

LP350 Etats de la matière

Transitions de phases 2

Vincent Dupuis, Guillaume Ferlat

Université Pierre et Marie Curie

28 Novembre 2012

Les transitions de phases sont des phénomènes assez spectaculaires qui correspondent de façon générale à un changement qualitatif et quantitatif des propriétés macroscopiques de la matière lorsqu'on varie un paramètre de contrôle du système. Ils se produisent lorsqu'une phase thermodynamique devient instable dans des conditions données.

Un changement d'état peut s'accompagner d'une chaleur latente ou non.

Concepts associés : comportements collectifs, problèmes à N corps...

- 1869 : existence d'une transition du second ordre : point critique du CO_2 , opalescence critique observée par T. Andrews.
- 1872 : Van der Waals propose un cadre théorique pour expliquer ces résultats et une équation d'état pour les gaz réels.
- 1880 : découverte de la piezoélectricité et de la ferroélectricité.
- 1890 : étude du ferromagnétisme. Pierre Curie trouve la loi de Curie. Symétrie des phases, symétrie des propriétés.
- 1907 : Pierre Weiss et Paul Langevin imaginent le concept de champ moléculaire (approximation du champ moyen).
- 1908 : liquéfaction de l'hélium.
- 1911 : découverte du premier supraconducteur, le mercure à $T_c = 4.17$ K.
- 1919 : hypothèse de l'existence d'une phase ordonnée dans les alliages.
- 1925 : modèle microscopique d'Ising à 1d.
- 1928 : modèle d'Heisenberg.
- 1934 : L. Bragg et J. Williams (transition ordre-désordre).
- 1937 : L. Landau unifie la théorie des transitions de phase (champ moyen).
- 1938 : L. Néel développe la théorie de l'antiferromagnétisme.
- 1944 : Onsager calcule l'énergie libre dans le modèle d'Ising à 2d.
- 70's : Théorie des phénomènes critiques, invariance d'échelle, groupe de renormalisation (Fisher, Kadanoff, Widom).

Classification des transitions de phases

Classification d'Ehrenfest

Classification basée sur le degré de non-analyticité de l'énergie ou sur la continuité des dérivées n-ième de l'énergie libre.

- les transitions du **premier ordre** sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est discontinue (présence d'un "saut" dans cette dérivée).
- les transitions du **deuxième ordre** sont celles pour lesquelles la dérivée seconde par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre n'est pas continue.



Paul Ehrenfest (1880-1933)

Classification basée sur la chaleur latente

La classification d'Ehrenfest a été abandonnée car elle ne prévoyait pas la possibilité de divergence d'une dérivée de l'énergie libre.

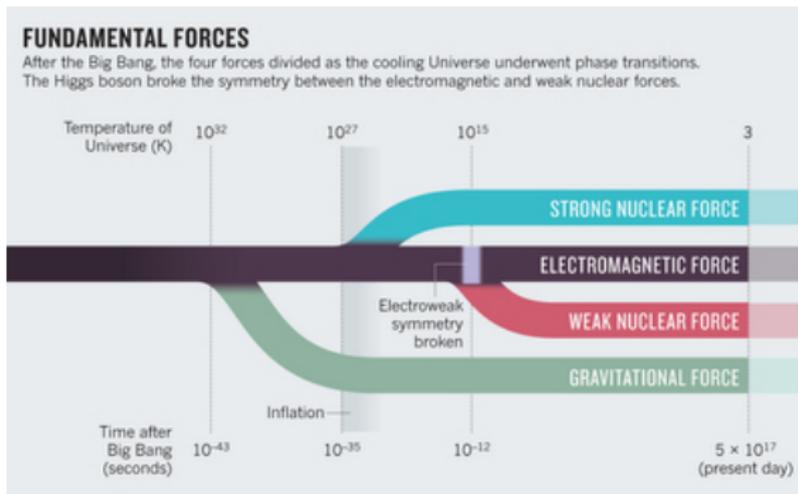
- Les transitions de **premier ordre** sont celles qui impliquent une **chaleur latente**. Au cours de ces transitions, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe (et en général grande). Comme l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, toutes les parties ne subissent pas la transition au même moment (systèmes sont hétérogènes).
Ex : transition solide-liquide.
- Les transitions de **second ordre** sont des transitions de phase dites **continues** ; il n'y a pas de chaleur latente associée.
Ex : transition ferromagnétique-paramagnétique.

