaque atome tend à s'entourer d'atomes de l'autre espèce et un super-réseau à basse température est constitué. Si inversement l'attraction dominante est entre atomes de la même espèce, alors on aura une phase ordonnée correspondante à la ségrégation des deux types d'atomes. Le paramètre d'ordre de cette transition ordre-désordre est la concentration dans chacun des sous-réseaux, $m' = (N_{A1} - N_{A2}) / N_A$, où N_{Ai} est le nombre d'atomes de la première espèce dans le sous-réseau i , et N_A est le nombre total d'atomes d'espèce A.

Un alliage à deux composantes (ex : Cu-Zn) peut être décrit par l'hamiltonien schématique suivant

$$H = e_{AA} \sum_{\langle ij \rangle} n_{iA} n_{jA} + e_{BB} \sum_{\langle ij \rangle} n_{iB} n_{jB} + e_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} (n_{iA} n_{jB} + n_{iB} n_{jA})$$

qui traduit les différents couplages entre atomes de l'alliage. Dans cette expression, n_{iA} (n_{iB}) représente l'occupation du site i par un atome de l'espèce A (B).

Avec l'identification

$$n_{iA} = \frac{1}{2}(1 + s_i) \quad ; \quad n_{iB} = \frac{1}{2}(1 - s_i)$$

il est immédiat de se convaincre que l'hamiltonien de l'alliage est identique à moins d'une constante à l'hamiltonien d'Ising en champ. Les concentrations des différentes espèces résultent

$$N_A = \sum_{i=1}^N n_{iA} = \frac{N}{2}(1 + m) \quad ; \quad N_B = \sum_{i=1}^N n_{iB} = \frac{N}{2}(1 - m)$$

La concentration étant fixée dans un alliage, cette égalité montre que l'ensemble statistique adéquate est l'ensemble à magnétisation constante (IMFM).

Exercice : démontrer explicitement que l'hamiltonien de l'alliage peut être re-écrit sous la forme du modèle Ising en champ à moins d'une constante que l'on calculera. Déterminer les valeurs du couplage J et du champ h .

4.3 Solution exacte d'Ising à 1D

Considérons le cas à une dimension avec conditions périodiques à la frontière (chaîne d'Ising). L'hamiltonien devient simplement

$$H_{IS} = - \sum_{k=1}^N (h s_k + J s_k s_{k+1})$$

et la fonction de partition

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left(\beta \sum_{k=1}^N (h s_k + J s_k s_{k+1}) \right)$$

En introduisant la matrice T d'éléments de matrice $\tau_{kj} = \exp \beta (h(s_k + s_j)/2 + J s_k s_j)$

$$T = \begin{vmatrix} \tau_{++} & \tau_{+-} \\ \tau_{-+} & \tau_{--} \end{vmatrix}$$

la fonction de partition devient $Z = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \tau_{12} \tau_{23} \dots \tau_{N1} = \sum_{s_1} T_{11}^N = \text{Tr}(T^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$ où nous avons utilisé l'égalité

$$T_{kj}^2 = \sum_{s_i} \tau_{ki} \tau_{ij}$$

Le problème se réduit à la résolution d'un problème aux valeurs propres (λ_1, λ_2) .
Il en résulte

$$\lambda = \exp \beta J [ch(\beta h) \pm (\exp(-4\beta J) + sh^2(\beta h))^{1/2}]$$

ce qui comporte à la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$)

$$\ln Z = N [\beta J + \ln(ch(\beta h) + (\exp(-4\beta J) + sh^2(\beta h))^{1/2})]$$

Exercice : démontrer l'équation précédente

Dans le cas de champ nul le résultat est particulièrement simple

$$\ln Z(h=0) = N \ln(2 ch(\beta J))$$

et pour l'équation d'état

$$m = 1/(N\beta) \partial_h \ln Z = sh(\beta h) [(\exp(-4\beta J) + sh^2(\beta h))^{-1/2}]$$

Il s'agit d'une fonction monotone croissante, continue et à dérivée continue : le modèle d'Ising à une dimension ne présente pas de transition de phase.

Nous pouvons aussi calculer la fonction de corrélation de spin (pour simplicité en champ nul)

$$\begin{aligned} G_k &= \langle s_i s_{i+k} \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_k \rangle = \langle s_i s_{i+k} \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_{s_l = \pm 1} \dots \sum_{s_{N \pm 1}} s_i s_{i+k} \exp(\beta \sum_{l=1, N} J_l s_l s_{l+1}) \end{aligned}$$

où nous avons pris un couplage J_l entre le site l et le site $l+1$; on posera à la fin $J_l = J$.
La somme se re-écrit

$$G_k = Z^{-1} \sum_{s_l = \pm 1} \dots \sum_{s_{N \pm 1}} (s_i s_{i+1}) (s_{i+1} s_{i+2}) \dots (s_{i+k-1} s_{i+k}) \exp(\beta \sum_{l=1, N} J_l s_l s_{l+1})$$

Car $s_i^2 = 1$. Nous avons déjà calculé la fonction de partition $Z = \prod_{l=1, N} 2ch(\beta J_l)$. Donc pour la fonction de corrélation

$$G_k = Z^{-1} \beta^k \partial^k Z / \partial J_i \dots \partial J_{i+k-1} = (\tanh(\beta J))^k$$

On peut aussi définir la longueur de corrélation par

$$G_k = \exp(-k/\xi)$$

Ce qui implique $\xi = -(\ln(\tanh(\beta J)))^{-1}$. Nous verrons dans la suite que la divergence de ξ est une caractéristique universelle des transitions du deuxième ordre.

Exercice : évaluer la fonction de corrélation pour la chaîne d'Ising en champ.

4.4 La solution d'Onsager pour Ising à 2D

La démonstration (1952) étant complexe, nous reporterons ici seulement le résultat en champ nul et à la limite thermodynamique.

$$Z = (2 \cosh(2J\beta) \exp I)^N$$

$$I = \int_0^{\pi/2} d\Phi \ln \frac{1 + (1 - x^2 \sin^2 \Phi)^{1/2}}{2}$$

$$x = 2 \frac{\sinh(2J\beta)}{\cosh^2(2J\beta)}$$

Toutes les quantités thermodynamiques peuvent être évaluées à partir de la fonction de partition. Nous obtenons pour le paramètre d'ordre en champ nul

$$m = \left(1 - \frac{1}{16 \sinh^2(J\beta) \cosh^4(J\beta)} \right)^{1/8} \propto (T_c - T)^{1/8} \quad T \rightarrow T_c^-$$

où la température critique est définie implicitement par l'équation $\sinh(2\beta_c J) = 1$.

