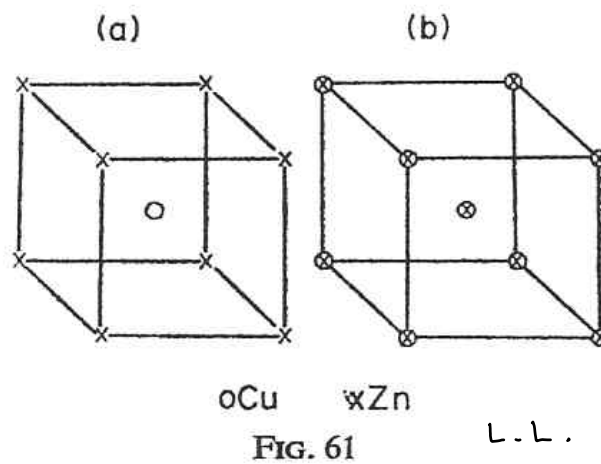


4.1 Phases, états de la matière, symétrie brisée

février 2007
14:36

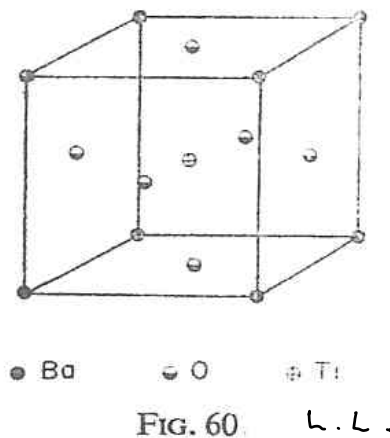
Une phase est caractérisée par sa symétrie

- e.g. Solide cubique,
orthorhombique...
- Ferroaimant (tous les spins alignés)
↑ ↑ ↑
- Alliage CuZn, ordonné ou désordonné



Antiferroaimant
↑ ↓ ↑ ↓ ↑

Ferroélectrique (BaTiO₃)



Suite :

• crystal liquide (e.g. nématique)



OOOO
OOOO
Smectique C

OOOOO
OOOOO
Smectic A

• supraconducteur

Attention : deux phases avec la même symétrie peuvent être différentes

par exemple "liquide" et "gaz"

Il y a une transition entre les deux!

Néanmoins nous allons voir que les phases liquide et gaz ne sont pas si différentes!

Origine physique de l'ordre

Commençons par les aimants :

Nous verrons que l'interaction de Coulomb et le principe de Pauli mènent à une interaction effective entre spins de la forme

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

dans des cas simples. Ici i et j premiers voisins.

- Minimisation de l'énergie

$$\begin{array}{ll} S_i \uparrow \quad J > 0 & \downarrow \uparrow \text{ minimise l'énergie} \\ S_i \downarrow \quad J < 0 & \uparrow \uparrow \text{ minimise} \end{array}$$

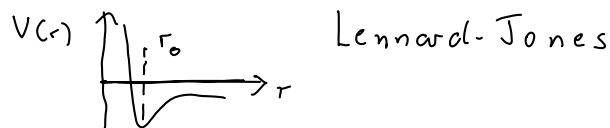
- Maximisation de l'entropie

La solution désordonnée peut avoir une énergie libre plus basse à T élevée

- À $T=0$, effet des fluctuations quantiques (à venir)

Pour les solides :

Un exemple de potentiel d'interaction



L'énergie (mais pas l'entropie) est minimisée si les atomes sont tous à une distance r_0 l'un de l'autre.

Symétrie brisée

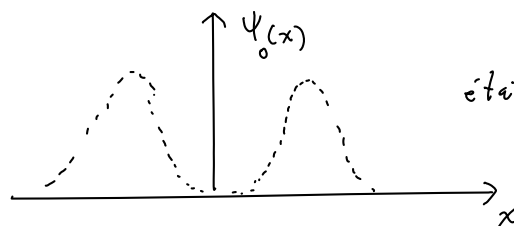
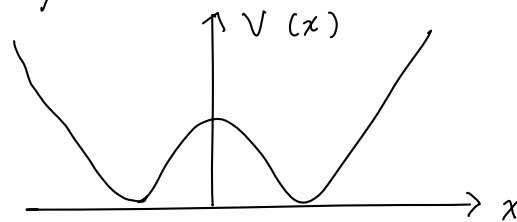
Le ferromagnétique, par exemple, brise la symétrie de rotation. En effet, $\sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ est invariant sous rotation. Comment choisit-on une direction ?

Prenons par exemple la molécule de NH_3 (Blundell p. 114)

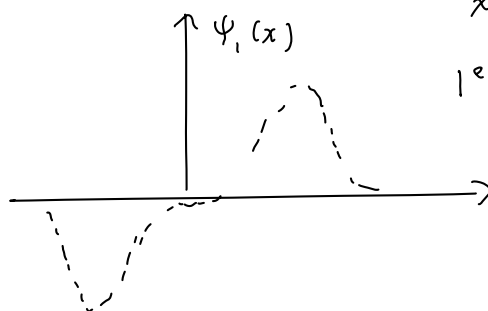


L'atome d'azote peut être en haut ou en bas du plan formé par H_3

Le potentiel est ainsi



état fondamental



1^{er} état excité

Dans l'état fondamental, la molécule est dans les deux états à la fois, en haut et en bas. Si on la prépare dans l'état en haut, elle est dans une combinaison linéaire $[\psi_0(x) \pm \psi_1(x)] / \sqrt{2}$ et

Suite

elle oscille dans ce cas entre les deux positions à la fréquence 24 GHz, la fréquence du maser ammoniaque

Avec PH_3 (le phosphore est plus lourd) la fréquence chute d'un facteur 10.