Théorie de Landau des transitions de phase

Quelques exemples de paramètres d'ordre

Nature de la transition	Paramètre d'ordre	Champ conjugué
gaz-liquide	$ \rho - \rho_G $	potentiel chimique μ
para-ferromagnétique	aimantation M	champ magnétique H
para-antiferromagnétique	aimantation sous réseau M_1, M_2	-
para-ferroélectrique	polarisation P	champ électrique E
ordre-désordre	prob. d'occupation des deux sites	diff. potentiels chimiques
démixion d'un binaire AB	fractions molaires x_A, x_B	diff. potentiels chimiques
supraconductivité	gap supraconducteur Δ	-
superfluidité	fonction d'onde superfluide	-

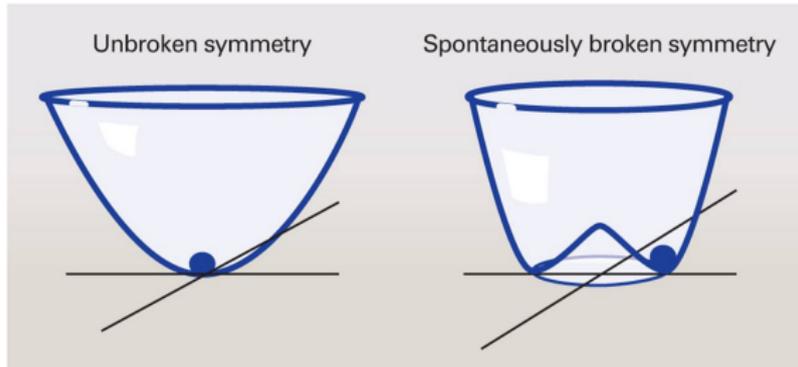
Les transitions de phase qui brisent la symétrie jouent un rôle important en cosmologie. Dans la théorie du Big Bang, le vide (théorie du champ quantique) initial possède un grand nombre de symétries. Au cours de l'expansion de l'Univers, le vide se refroidit ce qui entraîne une série de transitions brisant des symétries (ex : transition électro-faible → électromagnétisme + faible).



Nature, **490**, 472-473 (25 October 2012) :

Higgs and his colleagues realized in 1964 that symmetry-breaking could be applied to particle physics. They proposed that a fraction of a second after the Big Bang, as the Universe expanded and cooled, it went through a dramatic phase transition (see figure). The internal symmetry of the weak interactions, which held true at very high energies, broke when the Universe's energy dropped below some threshold. The mechanism by which it did so (the Higgs mechanism) involves a quantum field (the Higgs field), which has a non-zero value associated with every point in space. The Higgs particle is a ripple, a parcel of energy, in the Higgs field.

Science, **337**, 1289 (2012) :



To minimize its energy, a quantum field must take on a nonzero strength and choose a direction, breaking the symmetry of the situation and causing particles to emerge, including the Higgs boson.

Ordinarily, a quantum field reaches its lowest energy when it vanishes (see figure, left). But the field can interact with itself to produce an energy landscape resembling a wine-bottle bottom, with a hump in the middle and a circular trough surrounding it. The field can then minimize its energy by rolling downhill, just as a marble placed in the wine bottle would (see figure, right). To do so, the field must take on a nonzero strength and randomly choose a direction in an abstract two-dimensional "phase space" breaking the symmetry of the situation.

Ordre d'une transition au sens de Landau

Comme dans le cas de la classification d'Ehrenfest on peut définir la notion d'ordre d'une transition de phase au sens de Landau.

- les transitions du **premier ordre** sont celles pour lesquelles le paramètre d'ordre est **discontinu** à la transition.
- les transitions du **second ordre** sont celles pour lesquelles le paramètre d'ordre reste **continu** au passage de la transition.

