

TRANSITION DE PHASE ET PHÉNOMÈNES COLLECTIFS COMPLEXES

Ce document est un résumé lacunaire du cours.

Bibliographie sommaire

Voici une courte liste de références bibliographiques :

- Phase Transitions and Collective Phenomena cours en ligne de B. Simons. Disponible à l'adresse <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~bds10/phase.html>
- Principles of Condensed Matter Physics par P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, (Cambridge University Press, 2000). Chapitres 4 et 5.
- Physique Statistique par L. Landau et E. Lifchitz. Volume 5 du cours de physique théorique (Mir, 1989). Chapitre XIV. La partie sur les symétries et la théorie des groupes n'est pas au programme, mais le reste est très lisible.
- Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group par N. Goldenfeld (Westview Press, 1992).

Je suis joignable par e-mail : nicolas.pavloff@u-psud.fr

Ce texte est disponible en ligne au format PDF à l'adresse :
http://lptms.u-psud.fr/userpage/nicolas_pavloff/enseignement/
version du 9 décembre 2014

Chapitre I : Théories de champ moyen

1 Ferromagnétisme, hamiltoniens de Heisenberg et d'Ising

Certains matériaux, comme le fer, le cobalt et le nickel, le gadolinium, le dysprosium, ainsi que certains alliages, ont des propriétés dites ferromagnétiques : ils ont tendance à s'aimanter fortement en présence d'un champ magnétique extérieur, voire à pouvoir s'aimanter spontanément (c'est à dire en l'absence de champ magnétique) à basse température.

L'hamiltonien qui décrit les interactions magnétiques entre les spins d'un solide et leur couplage à un éventuel champ extérieur \vec{H} est l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}. \quad (\text{I.1})$$

Dans cette expression J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les sites i et j placés sur les nœuds d'un réseau. Compte tenu de la faible portée de l'interaction d'échange on fait l'hypothèse que J_{ij} prend la valeur constante J si les sites i et j sont plus proches voisins et s'annule pour des sites plus éloignés. Si $J > 0$ le matériau est ferromagnétique et si $J < 0$ il est dit anti-ferromagnétique (selon un phénomène qui est expliqué par la théorie du "super-échange" dans les isolants). Le dernier terme dans l'expression (I.1) décrit l'interaction paramagnétique avec le champ extérieur [cf. la discussion en section ??, formule (??)].

L'étude du hamiltonien de Heisenberg est rendue difficile par la non-commutativité des composantes du spin. On peut grandement simplifier son étude en schématisant beaucoup : on suppose qu'il existe une orientation privilégiée pour l'aimantation dans le solide de sorte que le moment magnétique (et donc le spin) ne peuvent avoir de composante que selon cet axe (soit Oz). S'il s'agit d'un spin $1/2$ ($J = S = 1/2$) la relation (??) conduit à $\mu_i|_z = \frac{1}{2}g\mu_B\sigma_i$ où $\sigma_i = \pm 1$. En notant $h = \frac{1}{2}g\mu_B B_z$ on obtient alors le hamiltonien d'Ising :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (\text{I.2})$$

La première somme porte sur tous les liens entre sites plus proches voisins sur le réseau. La constante J étant choisie positive, ce terme correspond à une interaction à courte portée (seulement entre plus proche voisin dans la description schématique (I.2)) qu'on qualifie de ferromagnétique. La seconde somme porte sur tous les spins et est un terme paramagnétique.

1.1 Champ moléculaire de Weiss

1.2 Approximation de Bragg-Williams

On va mener ici une étude du système d'Ising alternative à celle qui vient d'être présentée. On considère un réseau comprenant N spins, et on note N^+ le nombre du spins up, et N^- le nombre de spin down. L'aimantation moyenne $m = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i$ s'exprime comme $m = (N^+ - N^-)/N$.

Réciproquement, la donnée de m détermine N^+ et N^- [$N^\pm = \frac{N}{2}(1 \pm m)$]. On définit une fonction de partition canonique incomplète $Z(T, N, m)$ qui correspond à toutes les configurations ayant la même valeur de m :

$$Z(T, N, m) = \sum_{\text{conf } m} \exp\{-\beta E_{\text{conf}}\}, \quad (\text{I.3})$$

où la notation $\sum_{\text{conf } m}$ indique que l'on ne considère que les configurations qui ont la même valeur, fixée, de m . La fonction de partition canonique totale du système est la somme (notée $Z(T, N)$) sur toutes les valeurs possibles de m de $Z(T, N, m)$. La probabilité $P(m)$ d'observer le système avec une aimantation m se calcule dans le cadre de l'approche canonique comme $P(m) = Z(T, N, m)/Z(T, N)$. La valeur la plus probable de m est donc celle pour laquelle $Z(T, N, m)$ atteint son maximum, ou de manière équivalente, celle pour laquelle $F(T, N, m) = -k_B T \ln Z(T, N, m)$ atteint son minimum. Il faut bien comprendre que les quantités $Z(T, N, m)$ et $F(T, N, m)$ sont, pour l'instant, des intermédiaires de calcul qui vont permettre d'étudier l'aimantation du système.

En notant $W(m)$ le nombre de configurations à m fixé on arrive à l'inégalité

$$Z(T, N, m) \geq W(m) \exp\{-\beta \langle E_{\text{conf}} \rangle\} \equiv Z_{\text{BW}}(T, N, m), \quad (\text{I.4})$$

où l'égalité de droite définit la quantité $Z_{\text{BW}}(T, N, m)$ et où $\langle E_{\text{conf}} \rangle$ est la valeur moyenne de E_{conf} sur toutes les configurations à m fixé : $\langle E_{\text{conf}} \rangle = \sum_{\text{conf } m} E_{\text{conf}}/W(m)$.

On voit avec (I.4) que

$$F(T, N, m) \leq F_{\text{BW}}(T, N, m) = -k_B T \ln Z_{\text{BW}}(T, N, m). \quad (\text{I.5})$$

$F(T, N, m)$ étant difficile à évaluer exactement, au lieu de chercher la valeur de m qui minimise $F(T, N, m)$ on va déterminer celle qui minimise $F_{\text{BW}}(T, N, m)$ dont la dépendance en m est facile à évaluer. D'après l'inégalité (I.5) la quantité exacte $F(T, N, m)$ est plus faible que $F_{\text{BW}}(T, N, m)$, donc F_{BW} a certainement un minimum, mais il n'est pas nécessairement atteint à la vraie valeur la plus probable de m : c'est la limite de l'approximation de Bragg-Williams.

Pour une configuration de spins donnée on a $E_{\text{conf}} = -J(N^{++} + N^{--} - N^{+-})$, où N^{++} (respectivement N^{--}) est le nombre de paires de spin up (respectivement down) plus proches voisins et N^{+-} est le nombre de paires de spins plus proches voisins ayant des orientations différentes. On peut écrire

$$N^{++} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \text{ avec} \\ \sigma_i = +1}} \sum_{\langle i, j \rangle} \begin{bmatrix} 1 & \text{si } \sigma_j = +1 \\ 0 & \text{si } \sigma_j = -1 \end{bmatrix}, \quad (\text{I.6})$$

et en prenant la moyenne sur les configurations à m fixé on obtient $\langle N^{++} \rangle = \frac{1}{2} N^+ z p^+$ où $p^+ = N^+/N$ est la probabilité pour qu'un spin soit up. En définissant de manière similaire p^- on a $\langle N^{--} \rangle = \frac{1}{2} z N^- p^-$. Dans ces formules z est la coordination du réseau et le coefficient $\frac{1}{2}$ permet d'éviter le double comptage. On a également $\langle N^{+-} \rangle = z N^+ p^- = z N^- p^+$ d'où $\langle E_{\text{conf}} \rangle = -\frac{1}{2} z J N m^2$. En évaluant $\ln W(m)$ ($W(m) = C_N^{N^+} = C_N^{N^-}$) avec la formule de Stirling on obtient

$$\frac{F_{\text{BW}}(T, N, m)}{N} = -\frac{z}{2} J m^2 + k_B T \left\{ \frac{m+1}{2} \ln(m+1) + \frac{1-m}{2} \ln(1-m) - \ln 2 \right\}. \quad (\text{I.7})$$

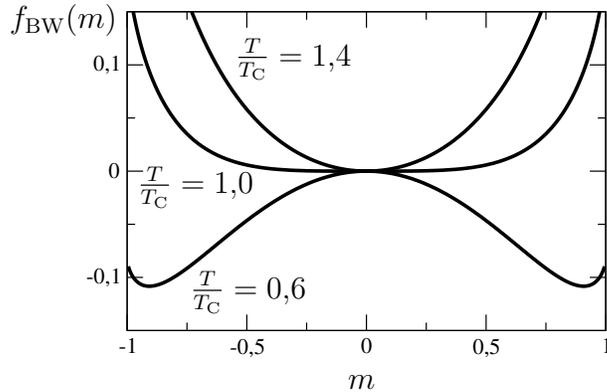
Dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams, si l'on veut connaître la dépendance de m en fonction de la température, il faut donc déterminer quels sont, à T fixée, les minima de $F_{\text{BW}}(T, N, m)$

considérée comme une fonction de m , ou, de manière équivalente, les minima de $f_{\text{BW}}(T, m) \equiv (F_{\text{BW}}(N, T, m) - F_{\text{BW}}(N, T, 0))/N$. Au voisinage de 0 on a $(m+1)\ln(m+1) + (1-m)\ln(1-m) = m^2 + m^4/6 + \mathcal{O}(m^6)$, de sorte qu'on peut écrire

$$f_{\text{BW}}(T, m) = \frac{k_{\text{B}}(T - T_{\text{C}})}{2}m^2 + \frac{k_{\text{B}}T}{12}m^4 + \mathcal{O}(m^6), \quad (\text{I.8})$$

où l'on a défini la température critique T_{C} par $k_{\text{B}}T_{\text{C}} = zJ$. On obtient donc le graphe 1 : lorsque $T > T_{\text{C}}$, 0 est le minimum de la courbe, alors que lorsque $T < T_{\text{C}}$ c'est un maximum local.

FIGURE 1 – $f_{\text{BW}}(T, m)$ en fonction de m pour 3 valeurs de T/T_{C} . L'aimantation est déterminée comme la valeur de m qui minimise $f_{\text{BW}}(T, m)$. Lorsque $T \geq T_{\text{C}}$ le minimum est atteint à $m = 0$, en accord avec le développement (I.8). Lorsque $T < T_{\text{C}}$ la courbe a deux minima obtenus pour une valeur non nulle de l'aimantation moyenne m .



La valeur de m qui minimise $f_{\text{BW}}(m, T)$ est déterminée comme la solution de $\partial f_{\text{BW}}/\partial m = 0$, soit, d'après (I.7) :

$$-zJm + \frac{k_{\text{B}}T}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = 0. \quad (\text{I.9})$$

En se souvenant que $\frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} = \text{argth}(m)$ on voit que cette équation est la même que l'équation auto-cohérente (??) que l'on obtient par la théorie du champ moléculaire de Weiss. L'avantage de l'approche de Bragg-Williams est de présenter le calcul de l'aimantation dans le cadre de la minimisation d'une énergie libre (approchée).

Il faut remarquer que l'on a déterminé ici la valeur la plus probable de l'aimantation, pas sa valeur moyenne. Les deux concepts sont certainement très proches, puisque la même équation qui permet ici de déterminer l'aimantation la plus probable permettait de déterminer sa valeur moyenne dans l'approche du champ moléculaire de Weiss. Ce point sera discuté plus avant dans la section 2.1.

2 Théorie de Landau

2.1 Fonction de partition incomplète

On se place dans la configuration où le système est en équilibre avec un thermostat et on travaille dans l'ensemble canonique. La fonction de partition canonique est $Z(T, N) = \sum_{\text{conf}} \exp\{-\beta E_{\text{conf}}\}$. Soit ϕ un paramètre qui dépend de l'état du système (son énergie, son aimantation...). La probabilité

d'observer le système dans un des états où le paramètre prend la valeur ϕ est

$$P(\phi) = \frac{Z_L(\phi, T, N)}{Z(T, N)} \quad \text{où} \quad Z_L(\phi, T, N) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\text{conf } \phi} e^{-\beta E_{\text{conf}}} . \quad (\text{I.10})$$

Z_L est une “fonction de partition incomplète”¹ qui ne prend en compte que les configurations où le paramètre prend la valeur ϕ , c’est ce que veut dire la notation $\sum_{\text{conf } \phi}$ dans la formule (I.10). Le ϕ le plus probable (notons le ϕ_c) est celui où $P(\phi) \propto Z_L(\phi, T, N)$ est le plus grand ; c’est donc celui pour lequel l’énergie libre partielle $F_L(\phi, T, N) = -k_B T \ln Z_L(\phi)$ est la plus faible. En outre, si $F_L(\phi, N, T)$ est bien une quantité extensive, alors les fluctuations autour de ϕ_c sont négligeables à la limite thermodynamique et $F(T, N) = -k_B T \ln Z(T, N) \simeq F_L(\phi_c, T, N)$.

Démonstration : la fonction de partition complète Z est une somme sur toutes les configurations du système, c’est donc la somme de toutes les configurations “à ϕ fixé”. À la limite thermodynamique ϕ (comme toutes les observables physiques) prend des valeurs continues et on écrit $Z(T, N) = \int d\phi Z_L(\phi, T, N) = \int d\phi \exp\{-\beta F_L(\phi, T, N)\}$. Si F_L est une variable extensive, l’intégrand est très piqué autour de sa valeur maximale $\exp\{-\beta F_L(\phi_c, T, N)\}$, et on peut évaluer l’intégrale en utilisant la méthode du col (cf. Sec. ??). On écrit $-\beta F_L(\phi) \simeq -\beta F_L(\phi_c) - \kappa(\phi - \phi_c)^2$ où $\kappa = \frac{\beta}{2} F_L''(\phi_c)$ (où le “prime” note ici une dérivation par rapport à ϕ). Alors on obtient

$$Z(T, N) \simeq \sqrt{\frac{\pi}{\kappa}} e^{-\beta F_L(\phi_c, N, T)} .$$

$P(\phi)$ est donc gaussienne, de la forme : $P(\phi) \simeq \sqrt{\kappa/\pi} \exp\{-\kappa(\phi - \phi_c)^2\}$. Connaissant la loi de distribution de la variable ϕ on peut déterminer ses fluctuations typiques autour de la valeur la plus probable ϕ_c en calculant l’écart type $\sigma_\phi = \langle (\phi - \phi_c)^2 \rangle^{1/2}$. On obtient immédiatement $\sigma_\phi = (2\kappa)^{-1/2}$. Supposons maintenant que ϕ et sa valeur la plus probable ϕ_c prennent des valeurs qui se comportent typiquement comme N^γ (γ étant un réel quelconque). Comme nous avons supposé que l’énergie libre partielle était extensive ($F_L \propto N$) nous obtenons $\kappa \propto F_L''(\phi_c) \propto N^{1-2\gamma}$ d’où $\sigma_\phi \propto N^{\gamma-1/2}$ et

$$\frac{\sigma_\phi}{\phi_c} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} .$$

Donc les fluctuations relatives sont négligeables à la limite thermodynamique. En outre

$$F(T, N) = -k_B T \ln Z(T, N) = -k_B T \ln \sqrt{\frac{\pi}{\kappa}} + F_L(\phi_c, T, N) . \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme du membre de droite dans l’équation ci-dessus est négligeable à la limite thermodynamique : on a donc bien $F(T, N) \simeq F_L(\phi_c, T, N)$. La relation (I.11) montre cependant que l’identification de ces deux énergies pose tout de même un problème lorsque $\kappa \rightarrow 0$; nous verrons que c’est ce qui se passe près d’une transition de phase (cf. section 2.3 : à la transition la dérivée seconde de l’énergie libre de Landau s’annule). C’est très ennuyeux, parce que c’est justement au voisinage d’une transition de phase que nous allons utiliser la méthode de la fonction de partition

1. L’indice L dans la notation de Z_L (et de F_L un peu plus loin) vient de Landau, comme cela deviendra évident rapidement (section 2.3)

incomplète. Nous allons cependant pousser assez loin l'utilisation de la méthode (connue sous le nom de théorie de Landau), l'aporie ne sera résolue qu'au chapitre ??, section 3.

Loin d'une transition de phase – c'est à dire dans le cas non pathologique où κ n'est pas nul – nous venons de voir que les fluctuations relatives de ϕ autour de sa valeur la plus probable sont faibles. On peut alors considérer $Z_L(\phi, T, N)$ comme la fonction de partition du système, mais ϕ a alors un statut particulier : sa valeur (ϕ_c) n'est pas fixée par l'extérieur (comme pour T , V , ou N) mais par la condition d'équilibre $\partial F_L / \partial \phi = 0$.

2.2 Paramètre d'ordre et transition du second ordre

On utilise la discussion qui précède pour établir une approche de champ moyen des transitions de phase qui généralise le traitement présenté à la section 1.2 pour le cas particulier du système d'Ising. On suppose que toute transition peut être caractérisée par un "paramètre d'ordre" noté ϕ qui est nul au dessus de la température critique et prend une valeur finie au dessous de T_c . Pour le modèle d'Ising $\phi = m = \langle \sigma_i \rangle$, mais dans certains cas le paramètre d'ordre peut être difficile à identifier, il peut être réel, comme c'est le cas pour le système d'Ising, ou complexe comme c'est le cas dans un supraconducteur (cf. chapitre 2.4), il peut également ne pas être scalaire mais vectoriel ou tensoriel (cf. section ?? qui traite des cristaux liquides). Le paramètre d'ordre caractérise la transition dans le sens qui est illustré sur la figure 2.

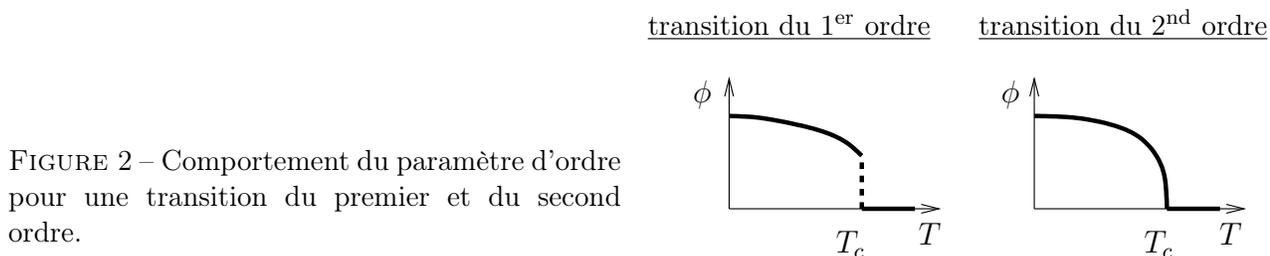


FIGURE 2 – Comportement du paramètre d'ordre pour une transition du premier et du second ordre.

On classe les transitions de phases en transitions du premier ou du second ordre, suivant si ϕ est continu ou non en T_c . Les deux comportements sont illustrés sur la figure 2. La théorie de Landau exposée dans la section 2.3 suivante est conçue pour l'étude des transitions du second ordre, mais on peut l'étendre à des transitions du premier ordre lorsque la discontinuité de ϕ à T_c est faible. C'est ce qui se produit en présence d'un champ extérieur. Ce cas sera traité section 2.4.

Chaque phase est illustrée par les propriétés résumées dans le tableau 1.

basse température	haute température
phase ordonnée	phase désordonnée
symétrie brisée	symétrique
$\phi \neq 0$	$\phi = 0$

TABLE 1 – Propriétés génériques du paramètre d'ordre lors d'une transition de phase.

La phase haute température est symétrique dans le sens où, pour le système d'Ising par exemple, il y a autant de spins pointant vers le haut que de spins pointant vers le bas. Dans ce cas l'aimantation

moyenne est nulle, donc invariante par inversion de tous les spins : l'état de haute température vérifie la même propriété de symétrie que le hamiltonien (??) qui est invariant si l'on renverse tous les spins. Dans la phase basse température cette symétrie est clairement brisée : l'aimantation moyenne pointe par exemple vers le haut, ce qui brise la symétrie. Il y a bien-sûr également une solution avec une aimantation qui pointe vers le bas, qui a la même énergie libre que celle qui pointe vers le haut, mais le système, piloté par d'infimes et incontrôlables perturbations, choisit l'un de ces deux états, qui est séparé de son "jumeau inversé" par une barrière de potentiel (comme dans le cas " $\mathcal{A} < 0$ " représenté Fig. 1), et la configuration du système n'obéit pas à symétrie du Hamiltonien. On parle de "symétrie brisée".

2.3 Énergie libre de Landau

L'étude du modèle d'Ising présentée section 1 suggère que, dans le cadre d'une approximation de champ moyen, les caractéristiques principales de la description d'une transition de phase du second ordre dépendent seulement de la forme de $F_L(\phi, T, N)$ au voisinage de $\phi = 0$. On fait alors l'hypothèse (due à Landau) que $F_L(\phi, T, V)$ est, au voisinage de la température de transition T_c , une fonction analytique de ϕ qui admet (à T et N fixés) un développement de la forme

$$F_L(T, \phi) = F_0(T) + \alpha(T)\phi + \mathcal{A}(T)\phi^2 + \mathcal{C}(T)\phi^3 + \mathcal{D}(T)\phi^4 + \dots \quad (\text{I.12})$$

Souvent on raisonne à (T, P, N) fixés et c'est l'enthalpie libre $F_L + PV = G_L(T, P, N, \phi)$ qu'on développe sous une forme similaire à (I.12). Dans la suite de ce chapitre nous ferons des raisonnements généraux sans qu'il soit nécessaire de préciser dans quelle configuration nous travaillons et nous noterons simplement $F_L(\phi, T, N)$ sans plus de précision.