La capacité calorifique présente une divergence logarithmique à T_c ($\alpha=1$)

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \rightarrow -2 \frac{N}{\pi} (2J\beta_c)^2 \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|$$

Ces relations montrent que le modèle d'Ising à deux dimensions présente une transition de phase du deuxième ordre à $T=T_c$ avec un exposant critique $\beta=1/8$ (à comparer avec $\beta=1/2$ des théories de champ moyen).

Pour $T < T_c$, la symétrie de l'hamiltonien d'Ising entre les spins up et les spins down implique que les deux phases ordonnées à magnétisation opposée correspondent à la même énergie libre : le système est en coexistence de phase (transition du premier ordre).

4.5 L'approximation de champ moyen

Il n'existe virtuellement aucun modèle de N corps en interaction en plus que deux dimensions qui soit exactement soluble. Ceci est la raison pour laquelle les approches de *champ moyen* (ou *champ moléculaire*) ont été développées. L'idée de l'approximation de champ moyen est de remplacer le problème à N corps avec un problème à un corps analytique approximativement équivalent. Nous allons illustrer la méthode sur le modèle d'Ising. Si l'hamiltonien était composé seulement de termes à un corps

$$H_{1b} = - \sum_k h_k s_k$$

où h_k est un générique opérateur à un corps, la thermodynamique du système serait résolue en une seule ligne. En effet la fonction de partition dans l'ensemble canonique résulte

$$\begin{aligned} Z_{1b} &= \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp(-\beta H_{1b}) \\ &= \prod_{k=1}^N z_k = (\exp(-\beta h) + \exp(\beta h))^N \end{aligned}$$

où la dernière égalité est vérifiée si $h_k = h \quad \forall k$, et elle peut facilement être généralisée au cas non local. Pour réduire l'hamiltonien à une interaction à un corps les corrélations entre sites doivent être négligées de telle façon que l'interaction sur un site dépende seulement des coordonnées de ce site. Dans ce chapitre nous allons appliquer cette idée au modèle d'Ising et dans le prochain nous examinerons les conséquences pour le problème de la transition fluide. Nous verrons que dans les deux cas il est possible de formuler un problème à un corps équivalent et que le caractère à deux corps de la force se reformule sous la forme d'un problème auto-cohérent pour les équations d'état qui peut se résoudre itérativement. La façon la plus simple d'obtenir un terme à un corps est d'assumer le spin des voisins s_j constant sur le réseau, $s_j \approx \langle s_j \rangle = m$. Avec cette très simple version de l'approximation de champ moyen (*approximation de Bragg-Williams*) l'interaction exacte est approximée par l'interaction que le site expérimenterait si la distribution de spin était uniforme. L'hamiltonien d'Ising peut alors s'écrire comme un hamiltonien à un corps

$$H_{MF} = - \sum_{k=1}^N h_k s_k + K = - \sum_{k=1}^N (h + Jqm) s_k + K$$

où la constante K se détermine en imposant que la valeur moyenne de H_{MF} donne bien l'énergie de champ moyen

$$E_{MF} = -hNm + E_{MF}^{int} = -N \left(hm + \frac{Jq}{2} m^2 \right)$$

où nous avons utilisé l'approximation $\langle s_k s_j \rangle \approx \langle s_k \rangle \langle s_j \rangle = m^2$ qui montre encore une fois que l'approximation de champ moyen revient à négliger les corrélations à deux corps. Cette dernière équation permet d'évaluer la constante $K = JNm^2/2$. La fonction de partition de champ moyen est factorisée dans le produit des fonctions de partition des sites individuels

$$Z_{MF} = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp(-\beta H_{MF}) = z^N$$

avec

$$\begin{aligned} z &= \sum_{s=\pm 1} \exp \left(-\beta \left(-(h + Jqm)s + \frac{Jq}{2} m^2 \right) \right) \\ &= 2 \exp \left(-\beta \frac{Jq}{2} m^2 \right) \text{ch}(\beta (h + Jqm)) \end{aligned}$$

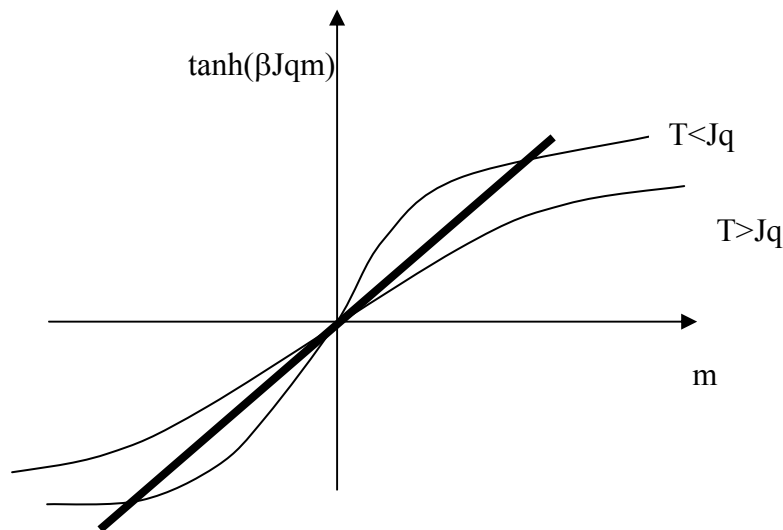
L'équation d'état pour la magnétisation est une équation auto-cohérente

$$m = \tanh(\beta (h + Jqm))$$

qui peut aussi s'écrire de façon équivalente

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} - \beta Jqm = \beta h$$

et peut être résolue graphiquement (voir figure). En particulier dans le cas $h=0$,



- il y a deux solutions symétriques en plus de $m=0$ si $\beta Jq > 1$
- $m=0$ est la seule solution si $\beta Jq < 1$

Nous pouvons voir que Jq peut être identifiée comme la température critique et le résultat qualitatif est le même que pour la théorie de Landau.