Plus le système est gros, plus la fréquence "tunnel" (ou l'activation thermique) est à basse fréquence. Dans la limite d'un système "infini" (très grand) on peut supposer que le système reste dans un ou l'autre des états.

Autre façon de voir :

Ferroaimant : $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ devient indépendant de $r_i - r_j$ dans la limite où la séparation croît à l'infini. Il y a une "rigidité"

$$(4.1) \lim_{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$$

On appelle $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ une fonction de corrélation. La moyenne est une moyenne "thermique"

$$(4.2) \langle O \rangle \equiv \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H} O]}{\text{Tr} [e^{-\beta H}]} = \frac{\sum_i \langle i | e^{-\beta H} O | i \rangle}{\sum_i \langle i | e^{-\beta H} | i \rangle}$$

où \sum_i est une somme sur un ensemble complet d'états.

Suite :

Suite :

$$(4.3) \lim_{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \text{cte indep. de } \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad |$$

est facile à comprendre et ne viole pas l'invariance sous rotation. En effet, si S_i^z est up pour un des états $|i\rangle$, S_j^z aussi est up. Si S_i est down, S_j^z le sera aussi.

Par contre, comment peut on écrire $\langle S_i \rangle \neq 0$?

Il suffit de constater que, comme le suggère NH_3

$$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H - \beta \vec{h} \cdot \vec{S}} S_i^z]}{\text{Tr} [e^{-\beta (H + \vec{h} \cdot \vec{S})}]} \neq 0$$

h est un champ infinitésimal qui sélectionnera une direction (c'est sa seule fonction). Même si h est infinitésimal

$h \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots$ a une énergie très différente de $h \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \dots$

On ne sélectionne donc qu'une des possibilités.

Mathématiquement le champ h brise la symétrie et il correspond aussi à la réalité physique où l'environnement n'est jamais parfaitement symétrique

Pour les puristes, il suffit de faire le calcul avec (4.3) mais dans ce cas on échantillonne un grand nombre d'états trivialement reliés par une opération de symétrie.

On appelle $\langle S_i^z \rangle$ le paramètre d'ordre pour le ferro.

Remarques additionnelles:

Symétrie brisée:

Il n'est pas vraiment surprenant que

$$\lim_{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$$

Cette égalité dit simplement que la distribution de probabilité factorise à grande distance. Ce n'est pas surprenant car les variables aléatoires deviennent statistiquement indépendantes. Ce qui est surprenant est que le membre de droite ne s'annule pas lorsqu'il y a invariance sous rotation.

C'est surprenant aussi que, dans le membre de gauche, S_i^z reste aligné avec S_j^z même sur de très grandes distances.

La symétrie brisée est une propriété "émergente", c'est-à-dire ici très difficile à prouver rigoureusement. Elle émerge de la limite $V \rightarrow \infty$ et est donc assez subtile.

On peut trivialement retrouver l'invariance sous rotation en utilisant un ensemble statistique qui est une superposition d'ensembles ayant un champ magnétique infinitésimal qui peut prendre une orientation quelconque. Le calcul pour chacune des orientations est identique.

Paramètre d'ordre:

Une définition plus soignée définirait le paramètre d'ordre en considérant une phase par rapport à une autre dans une transition de phase. C'est particulièrement important lorsque les phases ont la même symétrie, comme dans la transition liquide-gaz.

Dans le cas du ferromagnant, si on prend la phase

↳

Dans le cas du ferromagnétique, si on prend la phase sans aimantation "paramagnétique" comme référence, alors clairement $\langle S_i^z \rangle$ caractérise bien la phase ordonnée (paradoxalement, elle est moins symétrique lorsque ordonnée...)

Exemples :

• Antiferromagnétique : Paramètre d'ordre $\langle (-1)^i S_i^z \rangle$

$$\langle (-1)^i S_i^z (-1)^j S_j^z \rangle \xrightarrow{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle (-1)^i S_i^z \rangle \langle (-1)^j S_j^z \rangle$$

où $(-1)^i$ représente la phase

On écrit aussi

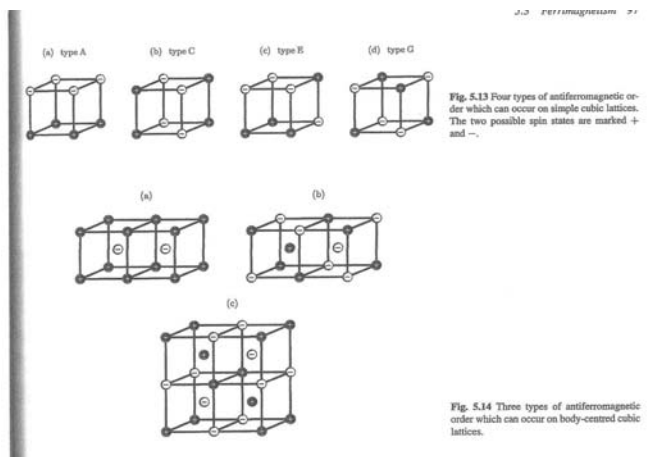
$$e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$

où $\vec{Q} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$

$$\begin{matrix} + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \end{matrix}$$