Nous verrons plus tard (en étudiant l'influence d'un champ extérieur section 2.4) que la prise en compte d'un terme linéaire en ϕ dans le développement (I.12) introduit une discontinuité en T_c de la fonction $\phi(T)$, et n'est donc pas approprié pour la description d'une transition du second ordre : nous imposons désormais $\alpha \equiv 0$. Ce choix *ad hoc* est parfois directement imposé par les symétries du problème : pour le système d'Ising par exemple, où $\phi = m$, il est clair que F_L doit avoir les mêmes propriétés de symétrie que H et que donc tous les termes de son développement doivent être invariants sous la transformation $\phi \leftrightarrow -\phi$. Dans ce cas tous les termes impairs du développement (I.12) doivent être nuls : $\alpha(T)$ et $\mathcal{C}(T)$ sont identiquement nuls. Ces propriétés de symétrie dépendent du Hamiltonien et ne sont pas universellement valables. On justifiera par d'autres considérations le choix de la valeur du paramètre $\mathcal{C}(T)$.

D'après l'exemple du développement (I.8) pour le système d'Ising, on s'attend à ce que le coefficient $\mathcal{A}(T)$ dans (I.12) change de signe à la transition de sorte que $\mathcal{A}(T \leq T_c) \leq 0$. Ce comportement –illustré sur la figure 3– est effectivement générique car il correspond à une configuration dans laquelle le paramètre d'ordre [c'est à dire la valeur de ϕ qui minimise $F_L(\phi, T)$] est nul pour $T > T_c$ et non nul pour $T < T_c$.

Pour que le point de transition à $T = T_c$ soit stable (lorsque $\mathcal{A}(T_c) = 0$) il faut que $F_L(T_c, \phi)$ ait un minimum absolu en $\phi = 0$, ainsi on a bien une transition du second ordre (cf. l'exercice ?? en fin de section). Cela impose

$$\mathcal{D}(T_c) > 0 \quad \text{et} \quad \mathcal{C}(T_c) = 0. \quad (\text{I.13})$$

Dans la suite on va décrire la transition en considérant le cas le plus simple, où \mathcal{C} et \mathcal{D} gardent pour toute température leur valeur à T_c : $\mathcal{C}(T) \equiv 0$ et $\mathcal{D}(T) \equiv D = \mathcal{C}^{\text{ste}} > 0$. On décrit le changement

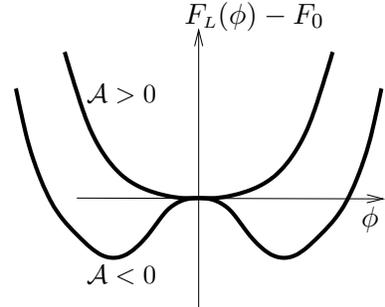


FIGURE 3 – Allure de l'énergie libre de Landau (I.12) pour deux valeurs de \mathcal{A} .

de signe de $\mathcal{A}(T)$ à la température critique par la forme simple $\mathcal{A}(T) = A \times (T - T_c)$ avec $A > 0$ [comparer au comportement identique du terme quadratique en m dans (I.8)], de sorte que

$$\boxed{F_L(T, \phi) = F_0(T) + A \times (T - T_c) \phi^2 + D \phi^4 + \dots} \quad (\text{I.14})$$

Cette expression n'est valable qu'au voisinage de T_c .

La minimisation $\partial F_L / \partial \phi = 0$ est obtenue pour une valeur ϕ_c valant

$$\phi_c = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{A}{2D}} (T_c - T)^{1/2} & \text{si } T < T_c, \\ 0 & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

Le paramètre d'ordre s'annule donc au voisinage de la température critique comme $(T_c - T)^\beta$, et la théorie de Landau prédit que $\beta = 1/2$. L'exposant β est le premier des "exposants critiques" que nous allons rencontrer. Ces exposants jouent un rôle important dans la théorie des transitions de phase, parce que les approches de champ moyen leur prédisent des valeurs universelles qu'il est possible de comparer aux mesures expérimentales.

On obtient à partir de (I.14) et (I.15)

$$F(T) = F_L(T, \phi_c) = \begin{cases} F_0(T) - \frac{A^2}{4D} (T_c - T)^2 & \text{si } T < T_c, \\ F_0(T) & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.16})$$

Si on veut calculer la capacité thermique

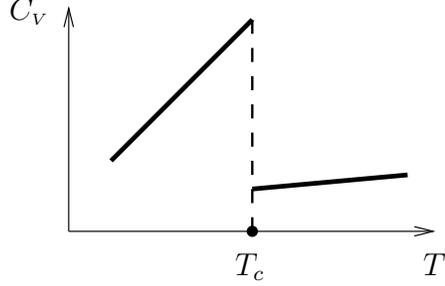
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad (\text{I.17})$$

on obtient

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \right)_V + \begin{cases} A^2 T / 2D & \text{si } T < T_c, \\ 0 & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

L'allure typique de C_V est illustrée figure 4. La chaleur spécifique est discontinue à $T = T_C$, avec une discontinuité $\Delta C_V = A^2 T_c / 2D$. Ce comportement est très particulier et peut être comparé à l'expérience. Comme les valeurs des exposants critiques, il fournit un test précis de la validité des théories de champ moyen. D'ailleurs on écrit en général $C_V \propto |T - T_c|^{-\alpha}$ et on dit que l'exposant α

FIGURE 4 – Allure schématique du comportement de la capacité thermique au voisinage d’une transition de phase du second ordre. C_V a une discontinuité $\Delta C_V = a^2 T_c / 2d$ en T_c , où les paramètres a et d sont définis par la formule (I.19).



vaut 0 en théorie de champ moyen ($\alpha > 0$ serait associé à une divergence de la capacité thermique à la transition).

L'énergie libre est une quantité extensive et il est plus commode de travailler en utilisant la quantité rapportée à l'unité de volume $f_L = (F_L - F_0)/V$. On définit de même $f_0 = F_0/V$, $a = A/V$ et $d = D/V$, de sorte que

$$\frac{F_L(T, V, \phi)}{V} = f_0(T) + f_L(T, \phi) = f_0(T) + a \times (T - T_c)\phi^2 + d\phi^4. \quad (\text{I.19})$$

2.4 Effet d'un champ extérieur. Diagramme de phase

On suppose que sous l'effet d'un champ extérieur h , $f_L(T, \phi)$ devient $f_L(T, \phi, h) = a(T - T_c)\phi^2 + d\phi^4 - h\phi$. Alors la condition d'extrémisation est

$$\frac{\partial f_L}{\partial \phi} = 0 \quad \text{soit} \quad 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3 = h. \quad (\text{I.20})$$

On voit tout d'abord que, juste à $T = T_c$, l'isotherme critique a pour équation $\phi = [h/(4d)]^{1/3}$. Une quantité intéressante est la susceptibilité en champ faible :

$$\chi \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\partial \phi}{\partial h} = \left. \frac{\partial^2 f_L(T, \phi, h)}{\partial h^2} \right|_{h=0}. \quad (\text{I.21})$$

On trouve en dérivant l'équation (I.20) par rapport à h

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2a(T - T_c)} & \text{si } T > T_c, \\ \frac{1}{4a(T_c - T)} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

Pour avoir des informations plus détaillées sur le comportement de ϕ en fonction du champ h on peut résoudre l'équation (I.20) graphiquement comme indiqué dans la figure 5 [dans laquelle on note $g(\phi) = 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3$]. Dans la figure 5, lorsque $T < T_c$, le cas "h faible" correspond au cas où h est plus faible que le maximum local $h^*(T)$ de $g(\phi)$, soit $|h| < h^*(T) = \frac{4}{3}[a(T_c - T)]^{3/2}/(6d)^{1/2}$. La courbe $f(\phi)$ est tracée dans ce cas.

On veut utiliser les informations fournies par la figure 5 pour tracer l'allure de l'équation d'état $\phi = \phi(T, h)$. Pour cela il faut, entre autre, discuter le comportement de ϕ en fonction de h à T

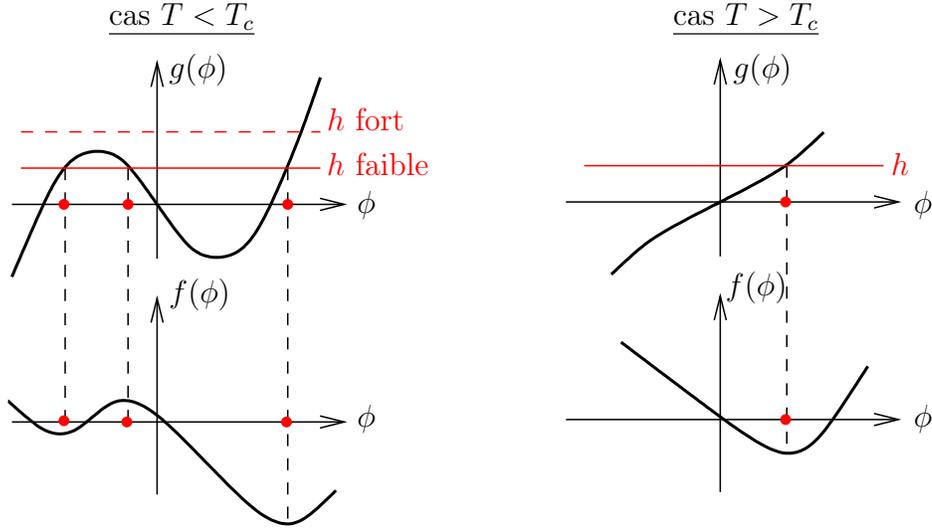


FIGURE 5 – Allure de $f_i(T, \phi, h)$ et de $g(\phi) = 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3$ en fonction de ϕ à T et h fixés. Les extréma de f_i correspondent aux solutions de $g(\phi) = h$, [cf. Eq. (I.20)] et sont déterminés graphiquement grâce aux courbes situées en haut de la figure. Les figures de droite correspondent au cas $T < T_c$, celles de gauches à $T > T_c$.

fixée. Si $T \geq T_c$ il est facile de se convaincre à partir de la partie inférieure droite du graphe 6 que ϕ est une fonction monotone (et impaire) de h . Il existe un exposant critique, noté δ qui caractérise comment ϕ dépend de h à la température critique : on a $\phi \propto \text{sgn}(h) \times h^{1/\delta}$. Avec (I.20) on voit que la théorie de Landau prédit $\delta = 3$.

La manière dont ϕ dépend de h est moins simple lorsque $T < T_c$. On a dans ce cas, le comportement illustré figure 6 : l'équation (I.20) a 3 racines si $|h| < h^*(T)$. La partie MM' de la courbe est

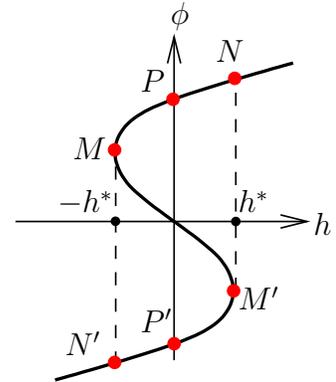


FIGURE 6 – Comportement de ϕ en fonction de h lorsque $T < T_c$

instable. De même les parties PM et $P'M'$ sont métastables : elles correspondent bien à des minima de f , mais ces minima sont supérieurs à ceux des parties $N'P'$ et PN correspondantes. On peut s'en convaincre par un calcul direct, mais le résultat est prévisible sans calcul : une solution où ϕ n'a pas le même signe que h n'est pas favorable énergétiquement. On aura donc, en cas de variation

rapide de h un comportement hystérétique de $\phi(h)$. En cas de variation lente on aura simplement un saut à $h = 0$: c'est une transition de phase du premier ordre pilotée par le champ extérieur.

Dans le plan (T, h) on a donc une ligne de transition de phase du premier ordre à $h = 0$ pour $0 < T < T_c$. La ligne se termine à $h = 0$ et $T = T_c$ par un point critique où la transition devient du second ordre (cf. ci-dessous, figure de gauche). C'est exactement la même phénoménologie que pour la transition liquide-gaz par exemple. Sur la figure de droite on a représenté l'équation d'état $\phi = \phi(h, T)$, avec trois isothermes : l'isotherme critique ($T = T_c$), un isotherme sous-critique et un super-critique (courbes en trait épais). La figure de gauche est la projection de celle de droite dans le plan (h, T) , la figure du centre est sa projection dans le plan (ϕ, T) (avec les 3 isothermes).

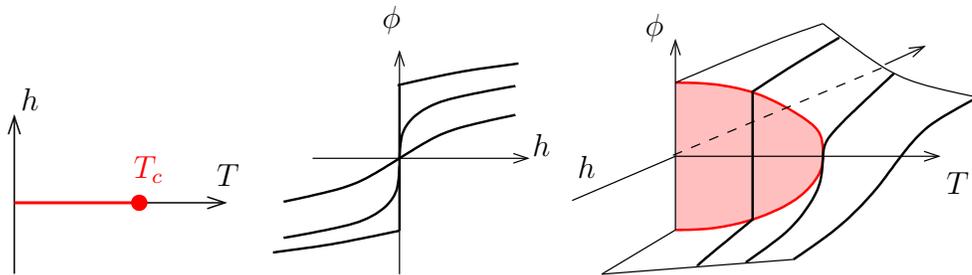


FIGURE 7 – Diagramme des phases dans l'espace (h, T, ϕ) (schéma de droite). Le schéma de gauche est une projection dans l'espace (T, h) et celui du centre une projection dans l'espace (h, ϕ) .

Chapitre II – Variations spatiales du paramètre d'ordre

1 Théorie de Ginzburg-Landau

C'est la version de la théorie de Landau pour un système non homogène, dans lequel le paramètre d'ordre n'est plus une constante, mais une fonction $\phi(\vec{r})$ dont on suppose qu'elle varie sur une distance typique D grande à l'échelle microscopique (qui est par exemple le pas a du réseau si l'on garde en tête le paradigme du modèle d'Ising). Alors on définit $\phi(\vec{r})$ comme la moyenne du paramètre d'ordre sur une cellule centrée en \vec{r} dont la taille est grande devant a et petite devant D . On parle de maillage grossier ("coarsed graining" en anglais). Si l'on considère le cas du système d'Ising par exemple, il faut noter que la valeur $\phi(\vec{r})$ déterminée comme une moyenne du spin sur la cellule centrée en \vec{r} peut correspondre à plusieurs configurations microscopiques des spins dans la cellule.

L'énergie libre F_L est alors une fonctionnelle de $\phi(\vec{r})$ (une fonctionnelle est une application d'un ensemble de fonctions (ici l'ensemble des $\phi(\vec{r})$) vers \mathbb{R}). Elle doit bien-sûr comprendre un terme $\int d^d r f_L(\phi)$ qui est la généralisation immédiate de (I.14) au cas où ϕ dépend de la position. S'il n'y a que cette contribution à l'énergie libre on parle "d'approximation de densité locale"; mais en toute généralité une partie de l'énergie doit également être associée aux variations spatiales de ϕ avec, dans l'intégrale sur le volume, des contributions des dérivées de ϕ par rapport aux coordonnées. Les termes les plus simples, de la forme $g(\phi)\partial_i\phi$, sont à écarter : ils se transforment en terme de surface non pertinents à la limite thermodynamique. Pour la même raison les termes proportionnels à $\partial_{ij}\phi$ ne jouent pas.

Les contributions à la densité d'énergie volumique associées à la variation spatiale du paramètre d'ordre les plus simples sont donc de la forme $\phi\partial_{ij}\phi$ ou $\partial_i\phi\partial_j\phi$. Lors d'une intégration sur le volume les premiers se réduisent aux seconds, donc on écrit la contribution la plus simple sous la forme $\int d^d r \sum_{i,j=1}^d g_{ij}\partial_i\phi\partial_j\phi$. On se restreindra dans ce qui suit au cas très fréquent où $g_{ij} = g\delta_{ij}$: c'est ce qui se passe dans le cas d'une invariance par rotation (mais la symétrie cubique suffit). On a donc¹

$$F_L[\phi, h] = F_0(T) + \int d^d r \left\{ g \left| \vec{\nabla}\phi \right|^2 + f_L(\phi(\vec{r}), h(\vec{r})) \right\} . \quad (\text{II.1})$$

Et la généralisation de l'équation (I.20) devient :

$$\frac{\delta F_L}{\delta\phi(\vec{r})} = 0 , \quad (\text{II.2})$$

où le symbole $\delta F_L/\delta\phi(\vec{r})$ est la dérivée fonctionnelle, généralisation de la dérivée usuelle que nous allons définir et étudier section 2. Nous verrons ainsi que (II.2) se met sous la forme d'une équation pour $\phi(\vec{r})$:

$$-2g\vec{\nabla}^2\phi + 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3 = h(\vec{r}) . \quad (\text{II.3})$$

Enfin, notons que pour l'instant le passage de (I.20) à (II.2) est seulement motivé par une simple analogie, mais nous lui donnerons un sens plus précis section 2.

1. La constante g est positive. Dans le cas contraire le système serait instable vis à vis des fluctuations du paramètre d'ordre.

2 Dérivée fonctionnelle

On considère une fonctionnelle quelconque $F[\phi(\vec{r})]$. Lorsqu'on modifie légèrement ϕ ($\phi(\vec{r}) \rightarrow \phi(\vec{r}) + \delta\phi(\vec{r})$) la valeur de F change légèrement : $F \rightarrow F + \delta F$. Sous des hypothèses assez générales on peut montrer que δF se met sous la forme :

$$\delta F = \int d^d r K_1(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^d r d^d r' K_2(\vec{r}, \vec{r}') \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}') + \dots \quad (\text{II.4})$$

La relation (II.4) sert à définir les quantités K_1 et K_2 . La quantité $K_1(\vec{r})$ est notée

$$K_1(\vec{r}) = \frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r})}, \quad (\text{II.5})$$

et on l'appelle dérivée fonctionnelle. $K_2(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^2 F / \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}')$ est la dérivée seconde. Elle vérifie $K_2(\vec{r}, \vec{r}') = K_2(\vec{r}', \vec{r})$, cela se voit en faisant un changement de variable $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$ dans la dernière intégrale du membre de droite de II.4. On peut considérer $K_1(\vec{r})$ comme une fonctionnelle de ϕ et il est alors possible de montrer que $K_2(\vec{r}, \vec{r}')$ est la dérivée fonctionnelle $\delta K_1(\vec{r}) / \delta\phi(\vec{r}')$.

Bien-sûr on peut imaginer des exemples où le développement (II.4) n'est pas bien défini mathématiquement, mais dans tous les cas que nous allons rencontrer il est clairement correct et permet de calculer simplement la dérivée fonctionnelle. Considérons donc quelques cas représentatifs :

2.0.1 Propriétés

- $F[\phi] = \int d^d r \phi^2(\vec{r})$. Si $\phi(\vec{r})$ est légèrement modifié alors F devient $F[\phi + \delta\phi] = \int d^d r [\phi(\vec{r}) + \delta\phi(\vec{r})]^2 = F[\phi] + 2 \int d^d r \phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}) + \dots$. Donc ici $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = 2\phi(\vec{r})$.

- $F[\phi] = \int d^d r f(\phi(\vec{r}))$ où $f(\phi)$ est une fonction dérivable dont on note $f'(\phi)$ la dérivée. En généralisant ce qu'on vient de voir sur l'exemple $f(\phi) = \phi^2$ on obtient :

$$\text{pour } F[\phi] = \int d^d r f(\phi(\vec{r})) \quad \text{on a } \frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r})} = f'(\phi(\vec{r})). \quad (\text{II.6})$$

- $F[\phi] = \int d^d r K(\vec{r} - \vec{r}_0) \phi(\vec{r})$. Il est alors clair que $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = K(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

- $F[\phi] = \phi(\vec{r}_0)$. C'est un cas particulier de l'exemple précédent pour lequel $K(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0)$. On a donc immédiatement $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

- $F[\phi] = f(\phi(\vec{r}_0))$ en combinant les résultats précédents on obtient la formule qui sera plusieurs fois utilisée :

$$\frac{\delta f(\phi(\vec{r}_0))}{\delta\phi(\vec{r})} = f'(\phi(\vec{r})) \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (\text{II.7})$$

- $F[\phi] = \int d^d r' d^d r'' K(\vec{r}', \vec{r}'') \phi(\vec{r}') \phi(\vec{r}'')$. Comme on l'a déjà justifié pour la dernière intégrale du membre de droite de (II.4), la fonction K doit être invariante sous l'échange $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$. Un calcul simple conduit alors à $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = 2 \int d^d r' K(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}')$.