Pour les transitions sans changement de symétrie, on ne peut a priori pas définir de paramètre d'ordre.¹

¹En fait, le formalisme de Landau peut être étendu aux transitions sans changement de symétrie en définissant un pseudo paramètre d'ordre. 

Développement de l'énergie libre

Considérons une transition de phase avec changement de symétrie pour laquelle on peut définir un paramètre d'ordre m .

A une température donnée, l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de m qui minimise l'énergie libre $F(m, T)$.

Au voisinage de la température de transition T_0 , m est petit : on peut donc développer F

$$F(m, T) = F_0(T) + A_0(T)m + A(T)m^2 + B(T)m^3 + C(T)m^4 + \dots$$

où F_0 est l'énergie de la phase haute température.

- pour $T > T_0$, F doit être minimale pour $m = 0$ et $A(T) > 0$.
- pour $T < T_0$, F doit être minimale pour $m \neq 0$ et $A(T) < 0$ (concavité).

Le choix le plus simple est $A(T) = a(T - T_0)$ avec $a > 0$.

Transition du second ordre

Pour une transition du second ordre, on peut montrer que les termes impaires sont nuls ($A_0(T) = B(T) = 0$) et que $C(T) = c > 0$ donc

$$F(m, T) = F_0(T) + a(T - T_0)m^2 + cm^4, \quad a > 0, c > 0$$

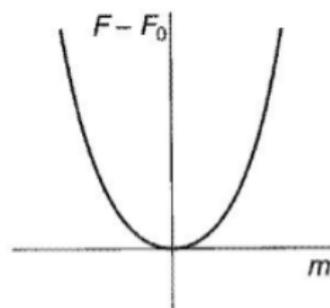
La valeur de m qui minimise F est solution de

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 2a(T - T_0)m + 4cm^3 = 0$$

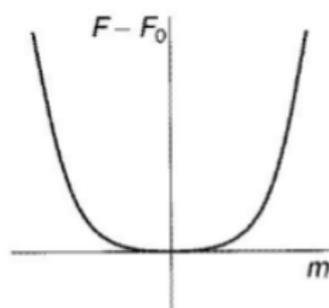
- pour $T > T_0$, la seule solution est $m = 0$
- pour $T < T_0$, on a trois solutions : un maximum en $m = 0$ et 2 minima $m = \pm \sqrt{a(T_0 - T)/2c}$.

Au voisinage de T_0 , le paramètre d'ordre se comporte comme $\sqrt{T_0 - T}$.

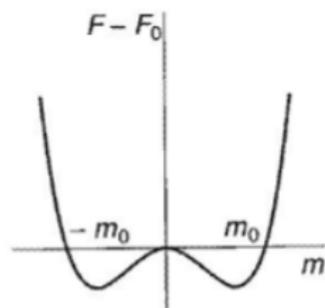
Transition du second ordre



$$T > T_0$$



$$T = T_0$$



$$T < T_0$$

Comportement de la capacité calorifique

On peut examiner le comportement de la capacité calorifique à la transition

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{avec} \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial F_0}{\partial T} - am^2$$

- au voisinage de T_0^+ , $m = 0$ et $C_p = -T \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \Big|_{T=T_0}$
- au voisinage de T_0^- , $m \neq 0$ et $C_p = -T \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \Big|_{T=T_0} + a^2 T_0 / 2c$

D'où $\Delta C_p = -a^2 T_0 / 2c$. La capacité calorifique est discontinue à la transition (comme attendu pour une transition du second ordre).

Comportement de la susceptibilité

On peut aussi examiner le comportement de la susceptibilité du paramètre d'ordre

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T$$

où h est la variable conjuguée de m .

On choisit alors le potentiel thermodynamique $F^* = F(T, m) - mh$ dont l'équation de minimisation

$$\frac{\partial F^*}{\partial m} = 2a(T - T_0)m + 4cm^3 - h = 0$$

a pour solution $m(T, h)$. En dérivant par rapport à h ,

$$2a(T - T_0)\chi + 12cm^2\chi - 1 = 0$$

Comportement de la susceptibilité

Dans la phase haute température, $m = 0$ et

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_0)}$$

Dans la phase basse température ($m^2 = \frac{a(T_0 - T)}{2c}$), on a

$$\chi = \frac{1}{4a(T_0 - T)}$$

On remarque que χ varie en $1/|T - T_0|$ et diverge à la transition !