Exercice : évaluer le comportement de la magnétisation moyenne, de la susceptibilité magnétique et de la capacité calorifique en proximité du point critique pour le modèle d'Ising avec $h=0$ à l'approximation de champ moyen. En déduire la valeur des exposants critiques α, β, γ et le comportement de la longueur de corrélation. Conclusions ?

Exercice : considérer le modèle d'Ising en champ à l'approximation de champ moyen. Montrer que pour $|h| < h_0$ l'équation d'auto-cohérence admet trois extrema, et que l'extremum qui correspond à la valeur inférieure de l'énergie libre est celui à magnétisation positive (négative) pour $h > 0$ ($h < 0$). Commenter le résultat.

4.6 Champ moyen versus particules indépendantes

Il est intéressant d'examiner la différence entre une approche auto-cohérente comme l'approximation de champ moyen et un véritable hamiltonien à un corps. Nous savons que la thermodynamique d'un système est complètement déterminée par sa fonction de partition. L'hamiltonien qui apparaît dans la fonction de partition Z_{MF} diffère de l'approximation de champ moyen de l'hamiltonien d'Ising que nous avons obtenu en négligeant complètement les fluctuations de magnétisation par l'approximation $\langle s_j s_k \rangle \approx \langle s_j \rangle \langle s_k \rangle$, la différence étant due à la constante K que nous avons ajoutée pour que l'hamiltonien ait la bonne valeur moyenne. Cette constante représente plus qu'un décalage banal dans l'échelle des énergies car K dépend de m qui à son tour se calcule à partir de $\ln Z$ montrant le caractère *auto-cohérent* de l'approche. Dans un problème véritablement à un corps on serait tenté plutôt d'introduire la fonction de partition

$$Z_{1b} = \left(\sum_{s=\pm 1} \exp(-\beta (h + Jqm)s) \right)^N$$

et la question s'impose si les observables ne devraient être plutôt calculées à partir des dérivées successives de $\ln Z_{1b}$.

La théorie de l'information nous garantit que la « vraie » énergie libre de champ moyen est celle qui peut être calculée à partir de l'entropie de Shannon par une transformée de Legendre. La distribution de probabilité pour l'approche de champ moyen s'écrit

$$p_k = \frac{\exp(-\beta H_{1b}^{(k)})}{Z_{1b}}$$

L'entropie statistique résulte

$$S_{MF} = -\sum_k p_k \ln p_k = -\sum_k \left(p_k (-\beta H_{1b}^{(k)} - \ln Z_{1b}) \right) = \beta \langle H_{1b} \rangle + \ln Z_{1b}$$

où la valeur moyenne de H_{1b} vaut

$$\langle H_{1b} \rangle = -N(hm + Jqm^2) = -hNm + 2E_{MF}^{int}$$

La relation générale entre l'entropie et l'énergie libre $\ln Z_{MF} \equiv -\beta F_{MF} = S_{MF} - \beta E_{MF}$ implique finalement

$$\ln Z_{MF} = \ln Z_{1b} + \beta E_{MF}^{int}$$

Cette dernière expression montre que, à cause des interactions à deux corps, la fonction de partition ne coïncide pas avec la fonction de partition à un corps même à l'approximation de champ moyen.

La meilleure façon de comprendre les approches de champ moyen est de considérer les solutions de champ moyen comme une ansatz pour maximiser l'entropie sous contrainte de l'énergie moyenne, i.e. pour minimiser l'énergie libre $F = -\beta^{-1}(S - \beta E)$ avec une approche

variationnelle. L'entropie étant donnée par $\ln Z_{1b} = S_{MF} - \beta \langle H_{1b} \rangle$, le seul objet qui peut être considéré comme une bonne estimation de l'énergie libre est la fonction de partition définie par $-\beta F = S_{MF} - \beta E_{MF} = \ln Z_{1b} + \beta \langle H_{1b} \rangle - \beta E_{MF} = \ln Z_{1b} + \beta E_{MF}^{int}$, i.e. ce que nous avons appelé $\ln Z_{MF}$.

4.7 Implications pour la transition fluide

Nous avons déjà montré que le modèle d'Ising est isomorphe au modèle de gaz sur réseau. Ceci implique que tous les résultats d'Ising peuvent être facilement transposés en termes de transitions fluides. A ce but il faut transformer l'énergie libre d'Ising F_{IS} (canonique) dans le grand potentiel du gaz sur réseau (grancanonique)

$$\Omega_{LG} = F_{IS} - N \left(\frac{qJ}{2} + \frac{\mu}{2} \right) = \frac{NJq}{2} (m^2 - 1) - \frac{N\mu}{2} - NT \ln \left(2ch \frac{h_{eff}}{T} \right)$$

où nous avons défini $h_{eff} = h + Jqm$. En utilisant l'équivalence entre le champ et le potentiel chimique $\mu = 2(h - Jq)$ et entre le nombre total de sites et le volume $N = V$, il est simple d'obtenir la pression

$$p = -2Jq\rho^2 + T \ln \frac{1}{1 - \rho}$$

A températures souscritiques $T < T_c = Jq$ la pression présente une inversion de pente qui reflète l'instabilité de la solution homogène de champ moyen par rapport à la séparation de phase. Encore une fois, si l'on impose une interpolation linéaire des deux solutions du type gaz et du type liquide, nous obtenons le plateau habituel qui correspond à la construction de Maxwell. Le point critique est défini comme le point terminal de la zone de coexistence, i.e. le point qui annule les dérivées première et seconde de l'équation d'état.

Exercice : dériver les expressions des équations d'état $p(\rho)$ et $\mu(\rho)$ du modèle de gaz sur réseau à l'approximation de champ moyen.

Montrer que ces équations admettent une région d'instabilité (région spinodale) si la température est inférieure à une valeur critique que l'on calculera.

Déduire les valeurs suivantes pour les paramètres critiques : $T_c = Jq$, $p_c = T_c(\ln 2 - 1/2)$, $\mu_c = -2Jq$, $\rho_c = 1/2$. Etablir l'équation $\rho_s(T)$ de la zone spinodale à compressibilité négative, et l'équation $\rho_0(T)$ de la zone de coexistence à $\mu = \mu_c$ et à températures proches de la température critique.