• $F[\phi] = \int_{\Omega} d^d r |\vec{\nabla} \phi(\vec{r})|^2$. Ici on a précisé le domaine d'intégration Ω de \mathbb{R}^d . On notera $\partial\Omega$ sa frontière. Il est clair que $\delta F = 2 \int_{\Omega} d^d r \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \delta \phi(\vec{r})$. Cette expression peut être mise sous une forme similaire au premier terme de droite de (II.4) en écrivant $\vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \delta \phi = \vec{\nabla} \cdot (\delta \phi \vec{\nabla} \phi) - \delta \phi \vec{\nabla}^2 \phi$. On obtient alors avec le théorème de Gauss-Ostrogradskii $\delta F = 2 \int_{\partial\Omega} d^{d-1} \sigma \delta \phi \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{n} - 2 \int_{\Omega} d^d r \delta \phi \vec{\nabla}^2 \phi$ où \vec{n} est la normale sortante à $\partial\Omega$. On fixe arbitrairement le terme de surface à zéro et l'expression finale de δF permet donc d'écrire :

$$\text{pour } F[\phi] = \int_{\Omega} d^d r |\vec{\nabla} \phi(\vec{r})|^2 \quad \text{on a } \frac{\delta F}{\delta \phi(\vec{r})} = -2 \vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) . \quad (\text{II.8})$$

• Supposons qu'en chaque point de l'espace la valeur d'une fonction $\phi(\vec{r})$ soit une fonctionnelle d'un champ $h : \phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}, [h])$. Soit $F[\phi]$ une fonctionnelle de ϕ . F peut être considérée comme une fonctionnelle de h et on veut évaluer $\delta F / \delta h(\vec{r})$. Pour cela il faut évaluer de combien est modifiée F si h varie : $h(\vec{r}) \rightarrow h(\vec{r}) + \delta h(\vec{r})$. La variation induite sur ϕ est $\delta \phi(\vec{r}') = \int d^d r (\delta \phi(\vec{r}') / \delta h(\vec{r})) \delta h(\vec{r})$, et il vient alors immédiatement

$$\frac{\delta F}{\delta h(\vec{r})} = \int d^d r' \frac{\delta F}{\delta \phi(\vec{r}')} \frac{\delta \phi(\vec{r}')}{\delta h(\vec{r})} . \quad (\text{II.9})$$

• Les différents cas que nous venons de considérer permettent d'obtenir immédiatement l'expression de la dérivée de la fonctionnelle $F_L[\phi]$ de Landau (II.1) :

$$\frac{\delta F_L}{\delta \phi(\vec{r})} = -2 \vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) + \frac{\partial f_L}{\partial \phi} . \quad (\text{II.10})$$

Et donc l'équation (II.2) prend bien la forme (II.3).

3 Différentes configurations non homogènes

Le paramètre d'ordre peut dépendre de la position soit en présence d'un champ extérieur, soit à cause des conditions imposées au bord de l'échantillon. Nous allons étudier ces deux types de comportement dans cette section.

3.1 Effet d'un faible champ extérieur non uniforme

La prise en compte des fluctuations spatiales du paramètre d'ordre est importante en présence d'un champ extérieur qui n'est pas uniforme. Supposons que le système ne soit initialement soumis à aucun champ. Alors il est clair que la solution de (II.3) sera de la forme $\phi(\vec{r}) = \phi_0$ où ϕ_0 est la solution homogène (I.15). En présence d'un faible champ extérieur $h(\vec{r})$ on écrit $\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \delta \phi(\vec{r})$ où on suppose que $\delta \phi$ est faible, au sens où on peut linéariser l'expression (II.3) qui s'écrit alors

$$-2g \vec{\nabla}^2 \delta \phi + [2a(T - T_c) + 12d\phi_0^2] \delta \phi = h(\vec{r}) . \quad (\text{II.11})$$

Cette équation étant linéaire, elle se résoud par la méthode des fonctions de Green. On introduit la fonction $\chi(\vec{r})$ solution de

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + \xi^{-2}\right] \chi(\vec{r}) = \frac{1}{2g} \delta^{(d)}(\vec{r}), \quad (\text{II.12})$$

avec

$$\xi^{-2} = \frac{2a(T - T_c) + 12d\phi_0^2}{2g} = \frac{1}{2g} \left. \frac{\partial^2 f_L}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0}, \quad (\text{II.13})$$

soit

$$\xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{g}{a(T - T_c)}} & \text{si } T > T_c, \\ \sqrt{\frac{g}{2a(T_c - T)}} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

ξ est appelée la longueur de corrélation.

La fonction $\chi(\vec{r})$ est la valeur de $\delta\phi(\vec{r})$ correspondant à un champ extérieur très particulier : une distribution de Dirac. Une fois l'équation (II.12) résolue il est facile de vérifier que la solution de (II.11) pour un champ $h(\vec{r})$ quelconque est de la forme : $\delta\phi(\vec{r}) = \int d^d r' \chi(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}')$.

Nos reviendrons plus tard sur la solution de (II.12) en dimension d quelconque, mais pour fixer les idées nous allons considérer ici le cas $d = 1$. On doit donc résoudre l'équation

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + \xi^{-2}\right] \chi(x) = \frac{1}{2g} \delta(x). \quad (\text{II.15})$$

Il est clair que la solution de (II.15) est une exponentielle croissante pour $x < 0$ et une exponentielle décroissante pour $x > 0$ (dans chaque région on élimine la solution qui diverge à l'infini). Comme $\chi(x)$ doit être continue en zéro elle est donc de la forme $\chi(x) = \mathcal{A} \exp(-|x|/\xi)$. Pour déterminer la valeur de la constante \mathcal{A} on intègre (II.15) entre $-\epsilon$ et $+\epsilon$ (avec $\epsilon > 0$) ce qui donne

$$\left[-\frac{d\chi}{dx}\right]_{-\epsilon}^{+\epsilon} + \frac{1}{\xi^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \chi(x) dx = \frac{1}{2g}.$$

En laissant ϵ tendre vers 0 cela donne $-d\chi/dx|_{0+} + d\chi/dx|_{0-} = 1/(2g)$, soit $\mathcal{A} = \xi/(4g)$ et

$$\chi(x) = \frac{\xi}{4g} \exp\left(-\frac{|x|}{\xi}\right). \quad (\text{II.16})$$

L'allure de $\phi(x)$ pour un champ extérieur un peu particulier $h(x) = \delta(x)$ représentée sur la figure 8.

On voit sur la figure que l'influence d'une perturbation localisée ne s'étend que sur une région de taille ξ . On peut d'ailleurs utiliser cette remarque pour déterminer l'ordre de grandeur de ξ dans la phase ordonnée ($T < T_c$) : ξ est la longueur sur laquelle la déformation du paramètre d'ordre a un coût énergétique comparable à "l'énergie de condensation" qui est l'énergie gagnée par le système lorsqu'il passe d'une configuration $\phi \equiv 0$ à $\phi \equiv \phi_0$. On aura donc $g|\vec{\nabla}\phi|^2 \sim |f_L(\phi_0)| = d\phi_0^4$. Cela donne $g|\phi_0/\xi|^2 \sim d\phi_0^4$, soit $\xi^2 \sim g/(d\phi_0^2)$, et accord avec (II.13) et (II.14).

La formule (II.14) indique la longueur de corrélation diverge lorsque T tends vers T_c . Cette divergence a une interprétation physique simple si l'on se place à une température légèrement supérieure à T_c : le système qui, pour une température légèrement plus basse, va spontanément

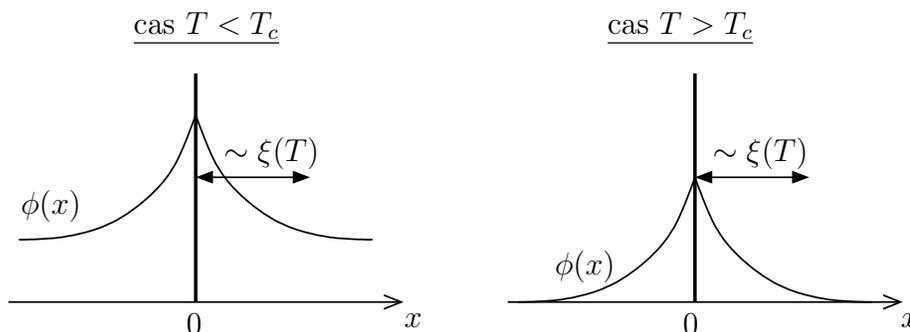


FIGURE 8 – Allure de $\phi(x)$ et présence d'un champ $h(x) = \delta(x)$ (représenté par un trait vertical épais) pour $T < T_c$ et $T > T_c$. Dans les deux cas, $\phi(|x| \gg \xi) = \phi_0$: un champ extérieur localisé ne déforme le paramètre d'ordre que sur une région de taille ξ .

adopter une valeur non nulle du paramètre d'ordre² aura tendance à être très sensible à un champ extérieur. Cette sensibilité accrue se traduit par l'augmentation de l'extension spatiale de la zone concernée (ξ augmentant) et par l'amplitude de la réponse (l'amplitude de χ augmente également, cf. (II.16)).

3.2 Mur de domaine

Une comportement non homogène très important correspond à la configuration où sont en contact deux régions, l'une où le paramètre d'ordre vaut majoritairement $+\phi_0$, l'autre où il vaut majoritairement $-\phi_0$. En magnétisme, cette configuration correspond à l'interface entre deux domaines magnétiques (ou domaines de Weiss). Elle est illustrée sur la figure 9 dans un cas moins schématique que celui du paramètre d'ordre scalaire, mais toutefois assez simple, où l'orientation des spins a seulement deux directions privilégiées, dirigées selon les axes parallèles aux bords de la figure.

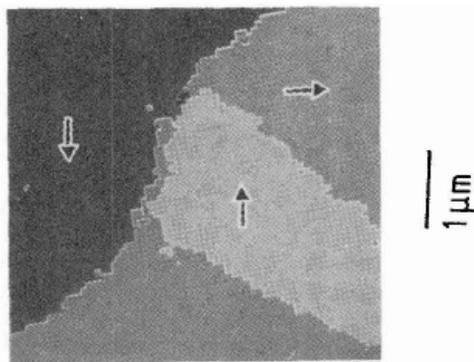


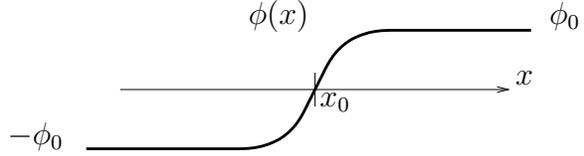
FIGURE 9 – Structure magnétique de la surface d'un cristal de Fe. On voit trois domaines dont la magnétisation est représentée par des flèches. Les dimensions de l'échantillon sont repérées par le trait vertical de $1 \mu\text{m}$ de longueur. La figure est tirée de H. P. Oepen et J. Kirschner, *J. Phys. Colloques* **49**, C8-1853 (1988). Les domaines sont séparés par des parois que l'on appelle "mur de domaine" (domain wall en anglais).

On veut décrire la zone de transition entre deux domaines. On se place en l'absence de champ

2. Dans le cas du système d'Ising cela correspond à une aimantation spontanée.

($h \equiv 0$) et on considère une configuration tri-dimensionnelle ($d = 3$) modèle, stationnaire, à $T < T_c$, où ϕ ne dépend que de x , avec $\phi(x \rightarrow \pm\infty) = \pm\phi_0$ (cf. figure 10). L'interface est donc plane, et la direction x lui est perpendiculaire.

FIGURE 10 – Allure schématique de la variation du paramètre d'ordre lors de la transition entre deux domaines. En se reportant à la référence d'où est tirée la figure 9 on pourra vérifier que ce type de profil fournit une description réaliste des configurations expérimentales.



Si l'on note $f_L(\phi) = a(T - T_c)\phi^2 + d\phi^4$ la densité d'énergie libre du système homogène, un calcul simple permet d'obtenir l'expression de $\phi(x)$: on utilise l'intégrale première de (II.2)

$$g \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - f_L(\phi) = E_{cl} . \quad (\text{II.17})$$

La formule (II.17) est analogue à l'équation de conservation de l'énergie d'une particule classique fictive : c'est pour cela que la constante d'intégration y est notée E_{cl} . ϕ joue le rôle de la position de la particule fictive, x joue le rôle du temps et $-f_L(\phi)$ joue le rôle de l'énergie potentielle. La configuration de mur de domaine que l'on veut décrire correspond, pour la particule fictive, à un "mouvement" de $-\phi_0$ vers $+\phi_0$ à une énergie E_{cl} égale au maximum $-f_L(\pm\phi_0) = d\phi_0^4$ du potentiel fictif. Ce comportement est illustré sur la figure 11.

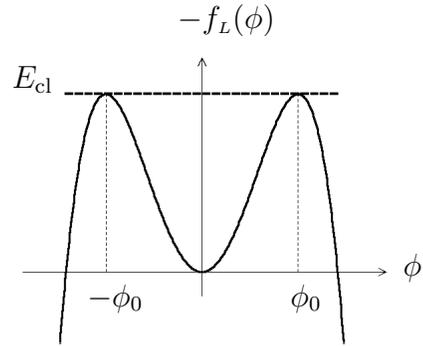


FIGURE 11 – Potentiel vu par la particule fictive. La configuration en mur de domaine correspond à un "mouvement" de ϕ_0 à $+\phi_0$ effectué à une "énergie" E_{cl} qui est représentée par un segment horizontal en tirets.

On peut donc écrire l'équation (II.17) sous la forme $g(d\phi/dx)^2 = f_L(\phi) - f_L(\phi_0) = d(\phi^2 - \phi_0^2)^2$. Cela permet d'exprimer $d\phi/dx$ en fonction de ϕ . En définissant x_0 comme le point où ϕ s'annule on obtient :

$$\int_{x_0}^x dx = \int_0^\phi \frac{d\phi}{d\phi/dx} = \sqrt{\frac{g}{d}} \int_0^\phi \frac{d\phi}{\phi_0^2 - \phi^2} = \sqrt{\frac{g}{d}} \frac{1}{\phi_0} \operatorname{argth}(\phi/\phi_0) . \quad (\text{II.18})$$

En remarquant que $\phi_0 \sqrt{d/g} = (2\xi)^{-1}$ cela donne

$$\phi(x) = \phi_0 \tanh \left[\frac{x - x_0}{2\xi} \right] . \quad (\text{II.19})$$

La solution (II.19) qui décrit le mur de domaine correspond à un minimum local de l'énergie libre de Landau dans l'espace des possibles configurations $\phi(x)$, mais n'est certainement pas optimale : son énergie libre est supérieure à celle d'une configuration uniforme. Il en résulte qu'on peut lui associer une tension de surface, qu'on peut définir comme le coût énergétique (par unité d'aire) du mur de domaine par rapport à la solution uniforme. Si l'on note L_y et L_z les extensions spatiales de l'échantillon dans les directions y et z , la tension de surface est donc

$$\sigma = \frac{F_L[\phi] - F_L[\phi_0]}{L_y L_z} = \int_{\mathbb{R}} dx \left[g \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 + f_L(\phi) - f_L(\phi_0) \right] = 2g \int_{\mathbb{R}} dx \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2. \quad (\text{II.20})$$

Dans le dernier membre de (II.20) on a utilisé l'intégrale première (II.17). On effectue dans ce terme de droite le changement de variable $\phi = \phi(x)$ alors (toujours grâce à l'intégrale première) on peut écrire $dx(d\phi/dx)^2 = d\phi [f_L(\phi) - f_L(\phi_0)]^{1/2} / \sqrt{g}$ et on obtient

$$\sigma = 2\sqrt{gd} \int_{-\phi_0}^{\phi_0} d\phi (\phi_0^2 - \phi^2) = \frac{4}{3} g \phi_0^2 / \xi. \quad (\text{II.21})$$

On s'aperçoit *a posteriori* qu'ormis le facteur $\frac{4}{3}$ ce résultat pouvait être obtenu par un rapide calcul d'ordre de grandeur, semblable à celui qui a été présenté à la fin de la section 3.1.

Chapitre III : Fluctuations – Validité du champ moyen

Nous avons vu que l'approche du champ moyen de Landau repose sur une description simplifiée du comportement du système au voisinage d'une transition de phase du second ordre : la théorie de Landau repose sur l'utilisation d'une fonction de partition incomplète qui n'est justifiée que si les fluctuations sont gaussiennes. Cette approche est donc certainement invalide au voisinage d'une transition du second ordre, puisque dans ce cas la dérivée seconde de l'énergie libre de Landau s'annule¹ et l'ampleur des fluctuations au voisinage du point critique devient rédhibitoire pour l'utilisation de la théorie. Nous avons là un véritable paradoxe, puisque la théorie de Landau est construite pour n'être valable qu'au voisinage des points de transition de phase du second ordre ! Le présent chapitre s'attache à la discussion de ce problème et à l'évaluation précise du domaine de validité des théories de champ moyen.

1 Théorème de fluctuation-dissipation

La fonction de partition canonique s'écrit comme une somme sur toutes les configurations d'une exponentielle de l'énergie du système, soit schématiquement

$$Z = \sum_{\{\phi(\vec{r})\}} W[\phi] \exp\{-\beta E[\phi]\} . \quad (\text{III.1})$$

Dans (III.1) la somme est effectuée sur toutes les fonctions $\phi(\vec{r})$ possibles, et pour une fonction $\phi(\vec{r})$ donnée on note $E[\phi]$ l'énergie du système et $W[\phi]$ le nombre de configurations microscopiques correspondant à la fonction $\phi(\vec{r})$ ². $E[\phi]$ et $W[\phi]$ sont toutes deux des fonctionnelles de ϕ et on peut re-écrire l'équation (III.1) en introduisant la fonctionnelle exacte $\mathcal{F}_L[\phi] = E[\phi] - \frac{1}{\beta} \ln W$ (\mathcal{F}_L n'est donc pas la fonctionnelle de Landau, mais bien-sûr la fonctionnelle de Landau F_L est une approximation de la vraie \mathcal{F}_L , d'où la similarité des notations). On obtient alors

$$Z = \sum_{\{\phi(\vec{r})\}} \exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi]\} = \int \mathcal{D}\phi \exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi]\} . \quad (\text{III.2})$$

Dans le membre de droite de (III.2) on a utilisé une nouvelle convention d'écriture, qui correspond à un objet bien défini : l'intégrale fonctionnelle. La nouvelle écriture sera préférée dans la suite : elle est largement utilisée parce qu'on peut lui donner assez simplement un sens mathématique bien défini. Il faut pour cela discrétiser l'espace en le découpant en N petites cellules de volume v centrées sur un point \vec{r}_i $i \in \{1, 2, \dots, N\}$. On appelle ϕ_i la valeur de $\phi(\vec{r}_i)$ et $\int \mathcal{D}\phi F[\phi] = \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_N F[\phi]$ (où $F[\phi]$ est une fonctionnelle de ϕ). Nous n'utiliserons pas toute la puissance de la méthode de l'intégrale fonctionnelle dans la suite de ce chapitre, et le concept introduit par l'équation (III.2) sera surtout employé comme une notation pratique.

1. Se reporter à la discussion de la section 2.1 et à l'allure de l'énergie libre de Landau illustrée par la figure 3.

2. Se souvenir qu'une valeur donnée du paramètre d'ordre $\phi(\vec{r})$ correspond à de nombreux arrangements microscopiques car $\phi(\vec{r})$ est définie par un maillage grossier construit grâce à un moyennage local, cf. la discussion de la section 1.

En présence d'un champ extérieur $\mathcal{F}_L[\phi]$ est remplacée par $\mathcal{F}_L[\phi, h] = \mathcal{F}_L[\phi] - \int d^d r h(\vec{r})\phi(\vec{r})$ et dans la suite nous utiliserons la notation $\mathcal{F}_L[\phi, h]$ afin de pouvoir traiter le cas le plus général possible.

On veut déterminer la quantité $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$ qui est la valeur de $\phi(\vec{r})$ moyennée sur la distribution statistique (attention, ce n'est pas une moyenne spatiale). Cette quantité est définie par

$$\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\phi \phi(\vec{r}) \exp\{-\beta\mathcal{F}_L[\phi, h]\}. \quad (\text{III.3})$$

Cette relation peut-être écrite sous une autre forme en utilisant la procédure suivante : en présence d'un champ magnétique $h(\vec{r})$ la fonction de partition exacte (III.2) peut être considérée comme une fonctionnelle $Z[h]$. Lorsque $h(\vec{r})$ varie de $\delta h(\vec{r})$ on a

$$Z[h + \delta h] = \int \mathcal{D}\phi \exp\{-\beta\mathcal{F}_L[\phi]\} \exp\{\beta \int d^d r \delta h(\vec{r}) \phi(\vec{r})\}. \quad (\text{III.4})$$

En développant l'exponentielle du petit terme cela donne

$$\delta Z \simeq \beta \int d^d r \delta h(\vec{r}) \int \mathcal{D}\phi \phi(\vec{r}) \exp\{-\beta\mathcal{F}_L[\phi]\}. \quad (\text{III.5})$$

En comparant avec l'expression de la valeur moyenne (III.3) [et en se souvenant de la définition (II.5) de la dérivée fonctionnelle] on obtient la relation exacte

$$\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r})} = -\frac{\delta F}{\delta h(\vec{r})}, \quad (\text{III.6})$$

où on a utilisé le fait que $F = -k_B T \ln Z$.

La susceptibilité est définie par

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta \langle \phi(\vec{r}) \rangle}{\delta h(\vec{r}')} = -\frac{\delta^2 F}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')}. \quad (\text{III.7})$$

La définition de la susceptibilité est assez explicite : la fonction $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ décrit comment le champ en \vec{r} réagit à une modification du champ extérieur en \vec{r}' . La relation de droite dans (III.7) découle directement de l'expression (III.6).