L'énergie libre est donc singulière à la transition et le développement en puissance de m n'a *a priori* pas de sens...

Exposants critiques

Afin d'étudier le comportement singulier des grandeurs physiques telles que la capacité calorifique, la susceptibilité, ... au voisinage d'une transition du second ordre, on les représente comme des lois de puissance de $|T - T_0|$.

Ces grandeurs présentent des comportements identiques dans des systèmes qui ont des transitions de phase de nature différente (caractère d'**universalité**).

$$\begin{aligned}m &\sim |T - T_0|^\beta \\ \Delta C_p &\sim |T - T_0|^{-\alpha} \\ \chi &\sim |T - T_0|^{-\gamma}\end{aligned}$$

où α , β , γ sont des **exposants critiques**. En faisant l'hypothèse que, près du point critique, les grandeurs thermodynamiques obéissent à des lois d'échelle, on obtient des relations entre les exposants critiques telles que $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

Transition du premier ordre

Lorsqu'on garde le terme d'ordre impair dans le développement de Landau on produit une transition du premier ordre

$$F(m, T) = F_0(T) + \frac{a}{2}m^2 - \frac{b}{3}m^3 + \frac{c}{4}m^4$$

avec $a = a_0(T - T_0)$ et a_0, b, c positifs.

A l'équilibre,

$$\frac{\partial F}{\partial m} = am - bm^2 + cm^3 = 0 \quad (1)$$

$m = 0$ est donc toujours un extremum de F et il existe 2 autres extrema (un maximum et un minimum $m_{eq} \neq 0$) si $T < T_2 = T_0 + \frac{b^2}{4a_0c}$.

Transition du premier ordre

On détermine la température de transition par la condition de bistabilité (coexistence de phases) :

$$F(m_{eq}) = F(m = 0) \quad (2)$$

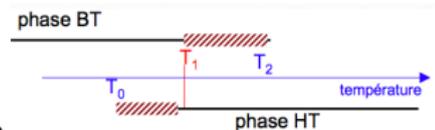
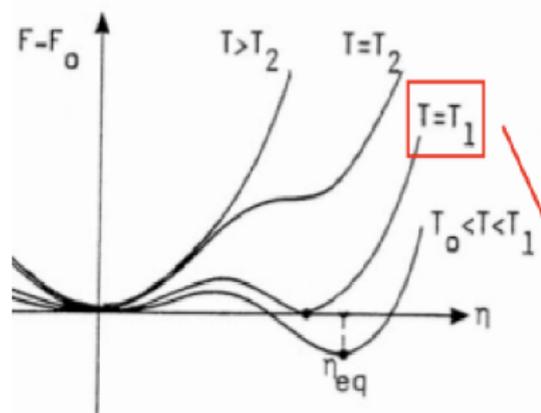
En combinant (1) et (2), on trouve

$$m_{eq} = \frac{2b}{3c}$$

à la température de transition

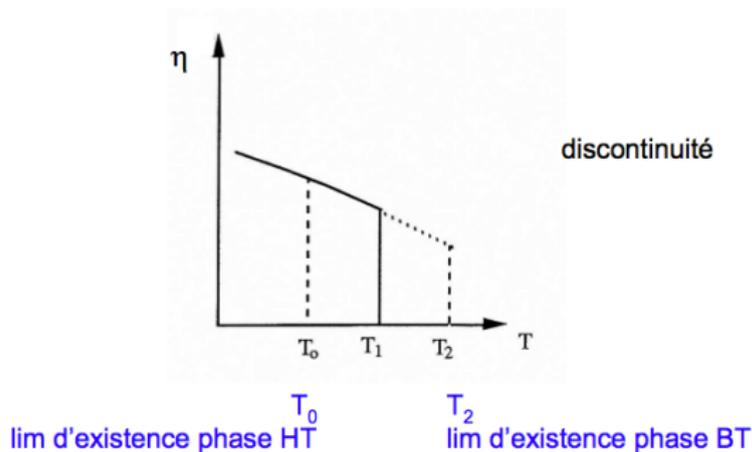
$$T_1 = T_0 + \frac{2b^2}{9ca_0}$$

La phase HT ($m = 0$) est métastable entre T_1 et T_0
 (la phase BT est métastable entre T_1 et T_2).