4.8 L'équation d'état de Van der Waals

Le modèle d'Ising à l'approximation de champ moyen reflète la même physique de l'équation d'état de Van der Waals qui décrit un gaz canonique classique dans un champ extérieur de pression dans lequel les molécules occupent un volume $b = 4\pi r_0^3/3$ et interagissent à l'aide d'une interaction attractive à deux corps. L'hamiltonien qui correspond à cette situation est donné par

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N u(r_{ij}) \approx \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - a\rho(r_i) \right)$$

où ρ représente la densité de matière et la deuxième égalité correspond à l'approximation de champ moyen.

Exercice : considérer le potentiel intermoléculaire approximé

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ u_0 & r_0 < r < r_1 \\ 0 & r > r_1 \end{cases}$$

Evaluer l'énergie potentielle en approximation de champ moyen pour un système classique homogène. On considérera la densité suffisamment faible pour que la probabilité de rencontrer plus de deux particules à l'intérieur de la distance d'interaction soit négligeable.

Définissons $\lambda = (\beta \hbar^2 / 2\pi m)^{1/2}$ et le volume d'exclusion par particule $V_0 = bN/2$.

La fonction de partition résulte

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \left(\int_V d^3r \exp(\beta a\rho) \right)^N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} (V - V_0)^N \exp(\beta a\rho N)$$

et l'équation d'état de Van der Waals

$$p = \frac{\partial T \ln Z}{\partial V} = \frac{\rho T}{1 - bN} - a\rho^2$$

Cette équation a été originairement proposée en 1873 sur des bases heuristiques.

Exercice : évaluer en fonction des paramètres a et b la valeur de la température, densité et pression critique pour un fluide de Van der Waals. Montrer que la compressibilité isotherme $k_T = -V^{-1} \partial V / \partial p$ diverge au point critique.

Exercice : loi des états correspondants. Montrer qu'en coordonnées universelles $\pi = p/p_c$, $v = V/V_c$, $\tau = T/T_c$, l'équation d'état de Van der Waals s'écrit

$$\pi = \frac{8\tau}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$$

Tracer les isothermes $\tau = 10/8, 1, 7/8$. Montrer que cette dernière contient une portion à compressibilité négative.

La loi des états correspondants (une seule équation d'état, en coordonnées universelles, pour tous les fluides), est bien observée expérimentalement pour tous les fluides simples. Cette loi ne doit pas être confondue avec l'universalité des exposants critiques : leur universalité (aussi bien établie expérimentalement) est générique : elle ne dépend que des dimensions de l'espace et du paramètre d'ordre.

4.9 Equivalence entre champ moyen et portée infinie

Pour terminer notre survol des théories de champ moyen, démontrons que le champ moyen est la solution exacte d'un problème de particules en interaction si la portée de la force est infinie. L'hamiltonien du modèle d'Ising à longue portée s'écrit en absence du champ magnétique

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i \neq j} s_i s_j = -\frac{J}{2} \sum_{i,j=1}^N s_i s_j + \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N s_i^2$$

où la constante de couplage $J = \varepsilon N$ pour que la valeur moyenne de l'énergie soit finie à la limite thermodynamique.

Nous pouvons utiliser l'identité $s_i s_j = (s_i - m)(s_j - m) + m(s_i + s_j) - m^2$ où m représente la magnétisation par site. Le premier terme est identiquement nul et l'hamiltonien devient

$$H = \sum_{i=1}^N \left(h_i s_i + \frac{\varepsilon}{2} m^2 + \frac{\varepsilon}{2N} s_i^2 \right)$$

avec $h_i = -\varepsilon m$. La valeur moyenne de l'énergie vaut $\langle H \rangle / N = -\varepsilon m^2 / 2 + \varepsilon \langle s^2 \rangle / (2N)$ où le dernier terme peut se négliger à la limite thermodynamique. Dans cette même limite, la fonction de partition devient simplement

$$Z = \sum_{s_1 = \pm 1} \cdots \sum_{s_N = \pm 1} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N (h_i s_i) - \beta \frac{\varepsilon N m^2}{2} \right) = z^N$$

avec $z = 2 \exp(-\beta \varepsilon N m^2 / 2) \cosh(\beta \varepsilon m)$.

Nous pouvons reconnaître dans cette dernière expression le résultat de champ moyen dans le cas d'une coordonnée $q=N$.

5. Phénomènes critiques

5.1 Exposants critiques et lois d'échelle

Nous avons déjà introduit des exposants critiques ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) dans les chapitres précédents. Ces exposants gouvernent le comportement au point critique de certaines grandeurs thermodynamiques. On se propose maintenant de mieux formaliser le concept d'exposant critique.

Soit ε la distance (sans dimension) au point critique d'une variable intensive, par exemple $\varepsilon = (T - T_c) / T_c$. Soit $f(\varepsilon)$ une fonction arbitraire continue et positive autour de $\varepsilon = 0$. Si la limite

$$\lambda = \lim(\varepsilon \rightarrow 0) \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}$$

existe, λ est défini comme l'exposant critique à associer à f , $f(\varepsilon) \approx \varepsilon^\lambda$. La forme spécifique de la fonction peut être plus complexe, $f(\varepsilon) = A \varepsilon^\lambda (1 + B \varepsilon^{\lambda'} + \dots)$ mais le comportement dominant à proximité du point critique est en loi de puissance.

Pourquoi étudier les exposants critiques?

Expérimentalement $\beta \approx 1/3$ dans la transition ferromagnétique-paramagnétique, liquide-gaz, superfluide-fluide normal. Les forces d'interaction dans ces systèmes physiques très différents n'étant évidemment pas de même nature, les phénomènes critiques ont donc un certain *caractère d'universalité*.

Le modèle de Landau traduisait cette universalité puisque le potentiel thermodynamique avait a priori la même forme près d'un point critique pour tous les systèmes physiques. On sait qu'il ne rend compte que très imparfaitement de la réalité, si l'on excepte quelques classes de transitions. Les physiciens ont donc cherché d'autres modèles pour expliquer les phénomènes critiques et leur universalité.