Soit G la fonction de corrélation des fluctuations du paramètre d'ordre. Elle est définie par

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \phi(\vec{r})\phi(\vec{r}') \rangle - \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle. \quad (\text{III.8})$$

D'une manière similaire à ce qui a été fait en (III.6) on peut écrire la première contribution du membre de droite de (III.8) sous la forme

$$\langle \phi(\vec{r})\phi(\vec{r}') \rangle = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')}. \quad (\text{III.9})$$

On a donc au total

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} - \frac{1}{\beta^2 Z^2} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r})} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r}')} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\delta^2 \ln Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} = -\frac{1}{\beta} \frac{\delta^2 F}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')}. \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Il est alors clair en comparant cette expression avec (III.7) que l'on a

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\beta} \chi(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (\text{III.10})$$

On appelle de manière impropre la relation (III.10) un théorème de fluctuation-dissipation (on devrait dire fluctuation-réponse). Il relie les corrélations dans le système (encodées dans la fonction $G(\vec{r}, \vec{r}')$) à la façon selon laquelle le système réagit à un champ extérieur, c'est à dire à la susceptibilité $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

2 La théorie de champ moyen vue comme une approximation du col

On va utiliser la méthode du col (cf. section ??) et développer le champ ϕ au voisinage de ϕ_c solution de $\delta F_L / \delta \phi(\vec{r}) = 0$. La généralisation de la méthode au cas d'une intégrale fonctionnelle ne pose pas de difficulté majeure.

On écrit donc $\phi(\vec{r}) = \phi_c(\vec{r}) + \eta(\vec{r})$ où η est supposé petit. Alors un développement au deuxième ordre donne $\mathcal{F}_L[\phi, h] = \mathcal{F}_L[\phi_c, h] + \Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta]$ avec

$$\Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta] \simeq \frac{1}{2} \int d^d r d^d r' \frac{\delta^2 \mathcal{F}_L}{\delta \phi(\vec{r}) \delta \phi(\vec{r}')} \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r}') . \quad (\text{III.11})$$

Et l'approximation de champ moyen consiste à écrire

$$F = -k_B T \ln \left(\exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi_c, h]\} \int \mathcal{D}\eta \exp\{-\beta \Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta]\} \right) \simeq \mathcal{F}_L[\phi_c, h] . \quad (\text{III.12})$$

C'est exactement ce qui a été fait dans le cas uniforme section 2.1, formule (I.11). On fait donc une approximation du col et dans ce cadre $F[T, h] \simeq \mathcal{F}_L[T, h, \phi_c]$. C'est à dire que l'on suppose que la contribution à (III.12) de l'intégrale fonctionnelle sur les $\eta(\vec{r})$ est négligeable à la limite thermodynamique. Le résultat (III.12) légitime l'approche (II.2) présentée section 1 : dans le cadre de la théorie de champ moyen, l'énergie libre $F(T)$ du système est la valeur de $F_L[\phi(\vec{r}); T]$ évaluée pour un paramètre d'ordre solution de (III.12). Dans ce cas $\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \phi_c(\vec{r})$ [cela se voit en utilisant (III.6)], c'est à dire qu'on confond la valeur moyenne avec la valeur la plus probable.

2.1 Fonction de corrélation en théorie de Landau

On peut, grâce au théorème de fluctuation-dissipation (III.10), évaluer les corrélations dans le cadre de la théorie de champ moyen en calculant $\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \delta \phi(\vec{r}) / \delta h(\vec{r}')$. On part d'une configuration quelconque où $\phi(\vec{r})$ est solution de (II.3). On peut voir cette équation comme définissant, pour chaque point \vec{r} , $\phi(\vec{r})$ comme une fonctionnelle du champ extérieur h . Pour calculer la dérivée fonctionnelle correspondante, on fait varier le champ : $h(\vec{r}) \rightarrow h(\vec{r}) + \delta h(\vec{r})$. Alors $\phi(\vec{r}) \rightarrow \phi(\vec{r}) + \delta \phi(\vec{r})$ avec

$$-2g \Delta \delta \phi + [2a(T - T_c) + 12d\phi^2(\vec{r})] \delta \phi = \delta h(\vec{r}) . \quad (\text{III.13})$$

Soit $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ la solution de

$$\left\{ -2g \Delta_{\vec{r}} + 2a(T - T_c) + 12d\phi^2(\vec{r}) \right\} \chi(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (\text{III.14})$$

Il est facile de vérifier que la solution de (III.13) est

$$\delta\phi(\vec{r}) = \int d^d r' \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta h(\vec{r}') , \quad (\text{III.15})$$

il suffit pour cela de reporter l'expression (III.15) dans (III.13). Mais la relation (III.15) montre que la fonction χ est bien la dérivée fonctionnelle $\delta\phi(\vec{r})/\delta h(\vec{r}')$ (se reporter à la section 2). Nous avons donc eu raison de noter $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ la solution de (III.14) : c'est bien, la version déterminée dans le cadre de la théorie de champ moyen de la dérivée fonctionnelle $\delta\langle\phi(\vec{r})\rangle/\delta h(\vec{r}')$ définie par (III.7).

La solution de (III.14) permet de calculer la susceptibilité $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ et donc de connaître la fonction de corrélation $G(\vec{r}, \vec{r}')$ grâce au théorème de fluctuation-dissipation (III.10). Nous allons suivre cette procédure dans le cas simple du champ extérieur nul ($h(\vec{r}) \equiv 0$). Dans ce cas $\phi(\vec{r})$ est une constante, donnée par l'expression (I.15). Alors la combinaison de (III.10) et (III.14) donne ici

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + \xi^{-2} \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}') , \quad (\text{III.16})$$

où ξ est la longueur de corrélation (II.13). ξ diverge au voisinage de la température critique selon une loi de la forme $\xi \propto |T - T_c|^\nu$ avec $\nu = 1/2$ d'après le résultat de champ moyen (II.13), alors qu'en réalité, pour le système d'Ising par exemple, $\nu = 1$ pour $d = 2$ et $\nu = 0.630(2)$ pour $d = 3$. Pour résoudre (III.16) on fait une transformée de Fourier. Comme le système est homogène on peut écrire

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}') = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \hat{G}(\vec{q}) \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\} . \quad (\text{III.17})$$

On a clairement (en reportant dans (III.16)) :

$$\hat{G}(\vec{q}) = \frac{k_B T}{2g} (q^2 + \xi^{-2})^{-1} . \quad (\text{III.18})$$

En utilisant l'astuce qui consiste à écrire $D^{-1} = \int_0^\infty du \exp(-uD)$ (et qui est valable pour tout $D > 0$) on obtient

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \int_0^\infty du \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - u(q^2 + \xi^{-2})\} , \quad (\text{III.19})$$

où l'intégration $d^d q$ peut maintenant être évaluée comme un produit de d intégrales indépendantes [Si on note q_n et R_n les composantes cartésiennes de \vec{q} et \vec{R} on a, pour $n \in \{1, \dots, d\}$, $\int_{\mathbb{R}} dq_n \exp\{iq_n R_n - uq_n^2\} = \sqrt{\frac{\pi}{u}} \exp(-R_n^2/4u)$]. On obtient

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \frac{1}{\xi^{d-2}} \int_0^\infty \frac{dt}{(4\pi t)^{d/2}} \exp\{-t - \frac{X^2}{4t}\} , \quad \text{avec} \quad X = \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi} . \quad (\text{III.20})$$

L'intégrale apparaissant dans (III.20) peut être évaluée par la méthode du col présentée au chapitre , section ???. On écrit (III.20) sous la forme

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = (k_B T / 2g) \xi^{2-d} / (4\pi)^{d/2} g(X) , \quad (\text{III.21})$$

où

$$g(X) = \int_0^\infty dt \exp[-f(t)] \quad \text{avec} \quad f(t) = t + \frac{X^2}{4t} + \frac{d}{2} \ln(t) . \quad (\text{III.22})$$

L'expression (III.22) est bien adaptée à une évaluation de $g(X)$ par la méthode du col présentée section ???. Selon cette méthode, le comportement de $g(X)$ est gouverné par le comportement de $f(t)$ au voisinage de son minimum : f' s'annule en $t_c = \frac{1}{2}[-\frac{d}{2} + \sqrt{(d/2)^2 + X^2}]$ et $f''(t) = X^2/(2t^3) - d/(2t^2)$.

Il faut distinguer 2 cas :

- Lorsque $X \gg 1$: $t_c \simeq X/2$, $f(t_c) \simeq X + \frac{d}{2} \ln(X/2)$ et $f''(t_c) \simeq 4/X$. La méthode du col conduit à la formule approchée

$$g(X) \simeq X^{(1-d)/2} \exp(-X) \sqrt{\pi/2} \quad \text{lorsque} \quad X \gg 1 . \quad (\text{III.23})$$

Le comportement associé de $G(R = |\vec{r} - \vec{r}'|)$ dans la région $R \gg \xi$ est illustré sur la figure 12.

- Lorsque $X \ll 1$: $t_c \simeq X^2/(2d)$ et $f''(t_c) \simeq 2d^3/X^4$. Ici la méthode du col n'est pas applicable car à la borne inférieure d'intégration ($t = 0$) ne peut pas être remplacée par $-\infty$ car l'argument de l'exponentielle dans (III.22) en ce point n'est pas grand et négatif (on n'a pas $(t_c)^2 f''(t_c) \gg 1$) et on ne peut donc pas approcher G par une intégrale gaussienne sur tout \mathbb{R} .

Par contre il reste vrai que le maximum de l'intégrand est atteint pour $t_c \simeq X^2/(2d)$, et donc dans la région du maximum le terme en t dans l'expression (III.22) de $f(t)$ est négligeable devant le terme $X^2/(4t)$. On peut donc écrire $g(X) \simeq \int_0^\infty t^{-d/2} \exp\{-X^2/(4t)\} dt$. Un changement de variable simple montre alors que

$$g(X) \simeq \Gamma\left(\frac{d}{2} - 1\right) / X^{d-2} \quad \text{lorsque} \quad X \ll 1 , \quad (\text{III.24})$$

où la fonction Γ est définie par la formule (??). Ce résultat n'est valable que lorsque $d > 2$. Les cas $d = 1$ et 2 doivent être traités séparément (le cas $d = 1$ est traité explicitement à la section 3.1, le cas $d = 2$ correspond à une divergence logarithmique de g à l'origine).

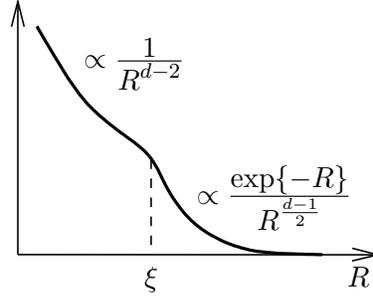
L'allure de $G(R = |\vec{r} - \vec{r}'|)$ est représentée sur la figure 12. Les corrélations décroissent en loi de puissance lorsque $R \ll \xi$ et exponentiellement lorsque $R \gg \xi$.

Au voisinage de la température critique la longueur de corrélation diverge [$\xi \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow T_c$, cf. éq. (II.13)] et les corrélations du paramètre d'ordre décroissent alors en loi de puissance, sans échelle caractéristique : la figure représentant le comportement de $\phi(\vec{r})$ dans tout l'espace est invariante d'échelle.

3 Critique du champ moyen : le critère de Ginzburg

On parle aussi de critère de Levanyuk-Ginzburg. Les fluctuations sont mesurées par la fonction de corrélation G définie en (III.8). On peut écrire $G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r}') \rangle$, où $\eta(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \langle \phi(\vec{r}) \rangle$.

FIGURE 12 – Allure de $G(R = |\vec{r} - \vec{r}'|)$ en dimension $d > 2$. En dimension $d = 1$, G est une exponentielle décroissante comme on l'a vu au chapitre 2.4, où l'on a déterminé l'allure de $\chi(x)$ [équation (II.16)].



On mesure l'ampleur des fluctuations en se plaçant à $T < T_c$ et en évaluant l'intégrale de $\langle \eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') \rangle$ sur un domaine Ω (de volume V) et en comparant à l'intégrale sur le même domaine de $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$, élevée au carré³. On définit donc la quantité

$$E_G = \frac{\int_{\Omega^2} d^d r d^d r' \langle \eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') \rangle}{\left| \int_{\Omega} d^d r \langle \phi(\vec{r}) \rangle \right|^2} = \frac{\int_{\Omega^2} d^d r d^d r' G(\vec{r}, \vec{r}')}{V^2 |\phi_c|^2} = \frac{\int_{\Omega} d^d r G(\vec{r}, \vec{0})}{V |\phi_c|^2}. \quad (\text{III.25})$$

Dans les deux membres de gauche de (III.25) on a évalué E_G dans le cadre de l'approximation de champ moyen (avec $\langle \phi \rangle = \phi_c$).

Que prendre pour Ω ? On ne peut pas prendre tout l'espace car alors E_G serait nul : dans ce cas le dénominateur diverge alors que le numérateur reste fini car l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^d} d^d r G(\vec{r}, \vec{0})$ est finie (cf. exercice ??). Il est naturel de prendre un volume d'extension ξ de sorte que $V \simeq \xi^d$. Dans ce cas le numérateur du terme de droite de (III.25) peut être évalué simplement (cf. exercice ??) et on obtient

$$E_G \simeq \frac{k_B T}{2g} \frac{\xi^{2-d}}{\phi_c^2} \simeq \frac{k_B T_c}{2g} \frac{\xi^{2-d}}{\phi_c^2} \propto \frac{1}{(T_c - T)^{2-d/2}}. \quad (\text{III.26})$$

Donc pour $d < d_c = 4$ les fluctuations divergent au voisinage de la température critique et le champ moyen n'est pas strictement valide. Par contre pour $d > d_c$ les fluctuations s'annulent au point critique et la transition de phase est bien décrite par l'approximation de champ moyen. On appelle d_c la dimension critique supérieure.

Exercice Montrer que

$$\int_{|\vec{r}| \leq \xi} d^d r G(\vec{r}, \vec{0}) \simeq k_B T \frac{\xi^2}{2g}. \quad (\text{III.27})$$

Solution : Une première méthode consiste à arguer que G décroît rapidement lorsque $|\vec{r}| > \xi$ (cf. figure 12) et qu'on peut donc approcher l'intégrale sur le domaine $|\vec{r}| \leq \xi$ par l'intégrale sur tout \mathbb{R}^d . Il vient alors

$$\int_{|\vec{r}| \leq \xi} d^d r G(\vec{r}, \vec{0}) \simeq \int_{\mathbb{R}^d} d^d r G(\vec{r}, \vec{0}) = \hat{G}(\vec{0}), \quad (\text{III.28})$$

où \hat{G} est la transformée de Fourier de G , définie par la formule (III.17). La relation (III.18) conduit alors directement à (III.27).

3. Pourquoi n'utilise-t-on pas plutôt l'intégrale de $\langle \phi(\vec{r}) \rangle^2$ sur Ω ?

On peut obtenir un résultat équivalent en évaluant le terme de droite de (III.27) en utilisant l'approximation de G valable lorsque $|\vec{r}| \ll \xi$ [équations (III.21) et (III.24)]. Il vient alors

$$\int_{|\vec{r}| \leq \xi} d^d r G(\vec{r}, \vec{0}) = \int d^d \Omega \int_0^\xi r^{d-1} dr G(\vec{r}, \vec{0}) \simeq k_B T \frac{\xi^2}{2g} \frac{\Gamma(\frac{d}{2} - 1)}{(4\pi)^{d/2}} S_d \int_0^1 X dX ,$$

où S_d est l'intégrale angulaire de \mathbb{R}^d (cf. Section ??). En utilisant la formule (??) on obtient

$$\int_{|\vec{r}| \leq \xi} d^d r G(\vec{r}, \vec{0}) \simeq k_B T \frac{\xi^2}{2g} \frac{1}{2^{d-1}(d-2)} , \quad (\text{III.29})$$

ce qui corrobore à nouveau le résultat (III.27).

On peut être plus précis que l'analyse qualitative (III.26) : on définit la température réduite $t = (T - T_c)/T_c$ et alors $E_G = (t_G/t)^{2-d/2}$ avec

$$t_G^{2-d/2} = \left(\frac{2aT_c}{g} \right)^{d/2} \times \frac{2d}{a^2 T_c} \times \frac{k_B}{4} = \frac{1}{\xi_0^d} \times \frac{1}{\Delta C_V} \times \frac{k_B}{4} , \quad (\text{III.30})$$

où ξ_0 est la longueur de corrélation à $T = 0$ [cf. (II.12)] et $\Delta C_V = a^2 T_c / (2d)$ est la discontinuité de la capacité thermique volumique à T_c [cf. (I.18)]. $\Delta C_V \times \xi_0^d$ est grossièrement de l'ordre de la capacité thermique d'une région de taille ξ_0 qui vaut, selon la loi de Dulong-Petit, $k_B N_\ell(\xi_0)$ où $N_\ell(\xi_0)$ est le nombre de degrés de libertés dans une boîte de taille ξ_0 (c'est de l'ordre du nombre de particules dans cette boîte). On a finalement

$$E_G = \left(\frac{t_G}{t} \right)^{2-d/2} \quad \text{avec} \quad t_G \sim [N_\ell(\xi_0)]^{2/(d-4)} . \quad (\text{III.31})$$

Même lorsque $d < 4$, ce n'est que lorsque $|t| \ll t_G$ que les fluctuations rendent le champ moyen invalide. Donc, en dessous de la dimension critique supérieure, lorsqu'on est assez loin du point critique ($|t| \gg t_G$) les contributions des fluctuations n'altèrent pas de manière significative l'approche de champ moyen qui reste correcte.

Exercice Déterminer la dimension critique supérieure pour une théorie de champ moyen caractérisée par les exposants critiques β et ν .

Solution : On part de (III.26) qui montre que $E_G \propto \xi^{2-d}/\phi_c^2 \propto t^{\nu(d-2)-2\beta}$. Le paramètre de Ginzburg ne divergera donc pas au point critique si $d > d_c = 2(1 + \beta/\nu)$.

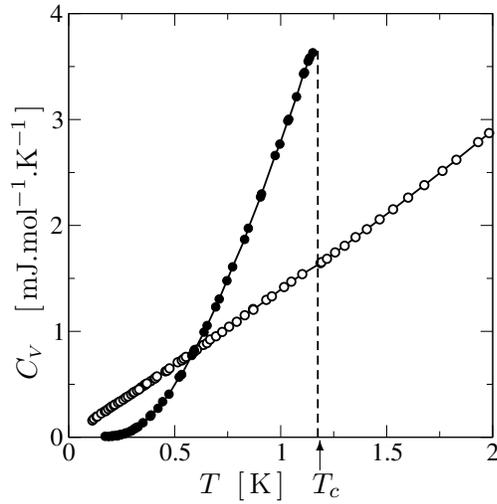
4 Quelques comparaisons

On peut tester expérimentalement la validité de l'approximation de champ moyen en étudiant le comportement de la capacité thermique au voisinage de la transition. La théorie de Landau prévoit une simple discontinuité de C_V au point critique [cf. formule (I.18) et figure 4] alors que le comportement singulier du paramètre de Ginzburg en T_c laisse penser que C_V devrait diverger en ce point.

4.1 Supraconducteurs

Dans un supraconducteur, la longueur de corrélation est très grande : $\xi_0 \sim 10^3 \text{ \AA}$, alors que l'espacement atomique typique est d'environ 2 \AA , et que la neutralité électrique impose que les électrons aient la même densité de les atomes⁴ donc également un espacement typique de l'ordre de 2 \AA . On obtient donc $N_\ell(\xi_0) \sim (10^3/2)^3 \sim 10^8$ et en dimension $d = 3$, $t_G \sim 10^{-16}$ d'après (III.31). Il est bien-sûr impossible de s'approcher (ou même de définir la valeur) du point critique avec une telle précision, et on trouve donc un bon accord avec la théorie de champ moyen pour toutes les gammes de température. La figure 13 reporte les données pour l'aluminium (supra de type I) avec ou sans champ

FIGURE 13 – Capacité thermique de l'aluminium ($T_c = 1.175 \text{ K}$. Figure tirée N.E. Phillips, Phys. Rev. **114**, 676 (1959). Les points blancs sont les données expérimentales pour la phase normale, les point noirs pour la phase supraconductrice. Des données similaires pour le niobium ont été obtenues par A. Brown, M. W. Zemansky, et H. A. Boorse, Phys. Rev. **92**, 52 (1953).



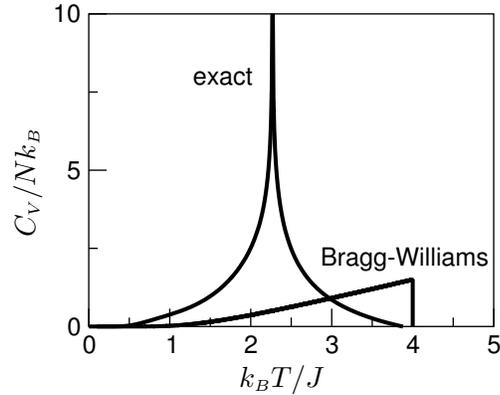
magnétique extérieur. En présence d'un champ magnétique supérieur à $H_c(T = 0)$ le matériau reste normal (cf. section ??), c'est ce qui est observé sur la figure (points blancs, obtenus pour un champ extérieur de 300 Gauss). Sans champ magnétique l'aluminium devient supraconducteur en dessous de T_c . À la transition la capacité thermique montre une discontinuité comme on s'y attend sur la base de l'approche de champ moyen : la faiblesse de t_G empêche de pouvoir observer la divergence au voisinage de T_c .