\leftrightarrow
a

sur un réseau carré par exemple



cube)

Ch 4 - 514 Blundell

• Cu Zn

Ici il faut faire référence à la phase désordonnée où il y a autant de chance de trouver un Cu qu'un Zn sur un site.

du

Dans la phase désordonnée $\langle \rho_{Cu} - \rho_{Zn} \rangle = 0$

Ici ρ_{Cu} est la densité de Cu en nombre par cellule unité. Dans la phase ordonnée,

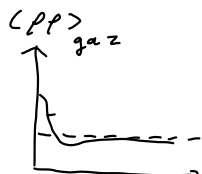
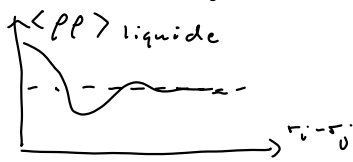
$$\begin{aligned} & \langle (-1)^i [\rho_{Cu}(r_i) - \rho_{Zn}(r_i)] (-1)^j [\rho_{Cu}(r_j) - \rho_{Zn}(r_j)] \rangle \\ & = \langle (-1)^i [\rho_{Cu}(r_i) - \rho_{Zn}(r_i)] \rangle \langle (-1)^j [\rho_{Cu}(r_j) - \rho_{Zn}(r_j)] \rangle \end{aligned}$$

où $(-1)^i$ change de signe sur chaque sous-réseau.

C'est l'analogie de l'antiferromagnétique (a) ci-dessus.

Exemples, suite :

- Liquide ou gaz :



C'est la différence de densité qui sera le paramètre d'ordre.

- Ferroélectrique (BaTiO_3) $\langle P^z \rangle$

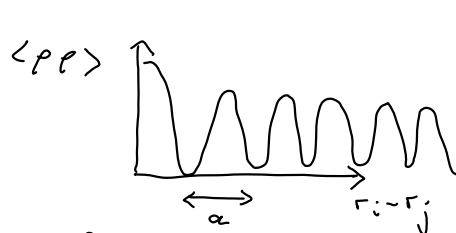
$$\langle P^z(r_i) P^z(r_j) \rangle \xrightarrow{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle P^z(r_i) \rangle \langle P^z(r_j) \rangle$$

où P^z est le moment dipolaire ou la polarisation dans une cellule unité.

- Solide $\langle \rho_G \rangle$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3r_i d^3r_j \langle \rho(r_i) e^{i\vec{G} \cdot (r_i - r_j)} \rho(r_j) \rangle \rightarrow \langle \rho_G \rangle \langle \rho_{-G} \rangle$$

où $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ (n entier)



\vec{R} est dans le réseau de Bravais
 \vec{G} est dans le réseau réciproque.

$$\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + k\vec{c}$$

où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vecteurs de base

- Supraconducteurs : $\langle c_{\downarrow} c_{\uparrow} \rangle$

$$\langle c_{\uparrow}^{\dagger}(r_i) c_{\downarrow}^{\dagger}(r_i) c_{\downarrow}(r_j) c_{\uparrow}(r_j) \rangle \xrightarrow{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle c_{\downarrow} c_{\uparrow} \rangle$$

Crée une paire d'électrons (paire de Cooper)

Ordre hors diagonal
 Brise la conservation du nombre de particules

Conséquences de la brisure de symétrie

(liquid) state corresponds to $\theta = 0$, full alignment corresponds to $\theta = \pi$.

Table 6.1 The properties of broken symmetry phases. Here ρ_G is the Fourier component of the charge density corresponding to a spatial frequency equal to a reciprocal lattice vector G . The complex wave function in a superconductor is $\psi = |\psi|e^{i\phi}$. The electric polarization P is the electric dipole moment per unit volume.

Phenomenon	High T Phase	Low T Phase	Order parameter	Excitations	Rigidity phenomenon	Defects
crystal	liquid	solid	ρ_G	phonons	rigidity	dislocations, grain boundaries
ferromagnet	paramagnet	ferromagnet	M	magnons	permanent magnetism	domain walls
antiferromagnet	paramagnet	antiferromagnet	M (on sublattice)	magnons	(rather subtle)	domain walls
nematic (liquid crystal)	liquid	oriented liquid	$S = (\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1))$	director fluctuations	various	disclinations, point defects
ferroelectric	non-polar crystal	polar crystal	P	soft modes	ferroelectric hysteresis	domain walls
superconductor	normal metal	superconductor	$ \psi e^{i\phi}$	-	superconductivity	flux lines

Ch. 4 - 6-1 - Blundell

Rigidité: C'est clair pour un solide; il résiste au cisaillement

(comparer aux liquides)

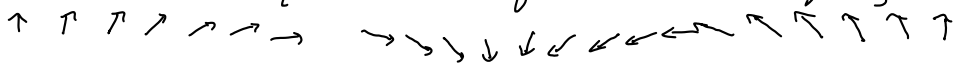
Dans le cas du ferromagnant, essayer de tourner un seul spin fait tourner l'ensemble

Pour un supraconducteur, injecter un courant d'un côté en produit un de l'autre, (sans résistance)