Domb, Kadanoff et Widom, en particulier, ont émis l'hypothèse que, près d'un point critique, les grandeurs thermodynamiques obéissent à des lois d'échelle.

Par exemple, revenons à la transition magnétique étudiée avec l'approximation de champ moyen. Rappelons l'équation d'état

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} - \frac{T_c}{T} m = \frac{h}{T}$$

A proximité du point critique ($m \approx 0$) cette équation devient

$$m\varepsilon + \frac{m^3}{3} = x$$

où nous avons posé $\varepsilon = (T - T_c) / T$ et $x = h / T$.

Cette équation a une propriété d'échelle par rapport à m, ε, x . En effet, si l'on remplace respectivement m, ε, x par $m' = \lambda m, \varepsilon' = \lambda^2 \varepsilon, x' = \lambda^3 x$, il est immédiat de voir que

$$m' \varepsilon' + \frac{m^3}{3} = x'$$

L'équation d'état est donc invariante par un changement d'échelle approprié.

5.2 Hypothèse d'homogénéité généralisée

Une fonction $f(r)$ est *homogène* si, pour chaque valeur d'un paramètre λ ,

$$f(\lambda r) = g(\lambda) f(r)$$

où g est une fonction non spécifiée. Il est facile de montrer que la fonction g doit être une loi de puissance, $g(\lambda) = \lambda^p$, où p est appelé le degré d'homogénéité.

Exercice : démontrer que la forme la plus générale pour la fonction g est $g(\lambda) = \lambda^p$. On supposera la fonction g continue et dérivable.

Par exemple une parabole est une fonction homogène de degré 2: si $f(r) = \alpha r^2$, alors $f(\lambda r) = \alpha \lambda^2 r^2 = \lambda^2 f(r)$, ce qui implique $g(\lambda) = \lambda^2$.

Une fonction homogène a la propriété d'être *invariante d'échelle*: si nous connaissons sa valeur dans un point $r=r_0$ (et son degré d'homogénéité), nous connaissons la fonction partout. En effet toute valeur de r peut être écrite $r = \lambda r_0$, et

$$f(\lambda r_0) = g(\lambda) f(r_0)$$

Nous pouvons voir que la valeur de la fonction à un point arbitraire est reliée à la valeur à un point de référence r_0 par un simple changement d'échelle (*autosimilarité*).

Le concept de fonction homogène s'applique sans changement au cas de fonctions de plusieurs variables, $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^p f(x, y)$. Nous nous intéresserons dans la suite à une généralisation du concept d'homogénéité (*fonction homogène généralisée*) décrit par

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$$

Nous pouvons remarquer qu'il n'est pas possible de généraliser ultérieurement à une équation de la forme

$$f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda^p f(x, y)$$

car une telle expression peut être reconduite à la forme précédente si l'on pose $a' = a/p$ et $b' = b/p$: il y a au plus deux paramètres indéterminés pour une fonction de deux variables.

5.3 Relations entre les exposants critiques

L'hypothèse d'échelle (Widom 1965) affirme que le potentiel thermodynamique $\ln Z$ à proximité d'un point critique est une fonction homogène généralisée

$$\ln Z(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda \ln Z(x, y)$$

où par simplicité nous nous sommes limités au cas de deux variables intensives (par exemple une température et un champ magnétique, $x=(T-T_c)/T_c \equiv \varepsilon$, $y=h$). Nous allons alors montrer que tous les exposants critiques peuvent s'exprimer à l'aide des deux nombres a, b . Le paramètre d'ordre s'obtient en dérivant par rapport à $y=h$

$$\lambda^b m(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b h) = \lambda m(\varepsilon, h)$$

Cette relation est vraie pour toute valeur de λ . En particulier nous pouvons choisir $\lambda = \varepsilon^{-1/a}$, ce qui donne à champ nul

$$m(\varepsilon, 0) = \lambda^{b-1} m(\lambda^a \varepsilon, 0)$$

De cette dernière expression, on déduit la relation

$$\beta = (1-b)/a$$

La susceptibilité généralisée s'obtient en dérivant une deuxième fois par rapport au champ

$$\lambda^{2b} \chi(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b h) = \lambda \chi(\varepsilon, h)$$

ce qui donne

$$\gamma = \gamma' = (2b-1)/a$$

L'exposant α lié au comportement de la capacité calorifique s'obtient en dérivant deux fois par rapport à la température

$$\lambda^{2a} C(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b h) = \lambda C(\varepsilon, h)$$

d'où l'on déduit

$$\alpha = 2 - 1/a$$

$\alpha, \beta, \gamma, \gamma'$ ne sont pas les seuls exposants critiques. En effet toute quantité thermodynamique qui diverge ou s'annule au point critique est liée à un exposant. Si par exemple l'on se place dans l'ensemble extensif (ensemble statistique dans lequel le paramètre d'ordre m est contrôlé), on peut introduire l'exposant critique δ défini par $h \propto |m|^\delta$. A la limite thermodynamique on peut utiliser des transformées de Legendre même en transition de phase (pour des interactions à courte portée). Nous pouvons donc déduire le comportement du champ dans l'ensemble extensif à partir du comportement du paramètre d'ordre dans l'ensemble intensif (ensemble statistique dans lequel le champ conjugué est contrôlé). En choisissant λ tel que $\lambda^m h = \text{const}$, soit $\lambda \propto h^{-1/m}$ on déduit

$$\delta = b/(1-b)$$

En utilisant le raisonnement ci-dessus, tous les exposants critiques peuvent ainsi être calculés à l'aide de a et b , qui jouent donc le rôle de *paramètres d'échelle*.

On peut aussi éliminer a et b entre ces relations; on obtiendra des nouvelles égalités entre les exposants critiques:

l'égalité de Rushbrooke:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

L'égalité de Griffiths:

$$\alpha + \beta(\delta+1) = 2$$

L'égalité de Widom:

$$\gamma' = \beta(\delta-1)$$

Ces relations sont vérifiées expérimentalement sur la plupart des systèmes: il n'existe donc bien que deux exposants nécessaires pour décrire des phénomènes critiques.

En fait, il découle des théories récentes des phénomènes critiques (*groupe de renormalisation*, voir paragraphe suivant), que tous les exposants critiques peuvent être calculés en fonction de deux nombres: le nombre de dimensions D du système et la dimensionnalité n du paramètre d'ordre.