4.2 Système d'Ising

Pour le système d'Ising bidimensionnel sur un réseau carré [hamiltonien (I.2) avec $h \equiv 0$], on peut directement comparer la théorie de champ moyen (cf. sections 1.1 et 1.2) avec la solution exacte due à Onsager [Phys. Rev. **65** 117 (1944)]. Un premier désaccord apparaît dans la valeur de la température critique ($k_B T_c = 4J$ selon la théorie de Bragg-Williams alors qu'en réalité $k_B T_c/J = 2/\ln(1 + \sqrt{2}) \simeq 2,27$). Mais le vrai test de la validité du champ moyen réside dans le comportement des grandeurs thermodynamiques au voisinage de la transition. La chaleur spécifique au voisinage de T_c a une divergence logarithmique de la forme $C_V/Nk_B \simeq -\frac{2}{\pi}(2J/k_B T_c)^2 \ln|1 - T/T_c|$ alors que le champ moyen prévoit juste une discontinuité en T_c .

4. Ce n'est exactement vrai que si chaque atome fournit un électron libre, s'il est fourni plusieurs, il y a un terme multiplicatif dans la densité (de l'ordre de 2 ou 3 typiquement) qui a peu d'influence sur l'espacement moyen.

FIGURE 14 – Comparaison de la valeur exacte de la capacité thermique du système d’Ising bidimensionnel sur un réseau carré avec la prédiction de l’approche de champ moyen.

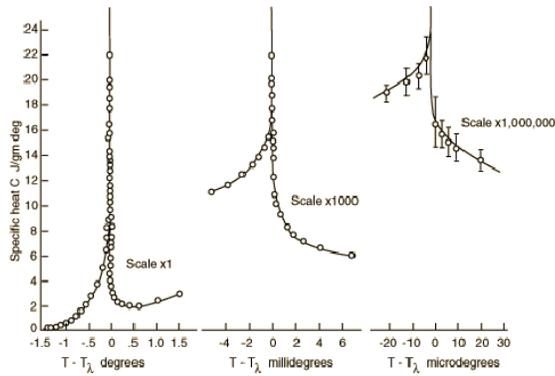


4.3 Hélium liquide

L’ ^4He à basse température subit une transition de phase (et devient superfluide, cf. section ??) en dessous d’une température T_λ ainsi dénommée à cause du comportement de la chaleur spécifique qui, tracée en fonction de la température, a grossièrement la forme de la lettre λ au voisinage de la transition, cf. figure 15.

La figure 15 montre que le comportement de la capacité thermique au voisinage de la transition (à $T_\lambda = 2.17$ K) n’est pas celui attendu par la théorie de champ moyen, et semble auto-similaire (nous reviendrons sur ce point dans le chapitre ??). On s’est longtemps demandé si la singularité à T_λ était logarithmique, comme celle du système d’Ising (figure 14). Des expériences très précises [les plus récentes ont été menées dans la navette spatiale, cf. J. A. Lipa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 944 (1996)] ont montré que $C_V \propto |T - T_\lambda|^{-\alpha}$ avec $\alpha = -0.01285 \pm 0.00038$.

FIGURE 15 – Capacité thermique de l’hélium ^4He en fonction de la température au voisinage de T_λ . Données de Buckin-gam et Fairbank publiées dans [*Prog. Low Temp. Phys.* III, p.80 (1961)].



Chapitre III : Invariance d'échelle – Universalité

1 Comportement au voisinage du point critique

Selon la théorie de champ moyen de Landau, de nombreuses quantités thermodynamiques ont, au voisinage du point critique, un comportement en loi de puissance caractérisé par une série d'exposants que l'on appelle les exposants critiques. La définition des exposants critiques et leur valeur en champ moyen (pour un paramètre d'ordre scalaire) sont rappelées sur la table 2.

Capacité calorifique ($h = 0$)	$C \propto t ^{-\alpha}$	$\alpha = 0$
Paramètre d'ordre ($h = 0, T \lesssim T_c$)	$\phi \propto t ^\beta$	$\beta = 1/2$
Susceptibilité ($h = 0$)	$\chi \propto t ^{-\gamma}$	$\gamma = 1$
Équation d'état ($T = T_c, h$ faible)	$\phi \propto \text{sgn}(h) \times h ^{1/\delta}$	$\delta = 3$
Fonction de corrélation ($h = 0, T = T_c$)	$G(r) \propto 1/r^{d-2+\eta}$	$\eta = 0$
Longueur de corrélation ($h = 0$)	$\xi \propto t ^{-\nu}$	$\nu = 1/2$

TABLE 2 – Définition des exposants critiques. $t = (T - T_c)/T_c$ est la température réduite. La colonne de droite donne la valeur de chaque exposant prédite par la théorie de champ moyen pour un système dont le paramètre d'ordre scalaire.

L'expérience montre qu'on a bien un comportement en loi de puissance au voisinage du point critique, mais que les valeurs des exposants critiques ne sont en général pas en accord avec les prédictions du champ moyen. C'est illustré sur la figure 16 qui représente la magnétisation d'une substance ferromagnétique (poudre de EuS) en dessous de la température de Curie. Les données permettent de déterminer la valeur de l'exposant β pour cette substance : $\beta = 1/3$ (alors que le champ moyen prédit $\beta = 1/2$).

La figure 17 donne un autre exemple de loi d'échelle : elle représente la capacité thermique de l'éthane près de son point critique. Les données sont consistantes avec la valeur $\alpha = 0.14$ de l'exposant critique, pour l'éthane au point critique de la transition liquide/gaz ($\alpha = 0.14$). Le champ moyen prédit une discontinuité de la capacité thermique (cf. formule (I.18) et figure 4), ce que l'on représente dans la table 2 par un exposant $\alpha = 0$. La figure 17 illustre une caractéristique générale du comportement au voisinage du point critique : alors que l'exposant de la loi est le même au-dessus et au-dessous de la température critique, les facteurs multiplicatifs sont différents

et les données expérimentales tombent sur deux courbes différentes suivant si la température est plus grande ou plus petite que T_c . Ce type de comportement ne doit pas nous étonner, car il est également obtenu en théorie de champ moyen, cf. par exemple l'expression (I.22) de la susceptibilité, ou l'expression (II.14) de la longueur de corrélation.

FIGURE 16 – Magnétisation d'une poudre de EuS élevée au cube en fonction de la température. Les points reliés par une droite en trait plein correspondent aux données expérimentales. La droite en tirets correspond au fit par la loi empirique $M(T)/M(0) = D(1 - T/T_c)^{1/3}$. On remarque que cette description perd de sa validité lorsqu'on s'éloigne de la température critique ($T_c = 16.5$ K). D'après P. Heller et G. Benedek, Phys. Rev. Lett. **14**, 71 (1965).

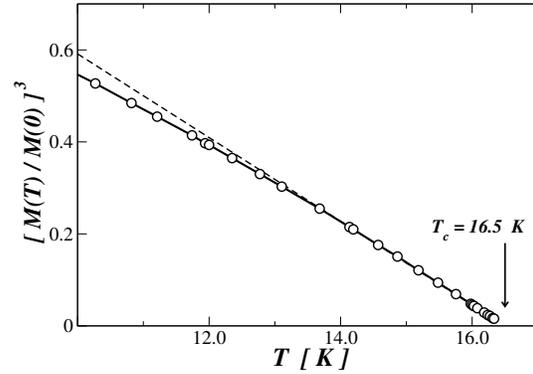
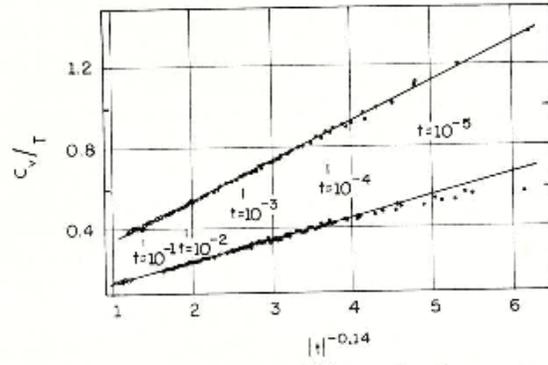


FIGURE 17 – Capacité thermique de l'éthane au voisinage du point critique. Les données expérimentales sont comparées aux lois empiriques $C_V/T = A_{\pm}t^{-\alpha} + B_{\pm}$, où $t = T/T_c - 1$. L'exposant α et les constantes A_{\pm} et B_{\pm} sont des paramètres ajustables. Les constantes affublées d'un indice positif (resp. négatif) correspondent au fit au dessus (resp. au dessous) de la température critique. Les données sont consistantes avec $\alpha = 0.14$. Courbe tirée du cours de Voronel dans *Phase transition and Critical Phenomena*, vol. 5b, p344 (1976)



2 Invariance d'échelle

Le comportement en loi de puissance de certaines quantités au voisinage du point critique correspond à une invariance d'échelle : les courbes zoomées ont la même allure que les originaux. Ce comportement est illustré par exemple par la figure "helium". Nous allons dans un premier temps démontrer que toute courbe invariante d'échelle suit une loi de puissance, puis, en faisant une hypothèse d'homogénéité due à Widom, obtenir des relations non triviale entre les exposants critiques.

2.1 Lois de puissance

Les lois de puissance ont ceci de particulier qu'elles sont invariantes d'échelle : ainsi, par un changement d'échelle les graphes de $y = x^a$ pour $x \in [0, 1]$ et $x \in [0, \lambda]$ se superposent exactement,

alors que rien de tel n'arrive pour $y = \exp(x) - 1$ par exemple.

Cette propriété se démontre ; soit une fonction $f(x)$ telle que, pour tout $\lambda > 0$ on ait $f(\lambda x) = g(\lambda).f(x)$, $\forall x$. Alors f est une loi de puissance :

En prenant $x = 1/\lambda$ on a $g(\lambda) = f(1)/f(1/\lambda)$. En dérivant la propriété initiale par rapport à x on a également $\lambda f'(\lambda x) = g(\lambda)f'(x) = f(1)f'(x)/f(1/\lambda)$; soit –en prenant $\lambda = 1/x$ – $f'(1)/x = f(1)f'(x)/f(x)$. Il en découle immédiatement que f est une loi de puissance d'exposant $a = f'(1)/f(1)$ ($f \propto |x|^a$).

Ainsi, dans l'exemple précédent la fonction f se comporte comme $|x|^a$. Dans la suite il sera plus commode d'adopter une définition équivalente d'un tel comportement : une fonction invariante d'échelle caractérisée par un exposant a est une fonction homogène qui vérifie pour $\lambda > 0$ et $x \in \mathbb{R}$:

$$f(\lambda^{1/a}x) = \lambda f(x) . \quad (\text{III.1})$$

Alors en prenant $\lambda = 1/|x|^a$ on a $f(x/|x|) = \frac{1}{|x|^a}f(x)$ soit

$$f(x) = f(\pm 1)|x|^a . \quad (\text{III.2})$$

C'est la forme la plus générale d'une fonction homogène de degré a . Le terme ± 1 dans l'expression (III.2) correspond au signe de x . Ainsi, une fonction homogène aura le même exposant pour tout $x \in \mathbb{R}$, mais le préfacteur peut avoir une forme différente pour $x > 0$ et $x < 0$. C'est typiquement ce qui se passe au voisinage du point critique : de nombreuses quantités se comportent comme des lois de puissance en fonction de la quantité $t = (T - T_c)/T_c$, mais les préfacteurs sont différents pour $t > 0$ et $t < 0$ (cf. Figure 17).

La généralisation de (III.1) au cas des fonctions de deux variables $f(x, y)$ s'écrit : pour tout $\lambda > 0$,

$$f(\lambda^{1/a}x, \lambda^{1/b}y) = \lambda f(x, y) . \quad (\text{III.3})$$

On parle de fonction homogène généralisée. En prenant $\lambda = 1/|x|^a$ on a $f(\pm 1, y/|x|^{a/b}) = |x|^{-a}f(x, y)$, ce qui se met sous la forme

$$f(x, y) = |x|^a g_{\pm} \left(\frac{y}{|x|^{a/b}} \right) \quad \text{avec} \quad g_{\pm}(Y) = f(\pm 1, Y) . \quad (\text{III.4})$$

Ici encore le facteur \pm se rapporte au signe de x .

2.2 Relations entre les exposants critiques

Dans tout ce qui suit on note $t = T - T_c/T_c$ la température réduite. On écrit la densité d'énergie libre $f(t, h)$ sous la forme $f^{(r)}(t, h) + f^{(s)}(t, h)$, où $f^{(s)}$ est la partie singulière au voisinage de T_c ($t = 0$) et $f^{(r)}$ la partie régulière. On fait l'hypothèse que $f^{(s)}$ est une fonction homogène de $t = T - T_c/T_c$ et h :

$$\frac{1}{\lambda} f^{(s)}(\lambda^{1/a}t, \lambda^{1/b}h) = f^{(s)}(t, h) . \quad (\text{III.5})$$

Les exposants a et b sont *a priori* inconnus ; dans la suite nous allons les relier aux exposants critiques présentés dans la table 2. Il est à noter qu'en faisant l'hypothèse d'homogénéité (III.5) on ne suppose pas que l'énergie libre est analytique au point critique, mais seulement qu'elle est analytique par

morceaux, au-dessus et en-dessous de la température critique ; comme l'est, dans le cas à une seule variable la fonction f de (III.1) et (III.2).

Dans ce qui suit on notera $f_{i,j}^{(s)}$ la dérivée partielle $i^{\text{ème}}$ par rapport à la première variable (t) et $j^{\text{ème}}$ par rapport à la seconde variable (h).

2.2.1 Comportement de la capacité thermique

Ce qui nous intéresse ici ce n'est pas de préciser le comportement exact (avec tous les préfacteurs) des quantités que l'on étudie, mais plutôt de déterminer la loi de puissance qui gouverne le comportement de la partie singulière de ces quantités. Ainsi pour la capacité thermique on écrit $C(t, h) = -T(\partial^2 F / \partial T^2) \sim -\partial^2 f^{(s)} / \partial t^2 = -f_{2,0}^{(s)}$. Donc d'après (III.5) $C(t, h) \sim \lambda^{\frac{2}{a}-1} f_{2,0}^{(s)}(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h)$. À $h = 0$, en prenant $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $C(t, 0) \sim |t|^{a-2} f_{2,0}^{(s)}(\frac{t}{|t|}, 0)$. En comparant au comportement spécifié dans la table 2 on obtient donc : $\alpha = 2 - a$.

2.2.2 Comportement du paramètre d'ordre

On a également

$$\phi(t, h) = -\partial f / \partial h \sim \lambda^{\frac{1}{b}-1} f_{0,1}^{(s)}\left(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h\right) . \quad (\text{III.6})$$

À $h = 0$, en prenant encore $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $\phi(t, 0) = |t|^{a(1-\frac{1}{b})} f_{0,1}^{(s)}(\pm 1, 0)$. Il faut donc que $f_{0,1}^{(s)}(1, 0) = 0$, et pour $t < 0$ on retrouve l'exposant critique correspondant : $\beta = a(1 - 1/b)$.

Si on considère toujours ϕ , mais en se plaçant cette fois-ci sur l'isotherme critique : on prend $t = 0$ et $\lambda = |h|^{-b}$ alors $\phi(0, h) = |h|^{b-1} f_{0,1}^{(s)}(0, \pm 1)$. Il faut donc que $f_{0,1}^{(s)}(0, -1) = -f_{0,1}^{(s)}(0, 1)$, mais cela est naturel si on réfléchit un peu (ϕ est une fonction impaire de h). En ce qui concerne l'exposant critique : $b - 1 = 1/\delta$.

2.2.3 Comportement de la susceptibilité

On a également $\chi(t, h) = \partial \phi / \partial h \sim \lambda^{\frac{2}{b}-1} f_{0,2}^{(s)}(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h)$. En prenant $h = 0$ et $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $\chi(t, 0) \sim |t|^{a(1-\frac{2}{b})} f_{0,2}^{(s)}(\pm 1, 0)$, ce qui implique $a(1 - 2/b) = -\gamma$.

2.2.4 Synthèse

Si l'hypothèse d'échelle est correcte, seulement deux exposants (a et b) déterminent tous les autres (α , β , γ et δ). On a donc des relations entre les exposants :

$$\begin{aligned} \beta\delta &= \beta + \gamma \quad (\text{identité de Widom}) , \\ \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \quad (\text{identité de Rushbrooke}) . \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Il y en a une autre qui n'est pas indépendante des précédentes, l'identité de Griffith : $\alpha + \beta + \beta\delta = 2$. Bien-sûr les exposants de champ moyen vérifient ces relations. Ceux du modèle d'Ising à 2D également ($\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{8}$, $\gamma = \frac{7}{4}$, $\delta = 15$, $\eta = \frac{1}{4}$ et $\nu = 1$).

2.2.5 Comportement de la fonction de corrélation

Pour relier la valeur de l'exposant η qui gouverne le comportement de la fonction de corrélation aux autres exposants critiques, il ne suffit pas d'invoquer l'hypothèse d'homogénéité (III.5) puisque la connaissance de la densité d'énergie libre ne suffit pas à déterminer G . Le théorème de fluctuation-dissipation (III.10), combiné avec la relation (??) donne, dans un système homogène

$$\chi = k_B T \int d^d r G(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{III.8})$$

Le comportement de G spécifié dans la table 2 est valable juste à la température critique. Au voisinage de cette température on a $G \sim r^{d-2+\eta} f(r/\xi)$ où $f(0) \sim 1$ et $f(x) \sim \exp(-x)$ lorsque $x \gg 1$. Alors, en faisant un changement de variable $u = r/\xi$ dans (III.8) on obtient $\chi \sim \xi^{2-\eta}$, soit, en ce qui concerne les exposants critiques,

$$\gamma = \nu(2 - \eta). \quad (\text{III.9})$$

2.3 Données expérimentales

L'invariance d'échelle au voisinage du point critique, et les relations entre les exposants critiques qui en découlent, sont confirmés par des tests expérimentaux assez spectaculaires. Si l'on s'intéresse par exemple à l'équation d'état (III.6) : on prend $\lambda = |t|^{-a}$ alors cela donne $\phi(t, h) = |t|^{a(1-1/b)} f_{0,1}^{(s)}(t/|t|, h/|t|^{a/b})$. On peut écrire $a(1 - 1/b) = \beta$ et $a/b = \beta + \gamma = \beta\delta$ on a donc

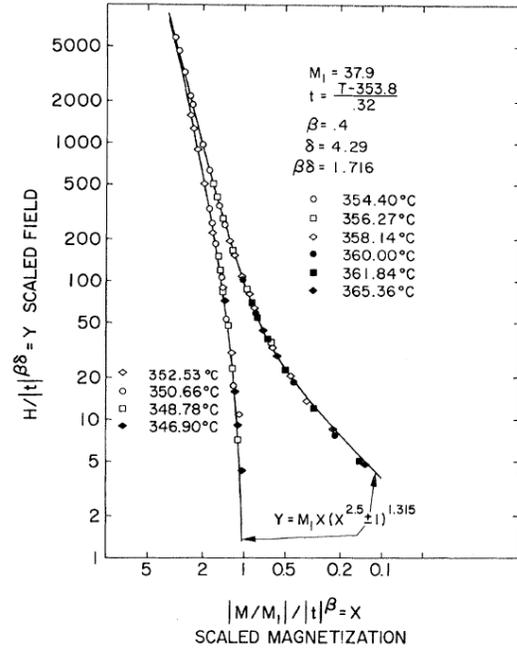
$$\phi(t, h) \sim |t|^\beta \times F_\pm \left(\frac{h}{|t|^{\beta\delta}} \right), \quad (\text{III.10})$$

où l'indice \pm de F fait référence à $\text{sgn}(t)$. La figure 18 montre l'équation d'état (III.10) pour la transition ferromagnétique dans le Nickel obtenue à partir des données de Weiss et Forrer (1926) réanalysées par Arrot et Noakes en 1967. Cette analyse fournit $\beta = 0.4$, $\delta = 4.29$ et $\gamma = 1.31$ ce qui permet de vérifier l'identité de Widom (III.7) ($\beta\delta = 1.716$ et $\beta + \gamma = 1.71$). On pourra également consulter dans la même veine les données de Ho et Lister sur la magnétisation de CrBr_3 [Phys. Rev. Lett. **22**, 603 (1969)], ou celles de Huang et Ho pour EuO [Phys. Rev. B **12**, 5255 (1975)].

L'expérience confirme donc l'invariance d'échelle au voisinage du point critique et les relations entre les exposants critiques qui en découle. On a également remarqué que les exposants étaient universels, c'est à dire que de nombreuses transitions étaient caractérisées par les mêmes exposants, et tombaient dans ce que l'on appelle la même "classe d'universalité". C'est illustré par les données présentées sur la table 3 qui donne la valeur des exposants critiques en dimension $d = 3$ pour des transitions avec paramètre d'ordre scalaire. Dans la table 3 la première colonne concerne la transition liquide/gaz du pour différentes substances ; la seconde la transition de mixtion-démixtion dans un mélange binaire de fluides ; la troisième la transition ferromagnétique dans CoF_2 ; et la dernière (seules données non expérimentales du tableau) la transition ferromagnétique dans le système d'Ising. On peut s'assurer que les relations entre les exposants critiques sont bien vérifiées (aux incertitudes expérimentales près), mais on distingue également une tendance à l'universalité : les exposants semblent ne dépendre que de la dimension de l'espace ($d = 3$ ici) et de celle du paramètre d'ordre ($n = 1$ ici)¹.

1. Pour être tout à fait précis, l'appartenance à une certaine classe d'universalité dépend également de la portée de l'interaction.