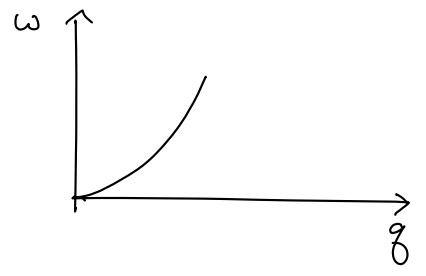
- Excitations: Les états excités peuvent avoir une nature différente selon la symétrie brisée par le fondamental. Si la symétrie brisée est continue, un changement qui la restaure ne coûte pas d'énergie
 - Par exemple faire une translation d'un crystal
 - Faire tourner la direction d'aimantation

↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗

Il faut voir ces perturbations comme des cas limites ($\lambda \rightarrow \infty, q \rightarrow 0$) de branches d'excitation dont l'énergie (la fréquence) s'annule lorsque $\lambda \rightarrow \infty, q \rightarrow 0$. Par exemple,



ne coûtera pas beaucoup d'énergie. Les modes d'excitation correspondants s'appellent des modes de Goldstone



Le fondamental avec une symétrie brisée joue le rôle d'un nouveau "vide". Les excitations de ce nouveau "vide" ont une nature bien particulière, caractéristique du "vide" de départ (par exemple ici bosons de spin 1)

Défauts

Par exemple, dislocations dans les solides
 murs de domaine pour les aimants
 vortex dans les supraconducteurs
 Ces défauts déterminent souvent les propriétés macroscopiques de la matière.

Remarque: ① Toutes ces propriétés :

- rigidité
- nouveau type d'excitations
- défauts

sont des propriétés "émergentes", conséquences de la symétrie brisée. Elles sont très différentes des propriétés de la phase symétrique dont la symétrie a été brisée.

② Même si l'existence de symétrie brisée ne peut être prouvée de façon rigoureuse que dans quelques cas, elle est observée expérimentalement et elle se comprend bien de la façon suivante par exemple pour le ferroaimant

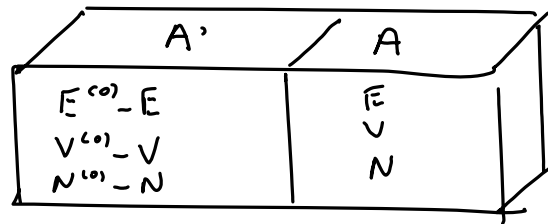
a) Le fondamental en présence d'un champ externe infinitésimal est $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots \uparrow \uparrow$

b) Les états excités (que nous calculerons) sont des ondes de spin. Ces états à température finie sont peuplés thermiquement: Il se peut que cela mène à des fluctuations suffisamment violentes pour détruire l'ordre à longue portée. C'est le cas en $d=2$ (Théorème de Mermin-Wagner) (si la symétrie brisée est continue).

Quand ce n'est pas le cas, l'ordre se maintient. Le système demeure "rigide" malgré l'agitation thermique.

Rappels de thermodynamique

Pour un système isolé à l'équilibre, on maximise l'entropie :



$E^{(0)}, N^{(0)}, V^{(0)}$ sont constantes. La paroi permet les échanges. Le système A' est un réservoir

$$S_{\text{Tot}}(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) = S'(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) + S(E, V, N)$$

$$\frac{\partial S_{\text{Tot}}}{\partial E} = -\frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} + \frac{\partial S}{\partial E} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} = \frac{1}{T}$$

$$\text{De même, } \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$TdS = dE - \mu dN + p dV$$

$$dQ = dE + dW$$

• Le Hessien de S
n'a que des valeurs
propres négatives

Autres potentiels T.D. et transfo. de Legendre :

$$(4.4) \quad dE = T dS - p dV + \mu dN$$

$$(4.5) \quad d(E - TS) = -S dT - p dV + \mu dN$$

À partir de $E(S, V, N)$ définissons

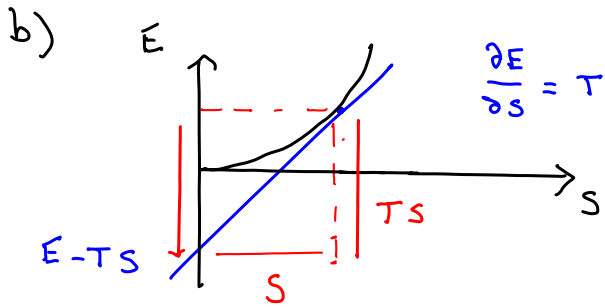
$$F(T, V, N) = E - TS \quad \text{où} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}$$

Alternativement:

$$a) F(T, V, N) = \min_S \left\{ E - TS \right\}_T$$

La condition de minimum donne

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{TV} - T = 0$$



(N.B.) La convexité change de signe

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S}} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}$$

Physique statistique:

$$(4.6) Z(\tau, \mu, p, h) = \mathcal{T}_r \left[e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})} \right]$$

où M est un paramètre d'ordre quelconque et h le champ "conjugué". $\beta = 1/k_B T$

$$(4.7) \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\mu, p, h}$$

$$\langle \hat{M} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\beta \partial h} \right)_{\beta, \mu, p}$$

$$\langle \hat{N} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\beta \partial \mu} \right) \quad \langle \hat{V} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\beta \partial p} \right)$$