Transition du premier ordre

Le paramètre d'ordre est discontinu à la transition.



On montrerait que l'entropie est discontinue à la transition et que la transition s'accompagne donc d'une chaleur latente $L = T_1 \Delta S$.

Limites du modèle de Landau

- Le modèle de Landau ne se vérifie bien que pour un nombre limité de transitions de phase.
- Il s'agit implicitement d'une théorie de champ moyen (qui néglige les fluctuations locales du paramètre d'ordre). Or les fluctuations deviennent importantes lorsqu'on approche le point critique (d'une transition du 2nd ordre) : la différence entre les valeurs du paramètre d'ordre des phases HT et BT tend vers une valeur infime et devient comparable aux fluctuations du paramètre d'ordre.
- Modèle de Ginsburg-Landau : incorporation dans le développement de F de termes des fluctuations $\delta m = m(r) - \langle m \rangle$.

Limite de validité du modèle de Landau : $\frac{\delta m^2}{\langle m \rangle^2} < kT$

avec $\frac{\delta m^2}{\langle m \rangle^2} \sim kT(T - T_0)^{(d-4)/2}$.

Le modèle de Landau est exact en dimension $d \geq 4$.

- Approche moderne des phénomènes critiques : groupe de renormalisation (Wilson, Kadanoff).

La transition para-ferromagnétique

Introduction

Certains matériaux dit **ferromagnétiques** présentent la propriété de posséder une aimantation permanente (en l'absence de champ magnétique extérieur) en dessous d'une température T_c appelée *température de Curie*.

Les plus connus sont le fer, le nickel et le cobalt mais aussi certains oxydes comme EuO .

Matériau	T_c (K)
Fe	1043
Ni	627
Co	1388
Fe_3O_4	858

Moment magnétique, spin, interactions

En mécanique quantique, une particule de spin \mathbf{s} est porteuse d'un moment magnétique

$$\mu = -g\mu_B \mathbf{s}$$

où g est le facteur gyromagnétique et $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr.

Interaction dipolaire

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r^3} - 3 \frac{(\mu_i \cdot \mathbf{r})(\mu_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]$$

Si on fait le calcul $\langle H_D \rangle = 10^{-4}$ eV soit 1K.

Interaction d'échange $H_E = -J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} \quad \text{Heisenberg}$$

Modèle d'Ising

On peut modéliser un matériau ferromagnétique comme un ensemble de moments magnétiques atomiques μ_i ou spins $\mu_i = g\mu_B \mathbf{s}_i$ en interaction d'échange

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{h} \quad \text{Heisenberg}$$

où J_{ij} est la constante d'échange qui vaut $J > 0$ dans le cas ferromagnétique et $\mathbf{h} = g\mu_B \mathbf{B}$ est le champ.

Cette forme étant trop compliquée, on lui préfère la forme scalaire

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i s_i h \quad \text{Ising}$$

où les spins s_i sont des variables scalaires binaires ($= \pm 1$).

Approximation de champ moyen

On peut caractériser une configuration du système de spins par son aimantation

$$M = \frac{1}{N} \sum_i s_i$$

En l'absence de champ, $M = 0$ dans la phase paramagnétique haute température et $M \neq 0$ dans la phase ferromagnétique basse température, c'est donc un paramètre d'ordre.

Exprimons l'énergie d'une configuration

$$U = -J \sum_{i,j} s_i s_j \simeq -\frac{J}{2} \sum_i s_i \cdot \left(\sum_{j \text{ voisins de } i} s_j \right) \simeq -\frac{zJ}{2} \sum_i s_i \cdot M_{local}^i \simeq -\frac{zJNM^2}{2}$$

où z est le nombre de voisins. On a négligé les corrélations entre les fluctuations de spins : chaque spin voit un effet moyen (créé par les autres spins).