FIGURE 18 – Équation d'état pour le Nickel au voisinage de la température de Curie $T_c = 353.8$ K. La courbe la plus à gauche correspond aux données pour $T < T_c$. Celle la plus à droite aux données pour $T > T_c$. L'axe des abscisses représente l'aimantation [qui est notée ϕ dans (III.10)] en unités adimensionnelles et divisée par $|t|^\beta$. L'axe des ordonnées représente $h/|t|^{\beta\delta}$. Figure tirée de Arrot et Noakes, Phys. Rev. Lett. **19**, 786 (1967).



	mélange		matériau	
	liquide-gaz	binaire	ferromagnétique	Ising 3D
α	0.108±0.01	0.113±0.005	0.109	0.110±0.001
β	0.339±0.006	0.322±0.002	0.305	0.3265±0.0003
γ	1.20 ±0.02	1.239±0.002	1.22	1.2372±0.0005
δ		4.789 ±0.03	4.94	4.789±0.002
η	0.045 ±0.010	0.017±0.015		0.0364 ±0.005
ν		0.625±0.006		0.6301 ±±0.0004

TABLE 3 – Exposants critiques pour des transitions de phase dans l'espace à trois dimensions caractérisées par un paramètre d'ordre scalaire. Les données de la première colonne proviennent de M.A. Anisimov *et al.*, Sov. Phys. JETP **49**, 844 (1979). Celles de la seconde colonne ont été collectées dans l'ouvrage "The theory of critical phenomena" de J.J. Binney, N.J. Dowrick, A. J. Fisher et M.E.J. Newman. Celles de la troisième colonne correspondent aux données de R.A. Cowley et E.K. Carneiro, J. Phys. C **13**, 3281 (1980) et C.A. Ramos, A.R. King et V. Jaccarino, Phys. Rev. B **40**, 7124 (1989) pour CoF₂. Celles de la dernière colonne proviennent de A. Pelisseto et E. Vicari, Phys. Rep. **368**, 549 (2002) et H. Kleinert, Phys. Rev. D. **60**, 085001 (1999).

Chapitre IV : Percolation

1 Introduction

La transition de percolation est une transition de phase géométrique (il n’y a pas d’hamiltonien) qui permet d’illustrer sur un cas modèle simple les concepts que nous avons développés dans les chapitres précédents. Une version en est la suivante : on considère un réseau dans l’espace \mathbb{R}^d comprenant N sites, chaque site étant occupé avec une probabilité p . La figure 19 ci-dessous correspond à la percolation sur un réseau carré à deux dimensions dont on a représenté des configurations obtenues pour trois différentes valeurs de p .

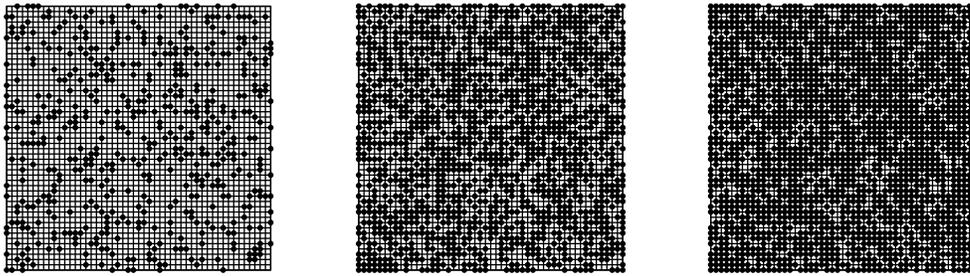


FIGURE 19 – Percolation de site sur un réseau carré 50×50 . Les sites occupés sont représentés par des points noirs. La figure de gauche correspond à $p = 0,2$, celle du centre à $p = 0,6$ (légèrement supérieure à la probabilité critique $p_c = 0,592746..$ de ce modèle) et celle de droite à $p = 0,8$.

On atteint le point de transition lorsque la probabilité p est assez élevée pour qu’il existe un “chemin percolant”, c’est à dire un chemin permettant de traverser le système en sautant d’un site occupé à un autre et en ne faisant que des sauts dont la taille est le pas du réseau. Lorsque $p = 0$ il n’y a pas de chemin percolant et lorsque $p = 1$ tous les chemins percolent. La valeur p_c de p à laquelle apparaît le premier chemin percolant est appelée la probabilité critique, ou “seuil de percolation”. À la limite thermodynamique p_c ne dépend que de la dimension de l’espace et du type de réseau considéré (carré, triangulaire, cubique, etc..). La configuration avec $p = 0,6$ au centre de la figure 19 est légèrement au dessus du seuil de percolation, et on peut effectivement dénombrer plusieurs chemins percolants.

Le concept de percolation peut être décliné sous de nombreuses variantes, nous considérerons dans ce chapitre deux modèles très courants : (i) la percolation de site dans laquelle chaque site est occupé avec une probabilité p , c’est celle qui vient de nous servir pour définir le concept de la transition de percolation ; (ii) la percolation de lien où tous les sites sont occupés et chaque lien est actif avec une probabilité p .

Un concept important de la théorie de la percolation est la notion d’amas : on définit un amas comme un ensemble de sites plus proches voisins occupés (pour la percolation de site) ou reliés par des liens actifs (pour la percolation de lien). Le paramètre d’ordre de la transition de percolation est alors

$$\mathcal{P}(p) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{nombre de sites de l’amas le plus gros}}{N = \text{nombre de sites du réseau}}. \quad (\text{IV.1})$$

\mathcal{P} est donc la fraction des sites qui appartiennent à l'amas le plus gros¹. Il est clair que $\mathcal{P} \in [0, 1]$, que \mathcal{P} est une fonction croissante de p , que $\mathcal{P} \rightarrow 0$ lorsque $p \rightarrow 0$, que $\mathcal{P} \rightarrow 1$ lorsque $p \rightarrow 1$ et que $\mathcal{P} = 0$ en dessous du seuil de percolation. L'allure typique de l'évolution du paramètre d'ordre en

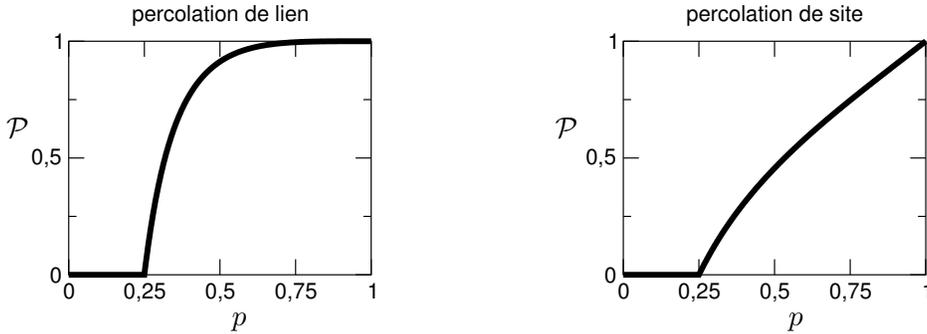


FIGURE 20 – Résultats de champ moyen pour le paramètre d'ordre \mathcal{P} en fonction de la probabilité p pour la percolation de lien et la percolation de site. Les figures ont été obtenues par une résolution numérique de l'équation auto-cohérente du type présenté en 2.1 pour la percolation de lien.

fonction de p est représentée sur la figure 20 qui correspond aux résultats de champ moyen dans un réseau de coordianance $z = 4$ (on verra section 2.1 comment on peut définir une méthode de champ moyen en l'absence de hamiltonien). Comme on peut s'y attendre $\mathcal{P} < p$ pour la percolation de site : c'est une conséquence immédiate de la définition (IV.1), puisque, pour la percolation de site, p est le rapport du nombre de sites occupé au nombre total de site. Noter que la figure est tracée dans le cadre d'un modèle approché (la théorie de champ moyen, cf. section 2.1) qui prévoit que la probabilité p_c de transition est la même en percolation de site et de lien et vaut $1/4$ pour le réseau carré. Ce n'est pas correct en général, et on peut montrer que $p_c^{\text{lien}} \leq p_c^{\text{site}}$.

Il semble donc que la transition de percolation a toutes les propriétés d'une transition de phase du second ordre, avec un paramètre d'ordre continu au point critique, et que la probabilité p (ou plutôt $-p$ ou encore mieux $1/p$) joue grosso-modo le rôle d'une température.

2 Évaluation du seuil de percolation p_c

2.1 Approximation du champ moyen

On raisonne sur la percolation de lien (la percolation de site est traitée en exercice, section ??). Soit \mathcal{P}_i la probabilité pour que le site i appartienne à l'amas percolant. On va calculer de manière approchée la probabilité $1 - \mathcal{P}_i$ pour que i ne soit pas relié à l'amas percolant. Pour que i ne soit pas relié à l'amas il faut qu'il ne le soit par aucun de ses z plus proches voisins (ppv). La probabilité d'être relié à l'amas par un voisin j est $p\mathcal{P}_j$. Donc la probabilité pour ne pas être relié à l'amas par j

1. Certains auteurs définissent le paramètre d'ordre comme la fraction \mathcal{P}_o des sites occupés qui appartiennent à l'amas le plus gros. Pour la percolation de lien cette définition est identique à (IV.1) puisque tous les sites sont occupés : $\mathcal{P}^{\text{lien}} = \mathcal{P}_o^{\text{lien}}$. Pour la percolation de site $\mathcal{P}^{\text{site}} = p\mathcal{P}_o^{\text{site}}$. Un des avantages de l'utilisation de \mathcal{P}_o est que les courbes $\mathcal{P}_o^{\text{lien}}(p)$ et $\mathcal{P}_o^{\text{site}}(p)$ ont des comportements très similaires. En particulier, l'approximation de champ moyen (sec. 2.1) ne sait pas distinguer entre $\mathcal{P}_o^{\text{lien}}$ et $\mathcal{P}_o^{\text{site}}$. On pourra le démontrer en exercice.

est $1 - p\mathcal{P}_j$. Si on considère que ces probabilités sont indépendantes les unes des autres (ce qui est une approximation) on a alors

$$1 - \mathcal{P}_i = \prod_{j \in \text{ppv}\{i\}} (1 - p\mathcal{P}_j) . \quad (\text{IV.2})$$

où $\text{ppv}\{i\}$ désigne l'ensemble des plus proches voisins de i . Par hypothèse d'homogénéité \mathcal{P}_i ne dépend pas du site considéré, et donc $\mathcal{P}_i = \mathcal{P}$ qui est le paramètre d'ordre (IV.1) de la transition. On arrive donc, dans le cadre de l'approximation de champ moyen à une équation auto-cohérente pour le paramètre d'ordre :

$$1 - \mathcal{P} = (1 - p\mathcal{P})^z . \quad (\text{IV.3})$$

Les résultats de la solution numérique de l'équation de champ moyen sont reportés sur la figure 20 pour la percolation de site et la percolation de lien.

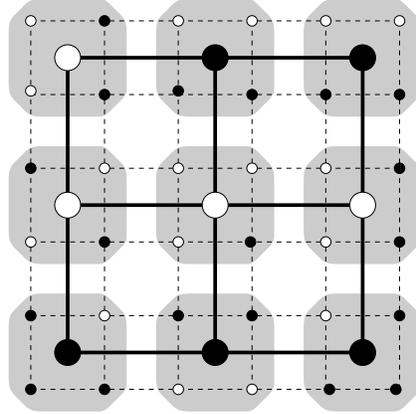
Une résolution graphique de l'équation auto-cohérente similaire à celle qui a été conduite section 1.1 pour le modèle d'Ising [dont le traitement en champ moyen conduit à l'équation auto-cohérente (??)] montre que l'équation (IV.3) n'admet pour \mathcal{P} de solution non nulle que si $p > 1/z$: c'est la valeur du seuil de percolation p_c prédite par la théorie de champ moyen pour la percolation de lien. Selon cette approximation, p_c ne dépend que de la coordinance z du réseau, ce qui est clairement incorrect : le réseau triangulaire à deux dimensions et le réseau cubique simple à trois dimensions ont la même coordinance $z = 6$ et leurs seuils de percolation de lien respectifs sont $p_c(\Delta, 2\text{D}) = 2 \sin(\pi/18) = 0.347296355\dots$ et $p_c(\text{cubique}, 3\text{D}) = 0.248812\dots$

2.2 La procédure de renormalisation

On peut déterminer de manière approchée le seuil de percolation en utilisant une version très simple de ce qu'il est convenu d'appeler la technique du groupe de renormalisation dans l'espace réel. Considérons l'exemple de la percolation de site sur un réseau carré à deux dimensions. On notera a le pas du réseau. Une configuration percole s'il existe un chemin formé de sites voisins passant du côté gauche au côté droit, ou de manière équivalente de haut en bas.

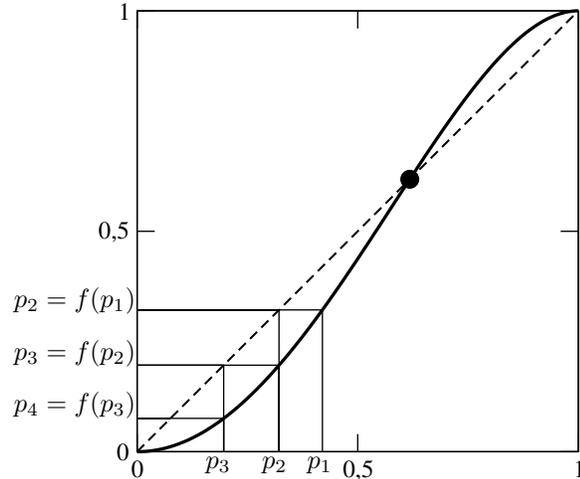
On utilise l'invariance d'échelle de la transition au point critique pour faire un changement d'échelle : on remplace 4 sites plus proches voisins les uns des autres et formant les sommets d'un carré par un "super-site" situé au centre du carré qui sera occupé si les 4 sites initiaux permettent à un chemin de percolation horizontal de continuer à se propager, disons, de la gauche vers la droite. Le réseau des super-sites est également un réseau carré, de pas $2a$. La procédure est illustrée sur la figure 21. Le réseau initial est dessiné en pointillés et le super-réseau en traits pleins. Si l'on considère par exemple le super-site situé en haut à gauche de la figure, il est considéré comme non occupé parce que les 4 sites initiaux qu'il regroupe n'autorisent pas une propagation de gauche à droite. Son super-voisin de droite regroupe comme lui 2 sites occupés et 2 sites vides, mais il est, lui, considéré comme étant occupé puisqu'il regroupe 4 sites autorisant la propagation de gauche à droite. La procédure de renormalisation n'est donc pas exacte, cela se voit également si l'on fait les constatations suivantes : sur la figure 21 le super-réseau percole de droite à gauche, alors que ce n'est pas le cas pour le réseau initial. On peut également remarquer que le réseau initial ne percole pas de haut en bas, mais qu'il suffirait que son site en haut à droite soit occupé pour que cette percolation verticale apparaisse, alors que le super-réseau resterait inchangé (et ne percolerait toujours pas verticalement).

FIGURE 21 – Illustration de la procédure de renormalisation pour la percolation de site sur un réseau carré. Chaque super-site regroupe les 4 sites placés dans la région grisée autour de lui.



La probabilité p' d'occupation du super-réseau est une fonction de la probabilité p d'occupation du réseau initial : $p' = f(p)$. Un super-site est occupé si les 4 sites qu'il regroupe le sont (probabilité p^4), ou bien si 3 des 4 sites qu'il regroupe le sont (cela correspond à 4 configurations, de probabilité $p^3(1-p)$ chacune), ou bien si 2 des 4 sites qu'il regroupe le sont et permettent un chemin de percolation de gauche à droite (cela correspond à 2 configurations, de probabilité $p^2(1-p)^2$ chacune). On a donc $f(p) = p^4 + 4p^3(1-p) + 2p^2(1-p)^2 = p^2(2-p^2)$. En itérant la procédure on arrivera finalement à un seul et dernier site, et si ce site est occupé on considèrera que le réseau initial percolait. Dans l'exemple de la figure 21 deux nouvelles itérations de la procédure conduisent à la conclusion (erronée) que le réseau initial percolait. Bien-sûr la procédure serait meilleure si la renormalisation impliquait plus de 4 sites à chaque étape : à la limite elle est exacte si la renormalisation implique *tous* les sites en une seule fois.

FIGURE 22 – Construction graphique des probabilités $p_1, p_2 \dots$ de chaque étape de la procédure de renormalisation décrite dans le texte. La probabilité initiale est $p_1 = 0.42$. La courbe en trait épais est l'application $f(p)$. La droite en trait pointillés est la bissectrice. Les droites horizontales et verticales en trait fin illustrent la construction graphique de la procédure itérative : partant de p_1 repéré sur l'axe des abscisses on construit $p_2 = f(p_1)$ sur l'axe des ordonnées que l'on reporte sur l'axe des abscisses grâce à la bissectrice. Puis on répète l'opération. Le point noir repère le point fixe instable de l'application, de coordonnées $(p^*, f(p^*) = p^*)$.



L'application $f(p)$ a trois points fixes : $p = 0, 1$ et $p^* = (-1 + \sqrt{5})/2$ (cf. figure 22). Si $p > p^*$ alors $f(p) > p$ et la procédure itérative qui vient d'être décrite génère une suite avec $p_1 = p$ et $p_{n+1} = f(p_n)$ qui converge vers le point fixe stable 1. Dans ce cas on considère à la fin de la procédure de renormalisation que la configuration initiale percolait. Si au contraire $p < p^*$, la suite

$p_{n+1} = f(p_n)$ converge vers 0 – qui est l’autre point fixe stable – et on en déduit que le réseau initial ne percolait pas. Il en découle que cette méthode prévoit que le seuil de percolation de site sur un réseau triangulaire vaut $p_c = p^* = 0.6180\dots$, à comparer avec la valeur numérique “exacte” $p_c = 0.5927$ obtenue par des simulations sur les réseaux gigantesques. La procédure est illustrée sur la figure 22 où l’on part d’un réseau avec une probabilité d’occupation $p_1 = p < p^*$. La construction graphique illustre la convergence de la suite des p_n vers 0. On pourra s’étonner que ce soit le point fixe instable qui fixe ici le comportement du système ; mais il est finalement assez naturel que la frontière entre les deux comportements typiques (percolant ou non percolant) corresponde à un point instable.

3 Thermodynamique et exposants critiques

La valeur du seuil de percolation étudiée en 2 est loin d’être la seule caractéristique intéressante de la transition de percolation, de même que la connaissance de valeur de la température critique d’une transition de second ordre n’est pas une fin en soi. Le comportement des grandeurs thermodynamiques à la transition est également très important. Notre expérience des transitions de deuxième ordre nous a montré que ce comportement est d’autant plus intéressant qu’il est universel (cf. chapitre ??), ce qui se vérifie encore ici : nous allons voir que l’étude de la distribution en taille des amas permet de caractériser la transition de percolation par des exposants critiques similaires à ceux qui nous avons étudié dans les chapitres précédents. Alors que la valeur des seuils de percolation dépend de la géométrie du réseau, les exposants critiques n’en dépendent pas et sont universels.

3.1 Distribution en taille des amas

Soit $\mathcal{N}(s)$ le nombre d’amas comprenant s sites. On parlera par abus de langage d’amas de “taille s ”. Pour la percolation de site on a $\sum_{s=1}^N s \mathcal{N}(s) = pN$. Pour la percolation de lien, comme tous les sites sont occupés on a $\sum_{s=1}^N s \mathcal{N}(s) = N$. Dans cette somme, on singularise l’éventuel amas percolant² (de taille \mathcal{PN}) et on écrit

$$\sum_s^* s \mathcal{N}(s) + \mathcal{PN} = \begin{cases} pN & \text{pour la percolation de site,} \\ N & \text{pour la percolation de lien.} \end{cases} \quad (\text{IV.4})$$

où la notation \sum_s^* signifie que la somme est restreinte aux amas non percolants (ou de “taille finie”). Remarque : de nombreux auteurs utilisent la $n(s) = \mathcal{N}(s)/N$; $n(s)$ est une quantité intensive à la limite thermodynamique.

• Pour la percolation de site et la percolation de lien, la taille moyenne des amas de taille finie est définie par la quantité

$$S = \frac{\sum_s^* s^2 \mathcal{N}(s)}{\sum_s^* s \mathcal{N}(s)}. \quad (\text{IV.5})$$

2. Les mathématiciens démontrent que l’amas percolant, s’il existe, est presque sûrement unique. Cela correspond à l’intuition physique : on imagine bien qu’une configuration où il existe plusieurs amas percolants disjoints a une probabilité nulle à la limite thermodynamique.

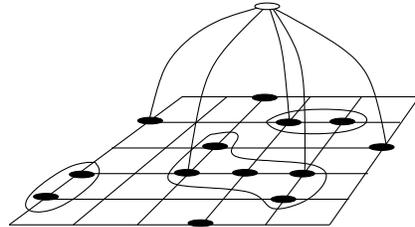
En effet, le nombre total de sites compris dans les amas de taille s est $s\mathcal{N}(s)$. Il y a donc $\sum_s^* s\mathcal{N}(s)$ sites dans les amas de taille finie. Donc la probabilité pour que l'amas auquel appartient un site donné soit de taille s est $\pi(s) = s\mathcal{N}(s)/\sum_s^* s\mathcal{N}(s)$. Et donc $S = \sum_s^* s\pi(s)$; c'est la formule (IV.5). On trouve numériquement que S diverge au voisinage de p_c . Ce résultat peut se démontrer en reliant S à la susceptibilité χ (définie par l'équation (IV.10)). On définit l'exposant critique associé : $S \propto |p - p_c|^{-\gamma}$ lorsque $p \rightarrow p_c$.