Donc, si on définit

$$(4.8) \Xi(\tau, \mu, p, h) = -k_B T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

on a,

$$(4.9) d\Xi = -k_B \ln Z dT - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} dT - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} d\mu - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial p} dp - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} dh$$

$$\begin{aligned}
 - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial (k_B / \beta)}{\partial \beta} \\
 &= \frac{T^2}{k_B} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle \\
 &= E - \mu N + pV - hM \\
 - k_B \ln Z &= \Xi / T
 \end{aligned}$$

$$(4.10) \quad d\Xi = \left[\frac{\Xi - E + \mu N - pV + hM}{T} \right] - N d\mu + V dp - M dh$$

Donc, cette relation et (4.7) pour les dérivées, impliquent

$$(4.11) \quad \Xi = (E - TS + pV - \mu N - Mh) \quad (\text{transf. de Legendre})$$

$$(4.12) \quad \boxed{d\Xi = -S dT - N d\mu + V dp - M dh}$$

↑

Les paramètres qui caractérisent la symétrie brisée entrent maintenant dans la thermodynamique. Ils deviennent des paramètres macroscopiques

Entropie et matrice densité

$$\text{Soit } \hat{D} \equiv \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})}}{Z} \quad \text{La matrice densité}$$

$$\text{Alors: } \cdot \text{Tr } \hat{D} = 1$$

• Toutes les valeurs propres de \hat{D} sont positives

$$\begin{aligned}
 - k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] &= k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln Z] \\
 &+ \frac{1}{T} \text{Tr} [\hat{D} (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})]
 \end{aligned}$$

$$(4.13) \quad = - \frac{\Xi}{T} + \frac{1}{T} \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle = S$$

$$(4.14) \quad \boxed{S = - k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}]} \quad (\text{aussi, } S \text{ est concave, pas prouvé ici})$$

Remarques:

- Une valeur moyenne en mécanique quantique s'écrit, pour un état $|m\rangle$:

$$\langle m | \hat{A} | m \rangle$$

On peut aussi écrire

$$\text{Tr} [\hat{D} \hat{A}] \quad \text{où} \quad \hat{D} = |m\rangle \langle m|$$

En effet,

$$\text{Tr} [\hat{D} \hat{A}] = \sum_i \underbrace{\langle i | m \rangle}_{\delta_{i,m}} \langle m | \hat{A} | i \rangle$$

On peut généraliser l'idée à un état qui est un "mélange statistique"

$$\hat{D} = \sum_m p_m |m\rangle \langle m| \quad \text{où} \quad \sum_m p_m = 1$$

plutôt qu'un état pur.

En physique statistique quantique, on fait l'hypothèse que la matrice densité est diagonale dans la base des états propres de l'énergie (ou des quantités conservées en général)

$$p_m = e^{-\beta(E_m)} / Z$$

La matrice densité n'est pas diagonale dans les autres bases,

Remarques :

On peut aussi "dériver" la matrice densité en cherchant à maximiser l'entropie, sujet aux contraintes

$$\left[\begin{array}{lll} \text{Tr} [\hat{D} \hat{H}] = E & \text{Tr} [\hat{D} \hat{N}] = N & \text{Tr} [\hat{D}] = 1 \\ \text{Tr} [\hat{D} \hat{V}] = V & \text{Tr} [\hat{D} \hat{M}] = M & \end{array} \right]$$

contraintes dont on tient compte avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange:

$$\begin{aligned} & \delta \left[-k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] + \lambda (\text{Tr} \hat{D} - 1) - \frac{1}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{H}] - E) \right. \\ & \left. + \frac{\mu}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{N}] - N) - \frac{p}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{V}] - V) + \frac{h}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{M}] - M) \right] = 0 \\ 0 = & \text{Tr} \left[\delta \hat{D} \left(-k_B \ln \hat{D} - k_B + \lambda - \frac{1}{T} \hat{H} + \frac{\mu}{T} \hat{N} - \frac{p}{T} \hat{V} + \frac{h}{T} \hat{M} \right) \right] \end{aligned}$$

Comme ceci doit être vrai pour une variation $\delta \hat{D}$ arbitraire, on trouve

$$\hat{D} = e^{(\lambda/k_B - 1)} e^{-\frac{1}{k_B T} [\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M}]}$$

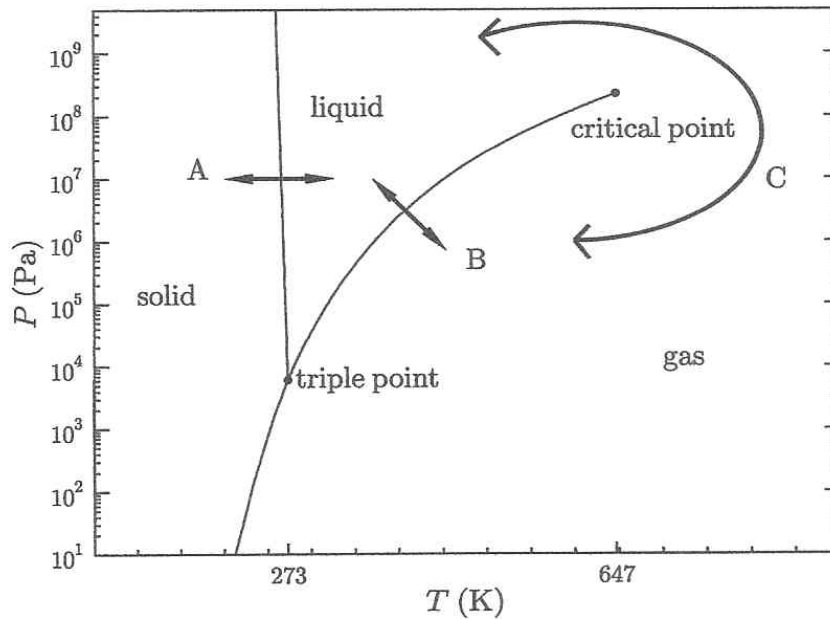
La valeur de $e^{\lambda/k_B - 1}$ se trouve facilement à l'aide de $\text{Tr} \hat{D} = 1$