Entropie

Evaluons le nombre de configurations d'aimantation M donnée. Pour cela on peut séparer les spins en spins "up" s_{\uparrow} et spins "down" s_{\downarrow} . On a

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad \text{et} \quad NM = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$$

d'où

$$2N_{\uparrow} = N(1 + M) \quad \text{et} \quad 2N_{\downarrow} = N(1 - M)$$

Par ailleurs, le nombre de configurations avec N_{\uparrow} spins up parmi N est

$$\Omega = \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!} = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$$

et l'entropie statistique associée est

$$S = k_B \ln \Omega$$

Entropie

On peut développer $\ln \Omega$

$$\ln \Omega \simeq N \ln N - N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} + N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \ln N_{\downarrow} + N_{\downarrow}$$

puis

$$\ln \Omega \simeq N \ln N - N - \frac{N(1+M)}{2} \ln \frac{N(1+M)}{2} + \frac{N(1+M)}{2} - \frac{N(1-M)}{2} \ln \frac{N(1-M)}{2} + \frac{N(1-M)}{2}$$

$$\ln \Omega \simeq N \ln N - \frac{N}{2} \ln \frac{N^2(1+M)(1-M)}{4} - \frac{NM}{2} \ln \frac{1+M}{1-M}$$

$$\ln \Omega \simeq \frac{N}{2} \ln 4 - \frac{N}{2} \ln(1-M^2) - \frac{NM}{2} \ln \frac{1+M}{1-M}$$

Energie libre

On en déduit l'énergie libre $F = U - TS$,

$$F/N = -\frac{zJM^2}{2} - k_B T \left[\frac{1}{2} \ln 4 - \frac{1}{2} \ln(1 - M^2) - \frac{M}{2} \ln \frac{1 + M}{1 - M} \right]$$

A l'équilibre, F doit être minimale ($\partial F / \partial M = 0$)

$$-zJM + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{1 + M}{1 - M} = 0$$

où encore

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1 + M}{1 - M} = M \frac{T_c}{T} \quad \text{avec } k_B T_c = zJ$$

Equation d'autocoherence

En pratique l'équation précédente peut s'écrire

$$M = \tanh\left(\frac{T_c}{T} M\right)$$

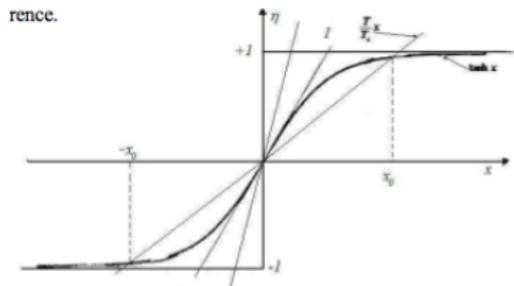
que l'on peut résoudre graphiquement en posant $M = \tanh x$ et $M = \frac{T}{T_c} x$.

$T > T_c \Rightarrow M = 0$ et $T < T_c \Rightarrow M \neq 0$

On peut développer l'équation d'autocoherence près de T_c (pour $M \sim 0$)

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

On retrouve $M = 0$ pour $T > T_c$ et $M = \pm \sqrt{3(1 - T/T_c)}$ pour $T < T_c$.



Energie libre

On peut aussi développer l'énergie libre au voisinage de T_c ,

$$F/N = -\frac{zJM^2}{2} - k_B T \left[\frac{1}{2} \ln 4 - \frac{1}{2} \ln(1 - M^2) - \frac{M}{2} \ln \frac{1 + M}{1 - M} \right]$$

en oubliant le terme indépendant de M

$$F/N \sim -\frac{k_B T_c}{2} M^2 - \frac{k_B T}{2} \left[-\frac{1}{2} \left(-M^2 - \frac{M^4}{2} \right) - M \left(M + \frac{M^3}{3} \right) \right]$$

$$F/N \sim \frac{k_B(T - T_c)}{2} M^2 + \frac{k_B T}{24} M^4$$

qui est bien du type $a(T - T_c)m^2 + cm^4$ avec a et c positifs.