• Remarque : on pourrait jouer le jeu de définir la taille moyenne comme étant la quantité $\sum_s^* s\mathcal{N}(s)/\sum_s^* \mathcal{N}(s)$. Mais alors cela reviendrait à compter chaque amas avec un poids égal, indépendant de sa taille. Comme il y a $\mathcal{N}(s)$ amas de taille s on dirait alors que la probabilité d'avoir un amas de taille s est $\mathcal{N}(s)/\sum_s^* \mathcal{N}(s)$.

3.2 Énergie libre

On peut de manière assez formelle, mais utile en pratique, définir un pseudo-champ magnétique h et une énergie libre $F(p, h)$. Pour ce faire on ajoute un site fantôme qui est relié avec une probabilité $q = 1 - \exp\{-h\}$ ($h > 0$) à chacun des sites occupés³. h est grosso-modo équivalent à un champ magnétique parce que, comme dans le modèle d'Ising, si $h \neq 0$, le paramètre d'ordre sera non nul, même si $p \ll 1$. En effet : prenons l'exemple de la percolation de site. Si $p \ll 1$, en l'absence du fantôme, il n'y a pas d'amas percolant, seuls existent des amas isolés de taille 1. Si on rajoute un fantôme, on a immédiatement un amas macroscopique formé par la fraction (petite, mais finie) des sites occupés reliés au fantôme. La valeur associée de \mathcal{P} est déterminée dans l'exercice ??.

FIGURE 23 – Représentation schématique de l'adjonction d'un fantôme pour la percolation de site. Le site fantôme est représenté par un point blanc hors de l'espace physique. Les amas pré-existants au fantôme sont entourés. Grâce au fantôme l'amas le plus gros comprend 11 sites.



Démontrer que pour la percolation de site, en présence d'un fantôme, $\mathcal{P}(p \rightarrow 0) = pq$.

Solution : Lorsque $p \rightarrow 0$ il n'y a que des amas de taille 1. Le nombre de sites occupés reliés au fantôme est alors qpN , d'où le résultat. Pour la percolation de lien tous les sites étant occupés, le même raisonnement donne $\mathcal{P}(p \rightarrow 0) = q$.

Sur le schéma de la figure 23, l'amas le plus gros, qui comprenait initialement 5 sites, passe à 11 sites après l'adjonction du fantôme. On peut d'ailleurs évaluer précisément l'augmentation de taille de l'amas le plus gros, c'est à dire la variation du paramètre d'ordre causée par le fantôme : Si h passe de 0 à la valeur non nulle $\delta h \ll 1$, alors $\mathcal{P} \rightarrow \mathcal{P} + \delta\mathcal{P}$ par le mécanisme du lien avec le fantôme. Il est certain que l'amas percolant, s'il existe (c'est à dire si $p > p_c$) sera relié au fantôme,

3. Rappelons que pour la percolation de lien tous les sites sont occupés, alors que seule une fraction p des sites sont occupés pour la percolation de site.

et qu'également quelques autres amas y seront reliés si $h \neq 0$, augmentant ainsi la valeur de \mathcal{P} . Si $p < p_c$ il n'y a initialement pas d'amas percolant, mais lorsque h devient non nul, les amas de taille finie qui rejoignent le fantôme créent un amas macroscopique. Donc, que p soit plus élevée ou plus faible que p_c , c'est l'adjonction d'amas de taille finie via le fantôme qui fait varier le paramètre d'ordre lorsque h passe de 0 à δh . La probabilité pour qu'un amas de taille finie s rejoigne le fantôme lorsque h passe de 0 à δh est $1 - (1 - q)^s \simeq s \delta h$, et cet amas apportera s nouveaux sites à l'amas percolant. En sommant sur toutes les tailles d'amas cela donne

$$\delta \mathcal{P} = \frac{1}{N} \sum_s^* \mathcal{N}(s) \times s \delta h \times s ,$$

et donc

$$\left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{N} \sum_s^* s^2 \mathcal{N}(s) . \quad (\text{IV.6})$$

La quantité $\partial \mathcal{P} / \partial h$ que l'on vient de déterminer est une susceptibilité, du type de celle évaluée dans l'équation (I.21) par exemple. On voudrait pouvoir l'écrire comme la dérivée seconde d'une énergie libre par rapport à h , comme cela est fait en (I.21). On définit pour cela la quantité

$$F(p, h) = \sum_s^* \mathcal{N}(s) e^{-sh} . \quad (\text{IV.7})$$

F joue effectivement le rôle d'une énergie libre : la relation (IV.4) conduit immédiatement à

$$-\frac{1}{N} \left. \frac{\partial F}{\partial h} \right|_{h=0} + \mathcal{P} = \begin{cases} p & \text{pour la percolation de site ,} \\ 1 & \text{pour la percolation de lien .} \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

(à comparer à $\phi = -\partial f / \partial h$). La connaissance de F permet par exemple de calculer la taille moyenne des amas définie en (IV.5) :

$$S = - \frac{\partial^2 F / \partial h^2 \big|_{h=0}}{\partial F / \partial h \big|_{h=0}} . \quad (\text{IV.9})$$

Enfin, F permet effectivement dévaluer l'équivalent d'une susceptibilité, c'est la quantité χ définie par

$$\chi = \left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial h} \right|_{h=0} . \quad (\text{IV.10})$$

En effet, en comparant (IV.6) et (IV.8) on obtient immédiatement

$$\chi = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \right|_{h=0} . \quad (\text{IV.11})$$

On dénote donc par γ l'exposant associé à la divergence de χ au voisinage de p_c [cf. table (2)]. C'est bien-sûr le même que celui qui est associé à la divergence de S : cela se voit en comparant les expressions (IV.4), (IV.9) et (IV.6).

Nous avons précédemment défini un exposant β et un exposant γ . On peut également définir δ (en étudiant le comportement de \mathcal{P} en fonction de h à $p = p_c$). Une hypothèse de loi d'échelle comme celle qui a été présentée au chapitre ?? nous conduit à la relation de Widom (III.7). Elle est bien-sûr vérifiée en champ moyen ($\beta = 1$, $\gamma = 1$ et $\delta = 2$) et pour les résultats exacts en dimension 2 ($\beta = 5/36$, $\gamma = 43/18$ et $\delta = 91/5$).

Chapitre V : Dynamique des transitions de phase

On étudie dans ce chapitre certains aspects de la dynamique faiblement hors équilibre d'un système au voisinage d'une transition de phase : comment un système se comporte-t-il lorsqu'on le refroidit en dessous de la température critique ou lorsque, à température fixée, on l'écarte de l'équilibre thermodynamique ? La première question revient à étudier l'apparition de l'ordre dans un système initialement désordonné, la deuxième pose le problème du retour à l'équilibre après une perturbation. Le problème sera abordé *via* une équation décrivant de manière phénoménologique la dynamique faiblement hors équilibre du paramètre d'ordre caractérisant la transition de phase considérée.

1 Équation de Ginzburg-Landau dépendant du temps

On se place dans une configuration hors équilibre. Le paramètre d'ordre va donc dépendre du temps ($\partial_t \phi \neq 0$), jusqu'à ce que le système relaxe vers la configuration d'équilibre solution de (II.2). Les quantités $\partial_t \phi$ et $\delta F_L / \delta \phi$ sont donc reliées, dans le sens où elles doivent s'annuler ensemble. Dans une configuration pas trop éloignée de l'équilibre il est logique de faire l'hypothèse que ces deux quantités sont proportionnelles. On écrit donc

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F_L}{\delta \phi} = -\Gamma \left\{ -2g \vec{\nabla}^2 \phi + \frac{\partial f_L}{\partial \phi} \right\}. \quad (\text{IV.1})$$

Dans (IV.1) Γ est un paramètre phénoménologique appelé paramètre de Khalatnikov. On verra que Γ^{-1} peut être interprété comme une viscosité. Γ doit être positif pour que les minima de l'énergie libre correspondent à des équilibres stables. En effet, pendant dt , $\phi(\vec{r}, t)$ varie de $d\phi(\vec{r}, t) = \partial_t \phi dt$ et F_L varie de $dF_L = \int d^d r (\delta F_L / \delta \phi) d\phi$ (c'est la définition de la dérivée fonctionnelle $\delta F_L / \delta \phi$, cf. section 2). Avec (IV.1) il vient immédiatement

$$\frac{dF_L}{dt} = -\frac{1}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 d^d r. \quad (\text{IV.2})$$

Si $\Gamma > 0$ alors $dF_L/dt < 0$ et la dynamique décrite par (IV.1) traduit la tendance qu'à le système à se rapprocher spontanément des minima d'énergie libre (en accord avec le second principe de la thermodynamique).

Cependant il faut noter que l'équation de champ moyen (IV.1) décrit une relaxation vers l'équilibre très schématique. En particulier lors de son évolution temporelle, le système reste "bloqué" dans n'importe quel minimum local de F_L . Une possible manière d'améliorer la description du retour à l'équilibre consiste à ajouter à (IV.1) un terme de bruit aléatoire $\eta(\vec{r}, t)$ décrivant de manière effective les fluctuations thermiques qui agitent inévitablement le système. On fait souvent l'hypothèse que η est une variable aléatoire indépendante en chaque point de l'espace et du temps avec une moyenne nulle $\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle = 0$ et un spectre de bruit blanc : $\langle \eta(\vec{r}', t') \eta(\vec{r}, t) \rangle \propto \delta^{(d)}(\vec{r}' - \vec{r}) \delta(t' - t)$. Toutefois, nous n'allons pas ici considérer de telles améliorations, et dans tout le présent chapitre nous nous limiterons à la description des phénomènes temporels induite par l'équation effective (IV.1).

Dans la suite de cette section nous allons nous familiariser avec la phénoménologie de cette équation en discutant quelques-unes de ses principales caractéristiques physiques.

1.1 Système homogène hors équilibre

Un premier examen de la physique contenue dans l'équation (IV.1) peut être fait sur l'exemple d'une configuration peu réaliste où ϕ est hors équilibre, évolue donc en fonction de t , mais tout en restant spatialement uniforme (ϕ ne dépend pas de la position). Dans la limite des petits écarts à l'équilibre on écrit $\phi(t) = \phi_0 + \delta\phi(t)$. On trouve alors avec (IV.1) que $\delta\phi(t) = \delta\phi(0) \exp\{-t/\tau\}$ où

$$\tau^{-1} = \Gamma \left. \frac{\partial^2 f_L}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} = \begin{cases} 2\Gamma a(T - T_c) & \text{si } T > T_c \\ 4\Gamma a(T_c - T) & \text{si } T < T_c \end{cases} . \quad (\text{IV.3})$$

Les fluctuations sont donc amorties sur une échelle de temps τ . $\tau \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow T_c$, c'est le phénomène du "ralentissement critique" : au voisinage de la température critique les échelles de fluctuations spatiales divergent et les temps d'équilibration correspondants deviennent donc de plus en plus grands. Cette divergence est caractérisée par un exposant critique z défini par

$$\tau \propto \frac{1}{|\epsilon|^{\nu z}} , \quad (\text{IV.4})$$

où $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ est la température réduite¹, et ν l'exposant associé à la divergence de la longueur de corrélation (cf. table 2). En théorie de champ moyen $\nu = 1/2$ et donc l'expression (IV.3) fixe $z = 2$.

1.2 Système faiblement inhomogène hors équilibre

On considère maintenant un système où le paramètre d'ordre varie en fonction du temps et de la position sous l'effet d'un champ extérieur $h(\vec{r}, t)$. On suppose qu'on est assez proche de l'équilibre et que $h(\vec{r}, t)$ est assez faible pour que l'on puisse écrire $\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 + \delta\phi(\vec{r}, t)$ et linéariser (IV.1). On obtient alors

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - 2g\Gamma \vec{\nabla}^2 + \frac{1}{\tau} \right) \delta\phi(\vec{r}, t) = \Gamma h(\vec{r}, t) . \quad (\text{IV.5})$$

Selon la même technique que celle qui a été utilisée Chapitre 2.4 section 2, on introduit la susceptibilité dynamique $\chi(\vec{r}, t)$ (on l'appelle également "fonction de réponse"), solution de

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - 2g\Gamma \vec{\nabla}^2 + \frac{1}{\tau} \right) \chi(\vec{r}, t) = \Gamma \delta^{(d)}(\vec{r}) \delta(t) . \quad (\text{IV.6})$$

La solution de (IV.5) se met alors sous la forme

$$\delta\phi(\vec{r}, t) = \int dt' d^d r' \chi(\vec{r} - \vec{r}', t - t') h(\vec{r}', t') . \quad (\text{IV.7})$$

Il suffit donc de résoudre (IV.6) pour déterminer, grâce à (IV.7), l'expression de la fluctuation du paramètre d'ordre connaissant la perturbation $h(\vec{r}, t)$. Pour cela on fait une analyse de Fourier :

$$\chi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{\chi}(\vec{k}, \omega) \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\} . \quad (\text{IV.8})$$

1. Dans ce chapitre où la lettre t est déjà utilisée pour noter le temps, on note la température réduite ϵ contrairement à la convention utilisée aux chapitres ?? et ??.

La transformée de Fourier de l'équation (IV.6) conduit à

$$\hat{\chi}(\vec{k}, \omega) = \frac{\Gamma}{\frac{1}{\tau_k} - i\omega} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau} + 2g\Gamma\vec{k}^2. \quad (\text{IV.9})$$

Lorsque $k = 0$ et $\omega = 0$ (c'est à dire pour la composante homogène et indépendante du temps de la réponse) on obtient $\hat{\chi}(\vec{0}, 0) = \tau\Gamma$ en accord avec (I.22).

Le calcul de l'intégrale (IV.8) avec l'expression (IV.9) de $\hat{\chi}(\vec{k}, \omega)$ ne pose pas de difficulté de principe. On calcule tout d'abord l'intégrale sur ω en utilisant la technique de l'intégration dans le plan complexe : l'intégrand a un pôle simple en $\omega = -i/\tau_k$; lorsque $t > 0$ on doit fermer le contour d'intégration par le demi-plan $\text{Im } \omega < 0$ (on dit souvent "par le bas") pour pouvoir utiliser la méthode des résidus (et alors ce pôle contribue) alors que lorsque $t < 0$ on doit fermer le contour par le haut (et l'intégrale est donc nulle). On obtient

$$\int_{\mathbb{R}} \frac{d\omega \exp\{-i\omega t\}}{2\pi \frac{1}{\tau_k} - i\omega} = \begin{cases} \exp(-t/\tau_k) & \text{si } t > 0, \\ 0 & \text{si } t < 0. \end{cases} \quad (\text{IV.10})$$

L'expression (IV.9) de τ_k montre alors que le calcul de l'intégrale sur $d^d k$ dans (IV.8) correspond à l'évaluation de la transformée de Fourier inverse d'une gaussienne. L'intégrale peut être calculée comme un produit de d intégrales indépendantes². On obtient alors

$$\chi(\vec{r}, t) = \Theta(t) \times \Gamma e^{-t/\tau} \times \frac{e^{-\vec{r}^2/(8g\Gamma t)}}{(8\pi g\Gamma t)^{d/2}}, \quad (\text{IV.11})$$

où Θ est la fonction de Heaviside ($\Theta(t < 0) = 0$ et $\Theta(t > 0) = 1$). Dans l'expression (IV.11) de $\chi(\vec{r}, t)$ le premier terme de droite (celui qui fait intervenir la fonction de Heaviside) correspond à la causalité : la fluctuation du champ extérieur entraîne, par (IV.7), une fluctuation du paramètre d'ordre postérieure à sa cause. Le second terme décrit l'amortissement selon un temps typique τ . Le dernier terme décrit la diffusion dans l'échantillon des fluctuations du paramètre d'ordre induites par h : une fluctuation s'étale en un temps t sur une distance $\sim \sqrt{g\Gamma t}$. Ce type de comportement diffusif pouvait être anticipé car l'équation (IV.1) a grossièrement les mêmes caractéristiques qu'une équation de diffusion.

2 Mouvement d'une paroi

Dans cette section on considère des configurations plus fortement hors équilibre que celles étudiées en 1.1 et 1.2. On veut en particulier décrire la dynamique d'un mur de domaine séparant deux régions, l'une où le paramètre d'ordre vaut majoritairement $+\phi_0$, l'autre où il vaut majoritairement $-\phi_0$ (cf. Chapitre 2.4 section 3.2).

2. Si on note k_n et r_n les composantes cartésiennes de \vec{k} et \vec{r} on a pour $n \in \{1, \dots, d\}$: $\int_{\mathbb{R}} dk_n \exp\{ik_n r_n - 2g\Gamma t k_n^2\} = \sqrt{\frac{\pi}{2g\Gamma t}} \exp\{-r_n^2/(8g\Gamma t)\}$.

2.1 Interface plane

On se place dans un premier temps dans la configuration simple illustrée sur la figure 10 où l'interface est plane. Si, partant de cette configuration très inhomogène, on applique dans tout l'espace un faible champ magnétique homogène $h > 0$, le système va essayer de relaxer vers un état où ϕ prend dans tout l'espace la valeur $+\phi_0(h)$. L'interface va donc se mettre en mouvement, à coup sûr vers la gauche, et on cherche à évaluer à quelle vitesse v le mouvement va s'effectuer. On suppose que l'interface se déplace sans se déformer et on cherche une solution de la forme $\phi(x, t) = \varphi(X = x - vt)$, où v est pour l'instant inconnue. Dans ce qui suit on note $\varphi' = d\varphi/dX$. D'après (IV.1) φ est solution de $2g\varphi'' - \partial_\varphi f_L + h = -\frac{v}{\Gamma}\varphi'$. En multipliant cette équation par φ' et en intégrant sur \mathbb{R} cela donne

$$\left[g(\varphi')^2 - f_L(\varphi) + h\varphi \right]_{-\infty}^{+\infty} = -\frac{v}{\Gamma} \int_{\mathbb{R}} (\varphi')^2 dX = -\frac{v}{\Gamma} \frac{\sigma}{2g}, \quad (\text{IV.12})$$

Dans le terme de droite de cette équation on a utilisé les résultats (II.20) et (II.21) pour la tension de surface, puisque l'interface se déplace sans se déformer par rapport à la configuration stationnaire. Le terme de gauche de (IV.12) vaut approximativement $2h\phi_0$, on obtient alors

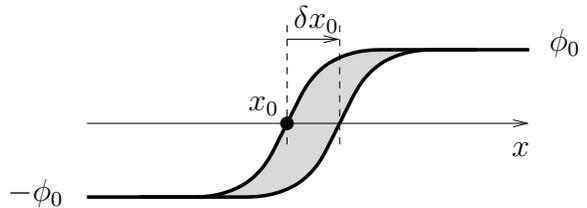
$$v = -4\Gamma g \phi_0 h / \sigma. \quad (\text{IV.13})$$

On peut interpréter ce résultat en considérant l'interface comme une particule classique soumise à deux forces opposées : l'une dérivant d'un potentiel extérieur (pilotée par h) et l'autre, visqueuse. En effet, la paroi est en premier lieu soumise à une force induite par le champ extérieur h qui traduit sa tendance à se déplacer vers la gauche pour diminuer l'énergie potentielle $U_{\text{pot}} = -\int \phi(x) h d^3r = -hL_y L_z \int \phi(x) dx$ qui est l'énergie potentielle d'interaction de ϕ avec h (on note, comme en 3.2, L_y et L_z les extensions spatiales de l'échantillon dans les directions y et z). U_{pot} est une quantité mal définie³, mais sa variation lors d'un déplacement δx_0 de l'interface est bien définie et vaut $\delta U_{\text{pot}} = 2\phi_0 h L_y L_z \delta x_0$ (cf. Fig. 24). On peut donc définir une force par unité de surface :

$$\mathcal{F}_h = -\frac{1}{L_y L_z} \frac{\delta U_{\text{pot}}}{\delta x_0} = -2\phi_0 h. \quad (\text{IV.14})$$

La force magnétique est constante et dirigée vers la gauche.

FIGURE 24 – Schéma permettant de calculer la variation d'énergie potentielle lors du déplacement de l'interface d'une quantité $\delta x_0 > 0$. δU_{pot} est égale à l'aire grisée sur la figure multipliée par un facteur $hL_y L_z$. L'interface se déplaçant sans se déformer, l'aire grisée vaut $2\phi_0 \delta x_0$.



Il y a également de la dissipation puisque l'énergie libre du système ne se conserve pas. En utilisant (IV.2) dans le cas qui nous intéresse (où $\partial_t \phi = -v\varphi'$) puis (IV.12), on peut écrire le taux

3. L'intégrale $\int_{\mathbb{R}} \phi(x) dx$ n'est pas convergente.

de dissipation de l'énergie libre comme la puissance dissipée par une force non conservative \mathcal{F}_{vis} :

$$\frac{1}{L_y L_z} \frac{dF_L}{dt} = \mathcal{F}_{\text{vis}} \times v, \quad \text{où} \quad \mathcal{F}_{\text{vis}} = -\frac{\sigma}{2g\Gamma} v. \quad (\text{IV.15})$$

La dissipation d'énergie a été écrite dans (IV.15) afin de faire apparaître une force par unité de surface qui s'avère être de type visqueux : \mathcal{F}_{vis} est proportionnelle à la vitesse. On remarquera qu'on a choisi ici de mener l'analyse en parlant de force, mais que bien-sûr les quantités \mathcal{F}_h et \mathcal{F}_{vis} étant ramenées à l'unité de surface, ce sont en fait des pressions.