$$\hat{D} = \frac{e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})}}{Z}$$

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})} \right]$$

Transitions de phase du premier ordre (Bourbon. 4.1.1)

Eau



Ch_4_6_4_Blundell

- A : Entre deux phases de symétrie différente
- La ligne s'arrête à ∞ ou sur d'autres lignes de transition
- B : Entre deux phases de même symétrie.
- La ligne peut s'arrêter à un point critique.

En A, on a une symétrie ou on ne l'a pas. On peut donc toujours discerner les phases. On ne peut aller continuellement d'une à l'autre.

Étudions d'abord la transition B. On a deux phases en coexistence, disons phases 1 et 2.

Soit $dG = -SdT + Vdp$
 $G = \mu N$ (Gibbs - Duhem)

Preuve:

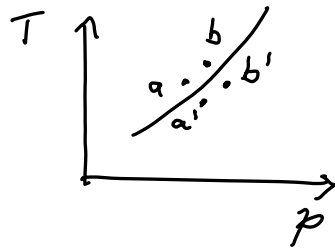
$$\lambda G(T, p, N) = G(T, p, \lambda N)$$

$$G = \left. \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \frac{\partial G}{\partial (\lambda N)} \frac{\partial (\lambda N)}{\partial \lambda} = \mu N$$

- À la ligne de transition, pour l'équilibre:
 $\mu_1 = \mu_2$, i.e. $G_1 = G_2$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \text{ définit } T_c(p) \text{ ou } p_c(T) \text{ une ligne}$$

- Si on a 3 phases à l'équilibre,
 $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)$ ne peut être satisfait qu'en un point (pt. triple)
 (cas particulier de la règle des phases de Gibbs)
- Si on se déplace dans chaque phase, le long de la ligne de transition



$$dG_1 \text{ (de } a \text{ à } b) = dG_2 \text{ (de } a' \text{ à } b' = a, b)$$

$$\frac{\partial G_1}{\partial T} dT + \frac{\partial G_1}{\partial p} dp = \frac{\partial G_2}{\partial T} dT + \frac{\partial G_2}{\partial p} dp$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} - \frac{\partial G_2}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} - \frac{\partial G_2}{\partial p} \right) dp = 0$$

L'équation pour la ligne de transition est donc

$$(-S_1 + S_2) dT + (V_1 - V_2) dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}$$

équation de Clausius-Clapeyron.

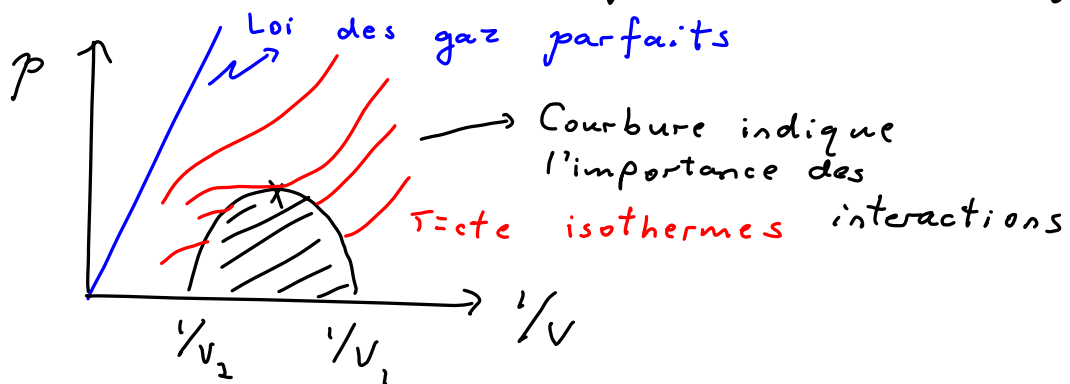
(N.B.) $T(S_1 - S_2)$ est la chaleur latente !

Il faut chauffer ou refroidir à $T = T_c$ pour passer d'une phase à l'autre

Le long de la ligne solide-liquide { $V_{eau} < V_{glace}$
(quantités normalisées par particule) } $S_{eau} > S_{glace}$

d'où $\frac{dp}{dT} < 0$ tel qu'observé. C'est plutôt rare.

Quel volume a-t-on sur la ligne de transition ?