5.4 Similarité, lois d'échelles et groupe de renormalisation

La théorie du *groupe de renormalisation* (Wilson, prix Nobel 1983) permet de rendre compte des lois d'échelle qui caractérisent les phénomènes critiques et l'universalité qui en découle.

Considérons le comportement d'un fluide comme l'eau. Loin du point critique il présente des fluctuations de densité sur une échelle atomique (≈ 1 Angstrom). Si la température et la pression sont augmentées, la longueur d'onde des fluctuations devient plus importante. A proximité du point critique, apparaissent des fluctuations à toutes les échelles, à partir des fluctuations microscopiques jusqu'à la longueur de corrélation ξ qui tend vers l'infini au point critique. Du point de vue expérimental, les fluctuations macroscopiques sur des échelles de 10^3 - 10^4 Angstrom reflètent la lumière ordinaire et produisent le phénomène de *l'opalescence critique*. L'apparition de corrélations de portée infinie dans un système avec des constituants qui interagissent avec des forces à très courte portée, est la caractéristique la plus étonnante des transitions de phase du deuxième ordre.

Le problème théorique qui se pose est comment gérer un problème avec toutes ces échelles de longueur. Le but du groupe de renormalisation est de réduire de façon systématique le grand nombre de degrés de liberté et le grand nombre d'échelles de longueur du système. Une transformation est introduite pour l'hamiltonien

$$H^{(l)} = R_b[H]$$

Cette transformation préserve la dimensionnalité et les symétries du système, et réduit toutes les longueurs d'un facteur $b > 1$ ($l^{(l)} = l/b$), et le nombre de degrés de liberté de N à $N^{(l)} = N/b^D$ (avec D nombre de dimensions). La transformation est choisie de façon à préserver la structure de la fonction de partition

$$Z_{N(l)}(H^{(l)}) \propto Z_N(H)$$

Ceci requiert que la transformation ne change pas la structure de H mais modifie seulement les constantes de couplage \vec{K} (par exemple K_1 champ magnétique et K_2 interaction entre plus proches voisins dans le cas Ising)

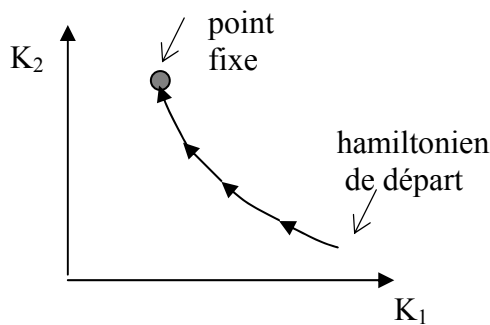
$$H^{(1)}(\vec{K}) = R_b[H(\vec{K})] = H(R_b(\vec{K})) = H(\vec{K}^{(1)})$$

où par simplicité nous avons noté R_b l'opérateur agissant sur l'hamiltonien ainsi que l'opérateur agissant sur les couplages.

La caractéristique la plus importante de la transformation est qu'elle peut être itérée

$$H^{(1)} = R[H] \quad ; \quad H^{(2)} = R[H^{(1)}] \quad \dots$$

L'opération de renormalisation peut se représenter comme une courbe dans l'espace des \vec{K} (voir figure)



Le processus de renormalisation converge vers des *points fixes*

$$H^* = R_b[H^*] \quad ; \quad \vec{K}^* = R_b(\vec{K})$$

qui ont un spécifique *domaine d'attraction*, défini comme l'intervalle $\Delta\vec{K}$ dans l'espace des constantes de couplage, qui correspond à une famille d'hamiltoniens qui sous renormalisation converge vers le même point fixe. Les hamiltoniens qui convergent vers un point fixe admettent un comportement critique.

En effet l'opération de renormalisation correspond à changer les échelles de longueur d'un facteur b : la longueur de corrélation sous renormalisation devient

$$\xi(\vec{K}^{(1)}) = b^{-1} \xi(\vec{K})$$

En appliquant la procédure n fois nous avons

$$\xi(\vec{K}) = b^n \xi(R_{nb}(\vec{K}))$$

Si $R_{nb}(\vec{K})$ approche un point fixe \vec{K}^* avec $\xi(\vec{K}^*)$ non nulle, alors la longueur de corrélation du système physique $\xi(\vec{K})$ doit être infinie.

Les points fixes correspondent à une *classe d'universalité* déterminée: nous montrerons que tous les hamiltoniens qui convergent au même point fixe présentent les mêmes comportements critiques avec les mêmes exposants. La non analyticité de la fonction de partition au point critique résulte de ce comportement limite quand le nombre d'itérations tend vers l'infini.

Dans le prochain chapitre nous allons mieux développer ces concepts à travers l'introduction d'un exemple concret, la chaîne d'Ising.

5.5 L'exemple des chaînes d'Ising

Prenons comme exemple le modèle d'Ising à une dimension. Définissons l'hamiltonien sans dimension

$$H = -\beta \bar{H} = K \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1}$$

où \bar{H} est l'hamiltonien d'Ising à champ nul et la constante de couplage sans dimension $K = -\beta J$. La fonction de partition peut s'écrire en séparant les spins pairs des spins impairs

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_1 = \pm 1} \dots \sum_{s_N = \pm 1} e^H \\ &= \sum_{s_1 = \pm 1} \sum_{s_3 = \pm 1} \dots \sum_{s_{N-1} = \pm 1} \left(\sum_{s_2 = \pm 1} \sum_{s_4 = \pm 1} \dots \sum_{s_N = \pm 1} e^H \right) \end{aligned}$$

Concentrons nous sur la partie paire seulement

$$\sum_{s_2 = \pm 1} e^{K s_2 (s_1 + s_3)} = 2 \cosh K (s_1 + s_3) = e^{2g + K^{(1)} s_1 s_3}$$

avec

$$g = \frac{1}{2} \ln(2(\cosh 2K)^{1/2}) \quad ; \quad K^{(1)} = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K)$$

On obtient le même résultat pour les autres termes paires

$$Z_{\text{paire}} = \exp\left(Ng + K^{(1)} \sum_{i=1}^{N/2} s_{2i-1} s_{2i+1}\right)$$