Remarques

- Le modèle d'Ising a de nombreuses variantes (modèle du gaz sur réseau pour la transition liquide-gaz, modèle de Bragg-Williams pour la transition ordre-désordre, ...).
- Il existe des résolutions **exactes** (pas d'approximation de champ moyen) du modèle d'Ising à $1d$ et $2d$.
- $k_B T_c^{chp\ moyen} \sim zJ$ (z , nb de proches voisins, reflète la dimensionnalité d).

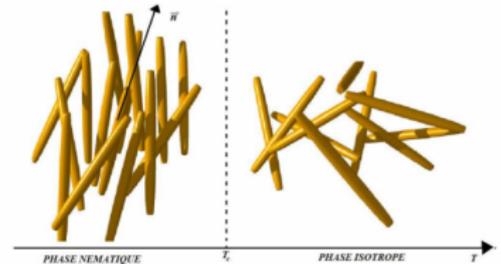
Modèle	Dimension d	z nb proches voisins	$T_c / T_c^{chp\ moyen}$
Ising (réseau carré)	2	4	0.567 (solution exacte)
Ising (réseau triangulaire)	2	6	0.607 (solution exacte)
Ising (cubique simple)	3	6	0.752
Ising (cubique faces centrées)	3	12	0.812

Plus d (et/ou z) augmente, plus l'importance relative des fluctuations diminue : les résultats obtenus en champ moyen tendent vers les résultats exacts.

La transition isotrope-nématique

Les cristaux liquides nématiques sont composés de petites molécules en forme de bâtonnet qui peuvent s'orienter dans une même direction, le directeur \mathbf{n} , en dessous d'une température T_{NI} .

Sous la forme nématique, l'état est liquide du point de vue positionnel et cristallin du point de vue orientationnel. Il apparaît une biréfringence.



Paramètre d'ordre

La direction \vec{n} n'est pas utilisable comme paramètre d'ordre puisque $\langle \vec{n} \rangle = 0$ dans l'état nématique.

On utilise

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

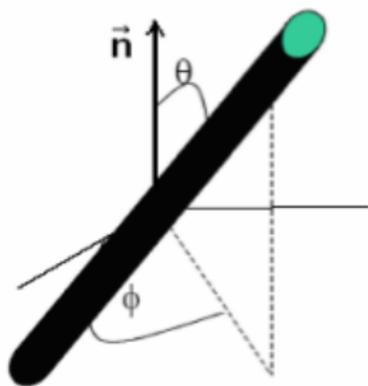
ou plus explicitement

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega$$

où $f(\theta)$ est la fonction de distribution des orientations.

Dans l'état isotrope $f(\theta) = 1/4\pi$ et $\langle s \rangle = 0$.

Dans l'état nématique $\langle s \rangle \neq 0$.



Modèle de Landau - de Gennes

L'énergie libre est écrite (en fonction de $S = \langle s \rangle$) :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}AS^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4$$

avec $A = a(T - T^*)$ et B et C positifs.

La transition est du premier ordre avec

$$S_{NI} = \frac{2B}{3C} \quad \text{et} \quad T_{NI} = T^* + \frac{2B^2}{9C}$$

La vision moderne des transitions de phase est étroitement liée à la notion de paramètre d'ordre.

Pour les transitions avec paramètre d'ordre, celui-ci est discontinu pour les transitions du premier ordre, continu pour celles du second ordre.

Le formalisme de Landau permet d'unifier les transitions de phase, l'énergie libre gardant la même forme, indépendamment des détails microscopiques.

Les transitions du second ordre correspondent à des phénomènes coopératifs. Les grandeurs physiques montrent des comportements singuliers au point de transition et l'on peut définir des exposants critiques universels.

Mots-clefs :

- (in)stabilité, métastabilité
- hystérésis, retard au changement d'état
- chaleur latente (ou enthalpie de changement d'état)
- ordre d'une transition de phase
- paramètre d'ordre, symétrie
- point critique, phénomènes critiques, coopérativité