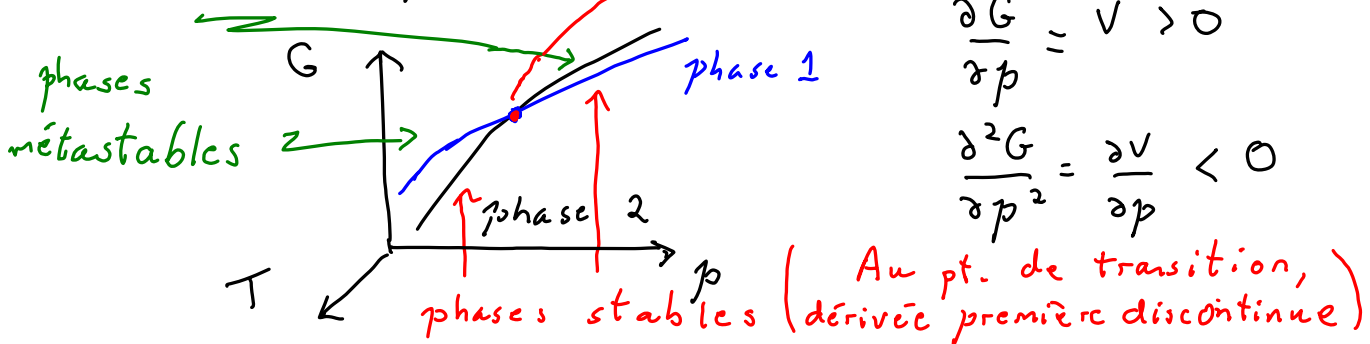


$$V = x V_1(T, p) + (1-x) V_2(T, p)$$

$x =$ fraction de la phase 1.

À la transition, V n'est pas fixé par G

Si non plus \rightarrow transition de 1^{er} ordre



Dans chacune des phases la transfo. de Legendre est bien définie, mais pas au pt. de transition lui-même (Voir la construction géométrique).

On peut quand même trouver $E(S, V)$, Il y aura 2 solutions au point de transition,

$$E_1 = G_1 - pV_1 + TS_1 \quad \text{ou} \quad E_2 = G_2 - pV_2 + TS_2$$

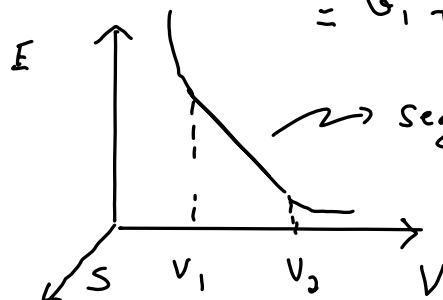
Il y a coexistence de phase. On peut trouver $p(S_1, V_1)$ et $T(S_1, V_1)$ ou $p(S_2, V_2)$ et $T(S_2, V_2)$ qui sont identiques. Dans le régime de coexistence

$$E = x(G_1 - pV_1 + TS_1) + (1-x)(G_2 - pV_2 + TS_2)$$

$$= G_1 + x(TS_1 - pV_1) + (1-x)(TS_2 - pV_2)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p < 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0$$



segment de droite plutôt qu'un seul point à la transition

La fraction x détermine le volume et l'entropie
Singularités autour du point critique: (ou vice-versa)

On s'attend à $V_1 - V_2 \propto (T - T_c)^\beta$ le long de ligne de transition

Exercice: Refaire pour la transition magnétique dans le plan (H, M)

Approche de Weiss

Nous traiterons le cas ferromagnétique qui est le plus simple. ($J > 0$)

$$\text{Soit (4.13)} \quad \mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B B \sum_i S_i^z$$

On suppose $J_{ij} = 0$ sauf si i et j premiers voisins.

On verra que même à $B = 0$ l'aimantation persiste. On suppose qu'à cause de l'ordre à longue portée on peut écrire $\langle \vec{S}_j \rangle = \langle S^z \rangle$, (direction choisie par B^z), ce qui suggère

$$(4.14) \quad \mathcal{H} = -Jz \sum_i \left(S_i^z \langle S^z \rangle + \langle S^z \rangle S_i^z \right) - g\mu_B B \sum_i S_i^z$$

où $z = \#$ de premiers voisins.

On a maintenant un Hamiltonien pour des spins indépendants

$$(4.15) \quad \mathcal{H} = - (2Jz \langle S^z \rangle + g\mu_B B) \sum_i S_i^z \\ \equiv -A \sum_i S_i^z \quad \text{où } S_i^z = \pm 1/2$$

On obtient facilement

$$(4.15) \quad Z = \left(e^{-\beta A/2} + e^{\beta A/2} \right)^N = \text{Tr} \left[e^{-\beta \mathcal{H}} \right]$$

$$(4.16) \quad N \langle S_i^z \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial \ln Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial B} \\ = \frac{1}{N} \frac{g\mu_B \beta}{e^{-\beta A/2} + e^{\beta A/2}} \frac{e^{\beta A/2} - e^{-\beta A/2}}{2} \\ = \frac{N}{2} \tanh \frac{\beta A}{2}$$

$$(4.17) \quad \langle S_i^z \rangle = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta (2Jz \langle S^z \rangle + g\mu_B B)}{2}$$

cette valeur moyenne est indépendante de i

On voit aisément des cas limites:

$$(4.18) \quad \beta \rightarrow 0 \quad \langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \beta \left[\frac{2Jz \langle S^z \rangle + g\mu_B B}{2} \right]$$

Solution si $B=0$, $\langle S^z \rangle = 0$

$$(4.19) \quad \beta \rightarrow \infty \quad \langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \quad \text{peu importe la valeur de } B$$

Au point critique, $\langle S^z \rangle$ est petit.