Le résultat est une fonction de partition identique à la fonction de partition initiale mais avec la moitié seulement des degrés de liberté (*décimation*) et des constantes de couplage renormalisées

$$Z(N, K) = \exp(Ng(K)) Z(N/2, K^{(1)})$$

Exercice: appliquer la procédure de renormalisation par décimation à une chaîne d'Ising soumise à un champ externe h . Montrer que la fonction de partition résultante peut s'écrire dans la forme

$$Z(N, K, h) = \exp(N g(K, h)) Z(N/2, K^{(1)}, h^{(1)})$$

avec

$$g = \frac{1}{8} \ln(16 \cosh(2K + h) \cosh(2K - h) \cosh^2 h)$$

$$K^{(1)} = \frac{1}{4} \ln(\cosh(2K + h) \cosh(2K - h) / \cosh^2 h)$$

$$h^{(1)} = h + \frac{1}{2} \ln(\cosh(2K + h) / \cosh(2K - h))$$

La procédure de renormalisation peut être répétée indéfiniment. La fonction de partition résulte exprimée en fonction seulement de la fonction g

$$\begin{aligned} \ln Z(N, K) &= Ng(K) + \ln Z(N/2, K^{(1)}) = Ng(K) + \frac{N}{2} g(K^{(1)}) + \frac{N}{4} g(K^{(2)}) + \dots \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^j g(K^{(j)}) \end{aligned}$$

A chaque étape l'hamiltonien et la fonction de partition gardent la même forme car la fonction g qui intervient est toujours la même: le potentiel thermodynamique est invariant par changement d'échelle. L'ensemble des transformations de réduction successive des degrés de liberté constitue le *groupe de renormalisation* car les différentes étapes sont générées par application successive de la même transformation

$$K^{(1)} = R[K] = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K)$$

Nous avons déjà remarqué que le processus de renormalisation peut être vu comme un flot dans l'espace des constantes de couplage. Dans le cas de la chaîne d'Ising $R[K] \leq K$: le flot converge vers un hamiltonien qui consiste en des degrés de liberté sans interaction. Le modèle présente deux points fixes pour lesquels $R[K] = K$: $K=0$ (système sans interaction ou température infinie) et $K=\infty$ (couplage infini ou température nulle). Le premier est un point fixe stable, le deuxième instable: un hamiltonien qui dévie légèrement de $K=\infty$, converge vers $K=0$ sous l'opération de renormalisation.

Nous avons déjà calculé la longueur de corrélation ξ pour la chaîne d'Ising et montré que $\xi=0$ pour $K=0$ et $\xi=\infty$ pour $K=\infty$. A priori on s'attendrait à ce que la longueur de corrélation pour un bloc de spin (i.e. après renormalisation) soit inférieure à la longueur de corrélation pour un spin (i.e. avant renormalisation). Cette affirmation est fautive dans deux cas particulier: dans le cas d'un système sans interaction pour lequel $\xi=0$ et dans le cas d'un système critique qui présente $\xi=\infty$. Les deux points fixes peuvent alors être compris comme hamiltoniens pour lesquels la longueur de corrélation est invariante par changement d'échelle. Un hamiltonien ($K=0$) est banal, l'autre ($K=\infty$) représente de ce point de vue un système critique.

En réalité nous savons que la chaîne d'Ising ne possède pas de points critiques, mais nous pouvons nous attendre à ce qu'un système de dimensionnalité plus élevée, qui présente un point critique à température finie, comporte un troisième point fixe pour $0 < K < \infty$ correspondant à la transition de phase.

5.6 Application aux points critiques

Nous pouvons maintenant généraliser l'exemple de la chaîne d'Ising et définir le groupe de renormalisation pour un hamiltonien arbitraire dans un espace à D dimensions.

Dans le cas le plus général l'hamiltonien dépend de plusieurs constantes de couplage \vec{K}

$$H = -\beta \bar{H} = K_1 \phi_1(\{s\}) + K_2 \phi_2(\{s\}) + \dots$$

Pour fixer les idées les degrés de liberté génériques seront toujours schématisés par des spins, $\{s\} = s_1, s_2, \dots, s_N$. L'opération de renormalisation consiste à remplacer b^D spins par un seul bloc de spin. Les blocs de spins interagissent à travers des constantes de couplage renormalisées

$$\vec{K}^{(1)} = R_b[\vec{K}]$$

où la transformation R_b est choisie pour que la forme de l'hamiltonien soit préservée

$$H^{(1)} = Ng(\vec{K}) + K_1^{(1)} \phi_1(\{s\}_1) + K_2^{(1)} \phi_2(\{s\}_1) + \dots$$

et les fonctions ϕ_k dépendent d'un nombre réduit de degrés de liberté $\{s\}_1 = s_1, \dots, s_{N_1}$ avec $N^{(1)} = N/b^D$.

Cette procédure s'appelle groupe de renormalisation car la transformation R satisfait la propriété de groupe

$$R_b[R_b[\vec{K}]] = R_{2b}[\vec{K}]$$

En réalité l'appellation de groupe est impropre (il s'agit plutôt d'un semi-groupe) car la transformation inverse n'existe pas: il n'est pas possible de reconstituer les interactions des spins individuels à partir d'un bloc de spins.

La fonction de partition est *autosimilaire* (forme préservée par le changement d'échelle)

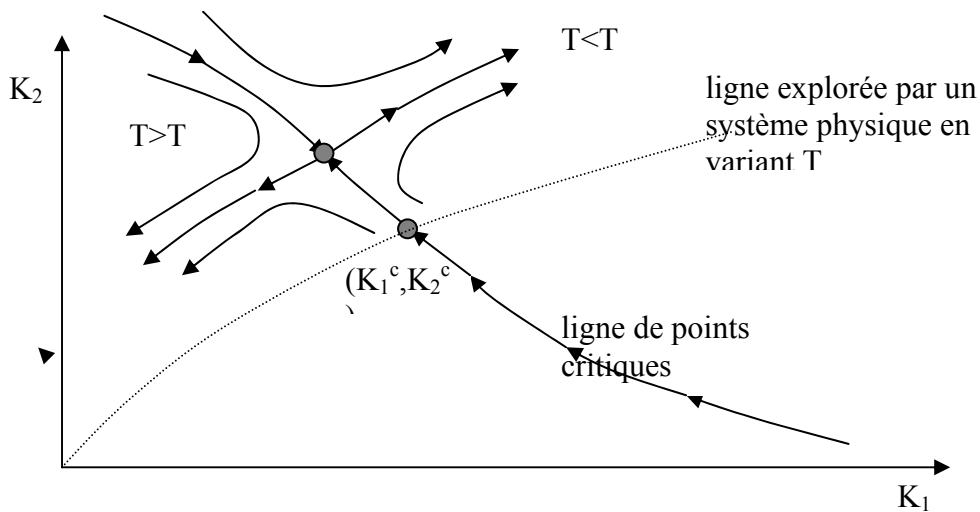
$$\ln Z(N, \vec{K}) = \ln Z\left(\frac{N}{b^D}, \vec{K}^{(1)}\right) + Ng(\vec{K})$$