Faisons le développement de la \tanh .

$$\lim_{x \rightarrow 0} \tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \dots$$

Traitons d'abord le cas $B=0$

$$(4.20) \quad \langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \left[\beta Jz \langle S^z \rangle - \frac{1}{3} (\beta Jz)^3 \langle S^z \rangle^3 \right]$$

$$0 = \left(\frac{\beta Jz}{2} - 1 \right) \langle S^z \rangle - \frac{1}{6} (\beta Jz)^3 \langle S^z \rangle^3$$

Une solution non-triviale existe si

$$\frac{\beta Jz}{2} - 1 > 0, \quad \text{i.e.} \quad T < \frac{Jz}{2} \equiv T_c$$

$$(4.21) \quad \text{Définissons aussi } M = \frac{S^z}{1/2}$$

$$0 = \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) M - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 M^3$$

On obtient, ($T < T_c$) ($M \neq 0$)

$$(4.22) \quad M = \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^{1/2} \\ = \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}$$

$$(4.23) \quad M \approx (T_c - T)^\beta \quad \text{avec } \beta = 1/2$$

où \approx veut dire "scales as"

ou est proportionnel à ...

On peut trouver la susceptibilité magnétique pour $T > T_c$ à partir du 1^{er} ordre Eq. (4.18)

$$\frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B} = \frac{T_c}{T} \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B} + \frac{\beta g \mu_B}{4}$$

$$(4.24) \quad \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B} = \frac{1}{T} \frac{g \mu_B}{4}$$

$$(4.25) \quad \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B} = \frac{1}{T_c} \frac{g \mu_B}{4}$$

$$(4.26) \quad \frac{\partial M}{\partial B} = 2 \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B} \approx (T - T_c)^{-\gamma'} \quad \text{où } \gamma' = 1$$

$$\chi = \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial B}$$

On peut aussi trouver $\langle S_z \rangle$ en fonction de B à $T = T_c$.
Plutôt que (4.20) on a

$$(4.27) \quad \langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \left[\beta J_z \langle S_z \rangle + \frac{\beta g \mu_B B}{2} \right] \\ - \frac{1}{6} (\beta J_z)^3 \langle S_z \rangle^3$$

On a négligé le terme en B dans le terme cubique car il donne une contribution d'ordre plus élevée. À $T = T_c$, ($\beta J_z = 2$), il reste

$$(4.28) \quad \mathcal{O} = \frac{\beta g \mu_B B}{4} - \frac{1}{6} 2^3 \langle S^z \rangle^3$$

$$(4.29) \quad M = 2 \langle S^z \rangle = \left[3 \beta g \frac{\mu_B B}{2} \right]^{1/3}$$

$$(4.30) \quad M \approx B^{1/\delta} \quad \text{où} \quad \delta = 3$$

On a défini 3 exposants critiques. Nous verrons que les exposants jouent un rôle primordial dans la théorie des transitions de phase.

Thermodynamique près du point critique

(Bourbonnais p. 4.15)

On peut imaginer qu'en l'absence de champ externe, la condition d'équilibre (d'auto-cohérence) (4.21) vient d'un potentiel thermodynamique Γ tel que

$$(4.31) \quad h = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \Gamma}{\partial M} = 0 \quad \text{car } h = 0$$

En intégrant (4.21), on trouve donc

$$(4.32) \quad \Gamma(T, M) = \Gamma_0 + \frac{(T - T_c) k_B}{2} M^2 + \frac{k_B T_c^3}{3 T^2} \frac{M^4}{4}$$

$$(4.33) \quad \boxed{\begin{aligned} &= \Gamma_0 + a'(T - T_c) M^2 + b(T_c) M^4 \\ \text{où } a' &= \frac{1}{2} k_B \quad b = \frac{k_B T_c^3}{12 T^2} \end{aligned}}$$

À l'ordre dominant en $T - T_c$ on peut évaluer b à T_c . Ce résultat est le développement de Landau, i.e. une série en puissances du paramètre d'ordre.

Remarque: Comme Γ doit être invariant, les puissances impaires de M ne sont pas permises. Cela reviendra plus tard.

$$\text{À l'équilibre pour } T < T_c \quad (4.34) \quad M = \sqrt{\frac{a'(T_c - T)}{2b(T_c)}}$$

d'où,

$$(4.35) \quad \Gamma = \Gamma_0 \quad (T > T_c) \quad \Gamma = \Gamma_0 - \frac{a'^2 (T_c - T)^2}{4b(T_c)} \quad (T < T_c)$$

ce qui implique un saut de chaleur spécifique à la transition

$$(4.36) \quad S = - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \quad C = T \frac{\partial S}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2}$$

(4.37)

$$C(T=T_c^-) - C(T=T_c^+) = \frac{T_c \alpha'^2}{2b(T_c)}$$

On définit

(4.38)

$$C \sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad T > T_c \\ \sim (T_c - T)^{-\alpha'} \quad T < T_c$$

On a donc, en théorie de champ moyen,
 $\alpha = \alpha' = 0$