Le flot des constantes de couplage converge vers des points fixes

$$\vec{K}^* = R_b[\vec{K}^*]$$

Pour fixer les idées nous considérerons le cas de deux couplages K_1, K_2 (par exemple une interaction constante à deux corps $K_1 = \beta J$ et un champ externe $K_2 = \beta h$). Nous avons déjà vu que deux points fixes triviaux $(K_1, K_2) = (0, 0)$ et $(K_1, K_2) = (\infty, \infty)$ existent toujours. Il se peut que

(au moins) un autre point fixe soit présent, (K_1^*, K_2^*) . Dans l'espace bidimensionnel des constantes de couplage, le flot de renormalisation converge alors vers un des trois possibles points fixes. Si l'hamiltonien H possède un point critique (K_1^c, K_2^c) , nous pouvons considérer tous les hamiltoniens obtenus à partir de H en variant les couplages (J_1, J_2) . La relation entre les J_i et les K_i , $(K_1^c, K_2^c) = \beta_c(J_1, J_2)$ montre que le point critique décrit une courbe (*surface critique*) dans l'espace des constantes de couplage (voir figure). Nous avons déjà montré que seul un point a longueur de corrélation infinie peut converger vers le point fixe non trivial. Donc le domaine d'attraction de (K_1^*, K_2^*) est donné par la surface critique : le flot des points critiques tend vers le point fixe (K_1^*, K_2^*) .



L'espace des constantes de couplage peut donc être divisé en deux régions. Les couplages en dessous de la surface critique tendent vers l'origine (point fixe stable), c'est à dire le système converge sous renormalisation vers un système de degrés de liberté sans interaction comme dans le cas simple des chaînes d'Ising. Au dessus de la surface critique le flot converge vers l'infini (l'état fondamental du système à $\beta = \infty$). Ce dernier est aussi un point fixe stable au moins qu'ils n'existent de points fixes non triviaux. Aucune trajectoire ne peut traverser la surface critique car la renormalisation ne change pas les propriétés de phase du système: une phase ordonnée ne peut pas devenir désordonnée par simple changement d'échelle.

De cet exemple simple à deux dimensions il est clair que plusieurs systèmes physiques différents, avec des différents points critiques, convergent vers le même point fixe. Nous allons maintenant montrer que tous ces systèmes possèdent les mêmes exposants critiques. L'énergie libre par particule s'écrit

$$\ln z(\vec{K}) = \frac{1}{N} \ln Z\left(\frac{N}{b^D}, \vec{K}^{(1)}\right) + g(\vec{K}) = b^{-D} \ln z(\vec{K}^{(1)}) + g(\vec{K})$$

Comme nous avons vu dans le cas des chaînes d'Ising, la fonction g n'est pas liée à la transition de phase. On peut montrer qu'elle est en effet liée à l'élimination, dans la procédure de renormalisation, des fluctuations de courte portée. On peut donc en général s'attendre à ce

qu'elle soit une fonction analytique des K_i . Concentrons nous sur la partie singulière de l'énergie libre et considérons par simplicité le cas d'une seule constante de couplage, comme par exemple dans le modèle d'Ising à champ nul.

Si le point initial est proche du point fixe, $K = K^* + \delta K$, le groupe de renormalisation peut se remplacer par une transformation linéaire

$$K^{(1)} = R_b[K] = K^* + \delta K^{(1)} = K^* + \lambda \delta K$$

où $\lambda = dR_b/dK$. Nous pouvons maintenant introduire un exposant y par $\lambda = b^y$. Si le couplage physique J est une constante, changer $K = \beta J$ est équivalent à changer la température $T = \beta^{-1}$. Nous obtenons alors une loi d'échelle pour l'énergie libre

$$\ln z(\varepsilon) = b^{-D} \ln z(b^y \varepsilon)$$

où nous avons indiqué $\varepsilon = \delta K / (J\beta^*) = (\beta - \beta^*) / \beta^*$.

Cette relation peut se généraliser au cas de plusieurs constantes de couplage. Il faudra alors remplacer la quantité δK par le vecteur propre de la matrice

$$\delta \vec{K}' = M \delta \vec{K}$$

où $M_{ij} = \partial R_j / \partial K_i$. En particulier si nous considérons deux observables conjuguées à deux champs β, h nous pouvons écrire

$$\ln z(\varepsilon, h) = b^{-D} \ln z(b^y \varepsilon, b^{y_2} h)$$

La fonction de partition au point fixe est donc une fonction homogène généralisée. Comme nous l'avons montré au début du chapitre, une telle fonction est *invariante d'échelle* et possède un comportement critique, les exposants critiques étant déterminés par les (valeurs propres des) relations de récursion linéarisées à proximité du point fixe.

Si nous considérons un système physique arbitraire $H(\vec{K})$ qui converge à un point fixe après M itérations, les fonctions de partition per particule sont liées par la relation

$$\ln z(\vec{K}) = \sum_{j=0}^{M-1} b^{-jD} g(\vec{K}^{(j)}) + b^{-MD} \ln z(\vec{K}^*)$$

Cette relation montre que l'hamiltonien de départ possède les mêmes propriétés d'analyticité que l'hamiltonien au point fixe : tous les systèmes avec un hamiltonien qui présente un flot sous normalisation qui tend au même point fixe auront un comportement critique gouverné par les mêmes exposants critiques (*universalité*).