L'interface se déplaçant sous l'effet de deux forces de sens contraire, l'une constante et l'autre (visqueuse) opposée au mouvement, on sait que la solution stable des équations du mouvement correspond à un déplacement où la vitesse v est constante et pour laquelle les deux forces s'équilibrent exactement :

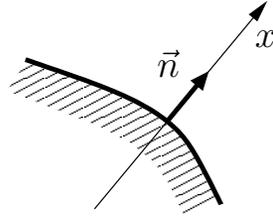
$$\mathcal{F}_{\text{vis}} + \mathcal{F}_h = 0, \quad \text{soit} \quad -2h\phi_0 = \frac{\sigma}{2g\Gamma} v. \quad (\text{IV.16})$$

Cela correspond bien à l'expression (IV.13) pour la vitesse de déplacement de l'interface et confirme l'interprétation que nous venons de faire du mur de domaine comme une particule classique soumise aux forces \mathcal{F}_h et \mathcal{F}_{vis} .

2.2 Interface de forme quelconque, équation de Allen-Cahn

On se place ici en champ nul. On va voir que les frontières entre les domaines se déforment afin de diminuer la surface totale des interfaces, ce qui permet au système de relaxer en diminuant l'énergie libre associée à la tension de surface. Toutefois, comme nous l'allons voir, l'équation qui gouverne la dynamique des interface ne fait pas intervenir explicitement la tension de surface, ce qui est apparu comme une surprise lorsque Allen et Cahn ont proposé leur théorie en 1975 : les surfaces diminuent en attaquant les régions de forte courbure.

FIGURE 25 – Description de la géométrie locale d'une interface. La normale \vec{n} est orientée selon la direction opposée au centre de courbure. Le coordonnée x est la coordonnée normale locale.



On se place près de l'interface entre deux domaines et on définit localement un axe x porté par la normale \vec{n} à l'interface pointé dans la direction opposée au domaine où se situe le centre de courbure (cf. Figure 25). Dans la zone que l'on considère le paramètre d'ordre varie rapidement dans la direction x de sorte qu'on peut écrire

$$\vec{\nabla}\phi \simeq \partial_x \phi \vec{n}. \quad (\text{IV.17})$$

On a donc également

$$\vec{\nabla}^2 \phi = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \phi) \simeq \partial_x^2 \phi + \partial_x \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{n}. \quad (\text{IV.18})$$

Localement l'interface se déplace selon l'axe \vec{n} et, comme en 2.1, on peut écrire

$$\partial_t \phi = -v \partial_x \phi \quad (\text{IV.19})$$

où v est la vitesse *locale* de déformation de l'interface. l'équation (IV.1) s'écrit donc ici

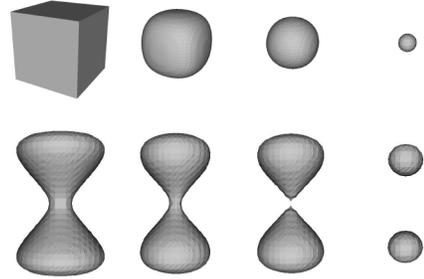
$$-v \partial_x \phi = \Gamma \left\{ 2g \partial_x^2 \phi + 2g \partial_x \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - \partial f_i / \partial \phi \right\} . \quad (\text{IV.20})$$

En intégrant (IV.20) sur un intervalle $[-e, e]$ où e est une distance grande devant l'épaisseur ξ de l'interface et petite devant la distance typique sur laquelle l'interface se déforme (c.a.d. le rayon de courbure typique), on obtient l'équation d'Allen-Cahn

$$v = -2g \Gamma \vec{\nabla} \cdot \vec{n} = -2g \Gamma K , \quad (\text{IV.21})$$

où $K = \vec{\nabla} \cdot \vec{n}$. En deux dimensions, $K = 1/R$ où R est le rayon de courbure, et en trois dimensions, $K = 1/R_1 + 1/R_2$ (R_1 et R_2 étant les rayons de courbure principaux)⁴. La vitesse de déformation de l'interface est donc proportionnelle à sa courbure. Des résultats de simulation numériques de l'évolution de domaines obéissant à l'équation de Allen-Cahn sont représentés sur la figure 26.

FIGURE 26 – Domaines évoluant selon l'équation de Allen-Cahn (IV.21) en dimension 3. La rangée supérieure montre l'évolution d'un domaine initialement cubique. Dans la rangée inférieure on montre l'évolution d'un domaine de forme plus exotique. On voit que les zones de forte courbure disparaissent plus vite. La figure est extraite de la thèse de M. Brassel (2009), disponible à l'adresse <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00379392/en/>.



Dans la suite de notre traitement nous nous plaçons explicitement en dimension 3. L'aire \mathcal{S} d'une surface qui subit en chacun de ses points un déplacement normal $dx = vdt$ est modifiée. Les éléments de longueur $d\ell_1$ et $d\ell_2$ contenus dans les plans des sections principales de la surface subissent des accroissements $d\ell_1 dx / R_1$ et $d\ell_2 dx / R_2$. Après le déplacement, l'aire de l'élément de surface qui valait initialement $d^2a = d\ell_1 d\ell_2$ sera donc

$$d\ell_1 \left(1 + \frac{dx}{R_1} \right) d\ell_2 \left(1 + \frac{dx}{R_2} \right) \simeq d^2a \left(1 + dx \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right) . \quad (\text{IV.22})$$

L'aire \mathcal{S} est donc modifiée d'une quantité

$$d\mathcal{S} = \int d^2a \, dx \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \int d^2a \, dx \, K . \quad (\text{IV.23})$$

4. cf. par exemple les pages wikipedia http://fr.wikipedia.org/wiki/Courbe_plane pour la version bi-dimensionnelle et http://fr.wikipedia.org/wiki/G\%27eom\%27etrie_diff\%27erentielle_des_surfaces pour la version en trois dimensions. Si l'on veut juste vérifier ces relations sur un exemple, il suffit de considérer le cas de la boule de \mathbb{R}^d de centre O et de rayon r . Dans ce cas $\vec{n} = \vec{r}/r$ et $\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = (d-1)/r$.

Dans (IV.23) d^2a est l'élément d'intégration le long de la surface et l'on n'intègre pas sur dx (mais le déplacement dx ne doit pas être sorti de l'intégrale car il dépend du point d'intégration). Puisque $dx = v dt$ on obtient donc avec (IV.21) une diminution de l'aire des interfaces sous l'action de la dynamique de Allen-Cahn :

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = -2g\Gamma \int d^2a K^2 = -2g\Gamma \langle K^2 \rangle \mathcal{S}. \quad (\text{IV.24})$$

où $\langle K^2 \rangle$ est la valeur moyenne de K , définie par la dernière égalité de (IV.24).

On peut également calculer la variation d'énergie libre en utilisant la formule (IV.2). Dans l'intégrale volumique qui apparaît dans cette expression on peut séparer deux zones : une pour l'intérieur des domaines où le paramètre d'ordre est constant et une autre pour les volumes qui contiennent les régions inhomogènes où sont situées les interfaces. La première zone ne contribue pas à la dissipation (puisque $\partial_x \phi = 0$ à l'intérieur des domaines). Un élément de volume de la deuxième zone s'écrit $d^3r = d^2a dx$ où d^2a est l'élément d'aire de la surface et x la coordonnée normale à la surface. L'intégrale sur la variable x porte sur un intervalle $[-e, +e]$ où e est une distance qui doit être grande devant l'épaisseur ξ de l'interface et petite devant son rayon de courbure typique. Avec (IV.19) et (IV.21) on obtient alors

$$\frac{dF_L}{dt} = -\frac{1}{\Gamma} \int_{-e}^{+e} dx \int d^2a v^2 (\partial_x \phi)^2 \simeq -4g^2\Gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dx (\partial_x \phi)^2 \int d^2a K^2. \quad (\text{IV.25})$$

En utilisant (IV.24) et l'expression (II.20) de la tension de surface, cela donne

$$\frac{dF_L}{dt} = \sigma \frac{d\mathcal{S}}{dt}. \quad (\text{IV.26})$$

Ce qui montre que la dissipation, c'est à dire le taux de décroissance de l'énergie libre, est effectivement obtenue grâce à une diminution de l'aire des interfaces. Cette diminution est pilotée par l'attaque des zones de forte courbure comme le spécifie l'équation d'Allen-Cahn (IV.21).

3 Trempe rapide

On considère un système au dessus de la température critique, avec $T_{\text{init}} > T_c$, en l'absence de champ extérieur ($h = 0$). À l'instant initial on varie brutalement la température qui prend une valeur $T < T_c$, fixe dans tout le reste de l'évolution du système (c'est une "trempe", "quench" en anglais). On veut décrire le comportement du système dont on peut imaginer qu'il va relaxer (à tort, on le verra) vers une configuration homogène dans laquelle ϕ prend au hasard, soit la valeur uniforme $+\phi_0$ soit la valeur $-\phi_0$. On verra que ce scénario simple est incorrect et qu'un système infiniment étendu n'atteint jamais un état stationnaire décrit par une des ces deux configurations homogènes.

3.1 Temps faibles

On a $\phi(\vec{r}, t = 0) = 0$ qui est dans la zone instable de F_L . Pour les temps courts on suppose que $\phi(\vec{r}, t)$ reste faible de sorte qu'on peut linéariser l'équation d'évolution (IV.1). Cela donne

$$\partial_t \phi = 2g\Gamma \vec{\nabla}^2 \phi + 2a\Gamma(T_c - T)\phi. \quad (\text{IV.27})$$

On fait une analyse de Fourier spatiale : $\phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \hat{\phi}(\vec{k}, t) \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\}$. Alors il est clair que

$$\hat{\phi}(\vec{k}, t) = \hat{\phi}(\vec{k}, 0) \exp\{\omega_k t\}, \quad (\text{IV.28})$$

avec

$$\omega_k = 2\Gamma [-gk^2 + a(T_c - T)] = \frac{1 - 2k^2\xi^2}{2\tau}, \quad (\text{IV.29})$$

où l'on a utilisé les expressions (II.13) et (IV.3) pour ξ et τ . D'après les expressions (IV.28) et (IV.29) les fluctuations avec $k < (a(T_c - T)/g)^{1/2} = (\sqrt{2}\xi)^{-1}$ sont instables et divergent exponentiellement avec t puisque le ω_k correspondant est positif. Notre analyse perturbative (valable pour les temps courts : $t < t_{\text{typ}} \sim (\omega_{k=0})^{-1} = 2\tau$) montre que des modes de grande longueur d'onde ($\lambda \gtrsim \xi$) sont instables, et que plus λ est grand, plus grande est l'instabilité : des domaines se forment, dont la taille typique est grande devant ξ . Ces grands domaines sont séparés par des parois bien définies, puisque, comme on l'a vu en 3.2, les murs de domaine ont une épaisseur $\sim \xi$. À l'intérieur d'un domaine le paramètre d'ordre est quasiment uniforme et c'est la dynamique des parois qui gouverne l'évolution ultérieure du système.

3.2 Temps longs

On vient donc de voir qu'après que l'instabilité initiale se soit développée (juste après la trempe) le système est structuré en domaines dont l'évolution ultérieure est gouvernée par la dynamique des murs de domaine, pilotée par l'équation de Allen-Cahn (IV.21).

Une simple analyse des ordres de grandeur de l'équation de Allen-Cahn montre qu'un domaine isolé de taille typique L disparaît en un temps typique $\propto L^2$. C'est ce qui est observé par exemple dans le cas schématisé du précipité circulaire (cf TD). Il est donc légitime de supposer qu'au bout d'un temps t après la trempe, ne subsistent que des domaines de taille typique supérieure ou égale à $t^{1/2}$. C'est ce qui est illustré sur la figure 27 ci-contre qui correspond à la trempe rapide d'un système d'Ising bi-dimensionnel.

On peut donner une description plus quantitative du phénomène : lorsque la taille des domaines croît, le nombre total d'interfaces diminue, et la courbure moyenne également, comme illustré sur la figure 27. Il est légitime de supposer que la structure en domaine subit une modification approximativement auto-similaire, c'est à dire qu'elle évolue tout en obéissant à une loi d'échelle. À trois dimensions cela implique que la surface \mathcal{S} est proportionnelle à la courbure moyenne $\langle K \rangle$ définie par (IV.24). Ce résultat n'est pas immédiatement intuitif mais facile à confirmer. Plaçons nous dans le cas simple d'un système bi-dimensionnel schématisé par la figure 28. Lorsque la taille des domaines est multipliée par un facteur α ($\alpha = 2$ sur le schéma 28), leur rayon de courbure typique subit également $R \rightarrow R' = \alpha R$, leur nombre devient $N' = N/\alpha^2$ et la longueur totale des interfaces dans l'échantillon étant proportionnelle à NR , elle subit $L \rightarrow L' = L/\alpha$. À deux dimensions on voit donc que, pour un échantillon de taille fixe, la croissance des domaines conserve le produit LR . La même analyse à trois dimensions (conseillée en exercice) montre que le produit $\mathcal{S}R$ est conservé. Comme \mathcal{S} est calculée pour un échantillon de volume fixé, il est plus adapté de définir \mathcal{S}_v qui est l'aire des murs de domaine contenus dans un volume unité (\mathcal{S}_v a pour dimension l'inverse d'une longueur) et on a alors

$$\langle K^2 \rangle = f \mathcal{S}_v^2. \quad (\text{IV.30})$$

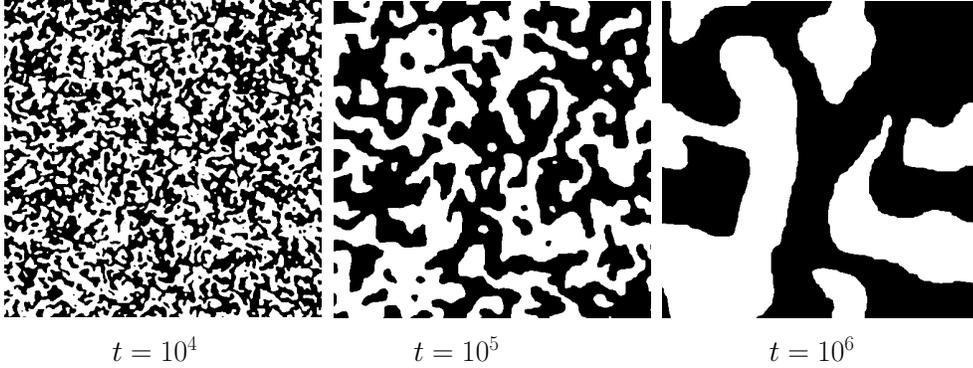


FIGURE 27 – Trempe rapide d’un système d’Ising bi-dimensionnel de 512×512 sites. La température du système est initialement au dessus de T_c et, à $t = 0$ on la fait brutalement passer à $T < T_c$. Les 3 figures représentent les domaines magnétiques pour 3 instants postérieurs à la trempe Les domaines de spin up (respectivement spins down) sont représentés en blanc (respectivement en noir) [extrait de A. J. Bray, S. N. Majumdar, G. Schehr, *Adv. Phys.* **62**, 225 (2013)].

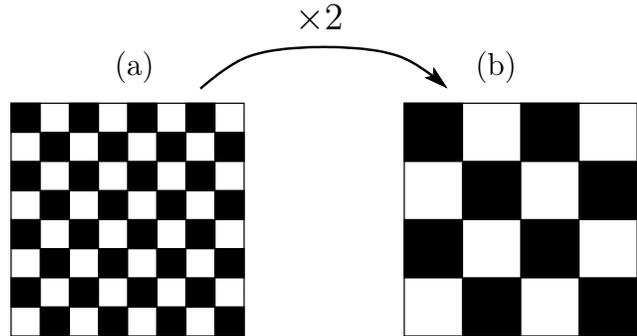


FIGURE 28 – Schéma de l’évolution auto-similaire des domaines. Lors de l’évolution de la structure (a) vers la structure (b), l’aire de l’échantillon ne change pas, la taille des domaines est multipliée par deux, leur aire par 4 et la longueur totale des interfaces est divisée par 2.

où f est une constante sans dimension.

En reportant dans l’équation (IV.24) on obtient $\dot{\mathcal{S}}_v = -2g\Gamma f \mathcal{S}_v^3$ ce qui conduit à

$$\frac{1}{\mathcal{S}_v^2(t)} - \frac{1}{\mathcal{S}_v^2(0)} = 4g\Gamma f t. \quad (\text{IV.31})$$

Cette dépendance temporelle a été testée avec des alliages Fe-Al. Ce système subit une transition de phase de second ordre entre une phase désordonnée à haute température et une phase ordonnée dans laquelle chacun des deux types d’atome forme un réseau cubique centré avec un atome d’un type au centre de chaque cube dont les sommets sont occupés par un atome de l’autre type. Lors d’une trempe à travers cette transition on voit apparaître des domaines ordonnés. Les domaines avec des orientations de réseaux différents sont séparés par des murs de domaines. Allen et Cahn (*Acta Metall.* **27**, 1085 (1979)) ont pu ainsi vérifier la relation (IV.31) : on peut négliger la contribution initiale $1/\mathcal{S}_v^2(0)$ dans cette équation et alors le produit $\mathcal{S}_v^{-2}t^{-1}$ doit être constant. Lors de la trempe d’un alliage contenant 24 % d’aluminium à une température $T = 898$ K (alors que $T_c = 990$ K), pour des temps $t = 6$ mn et $t = 1$ heure ils ont obtenu la même valeur $\mathcal{S}_v^{-2}t^{-1} = 1.1 \times 10^{-16}$ m²/s. Ils ont également vérifié que leurs données étaient compatibles avec la loi (IV.21) où la vitesse ne

dépend pas de la tension de surface σ (comme on aurait pu s'y attendre, cf. la discussion au début de la section 2.2).

4 Mécanisme de Kibble-Zurek

La section 3 précédente traite de la cinétique d'apparition de la phase ordonnée lorsqu'un système est très rapidement refroidi au dessous de la température critique. Nous allons montrer ici que, pour une transition de phase du second ordre, tout refroidissement est brutal, en ce sens qu'il s'effectue sur des échelles de temps toujours plus rapides que la relaxation qui diverge au point critique, cf. (IV.3) et (IV.4). Tout refroidissement partage donc certaines caractéristiques d'une trempe : la relaxation vers l'état ordonné n'est pas uniforme spatialement et conduit à la formation de murs de domaine (ou de vortex dans le cas d'un paramètre d'ordre complexe) dont le nombre porte une information sur le temps caractéristique du refroidissement et également sur le comportement du temps τ au voisinage de T_c . Cette inévitable formation de "défauts" est appelée mécanisme de Kibble-Zurek.

On se place donc dans une configuration où la température dépend du temps selon une loi du type

$$T(t) = T_c(1 - \epsilon(t)) . \quad (\text{IV.32})$$

Dans (IV.32) ϵ est la température réduite. Par convention on choisit qu'elle s'annule en $t = 0$ qui est donc l'instant où le point critique est atteint. Loin du point critique $\epsilon(t) = \mathcal{O}(1)$ et le temps de relaxation τ reste faible devant le temps restant pour atteindre la transition. Au voisinage de la transition (atteinte en $T = T_c$) on suppose que la température réduite s'annule comme $\epsilon(t) = t/t_Q$ où t_Q est le "temps de trempe" ("quench time" en anglais). Au voisinage de T_c , le ralentissement critique (cf. 1.1) empêche le paramètre d'ordre de s'adapter à la dynamique imposée par l'extérieur *via* (IV.32) : le paramètre d'ordre reste "gelé" à la dernière valeur qu'il avait pendant régime où il pouvait encore rapidement s'adapter à la contrainte (IV.32).

On est donc conduit à décrire la cinétique de la transition par trois étapes : dans un premier temps la dynamique est dite adiabatique (au sens où les variations extérieures sont assez lentes pour que le système s'y adapte facilement), ensuite la dynamique est gelée au voisinage du point critique, puis elle redevient adiabatique lorsque T est suffisamment inférieure à T_c . Ces trois régimes correspondent à des intervalles de temps $(-\infty, -\hat{t}]$, $[-\hat{t}, \hat{t}]$ et $[\hat{t}, +\infty)$. La frontière \hat{t} entre les périodes adiabatiques et gelée peut être estimée comme étant l'instant où le temps de relaxation est égal à la durée qui s'écoulera jusqu'à (ou qui s'est écoulée depuis) la transition : \hat{t} est donc solution de $\tau(t) \simeq t$. En écrivant

$$\tau(\epsilon) = \frac{\tau_0}{|\epsilon|^{-\nu z}} , \quad (\text{IV.33})$$

[cf. (IV.4)] cela donne :

$$\hat{t} = (\tau_0 t_Q^{\nu z})^{1/(1+\nu z)} . \quad (\text{IV.34})$$

\hat{t} est appelé instant de gelée ("freeze-out time"). Si l'on en croît (IV.33) le paramètre τ_0 est la valeur de τ à température nulle (lorsque $\epsilon = 1$). Cependant, (IV.33) n'est valable que lorsque ϵ assez proche de 0, et il vaut mieux voir τ_0 comme une grandeur caractéristique du temps de relaxation (d'ailleurs, en toute rigueur sa valeur devrait dépendre du signe de ϵ , cf. la discussion dans 1 et 2.1). La même remarque s'applique au paramètre ξ_0 apparaissant dans l'équation (IV.35) ci-dessous.

Le scénario de Kibble-Zurek fixe la taille moyenne des domaines comme étant égale à la valeur $\hat{\xi}$ de la distance de relaxation à l'instant de gelée, c'est à dire $\hat{\xi} = \xi(\hat{t})$. En écrivant $\xi(\epsilon) = \xi_0 |\epsilon|^{-\nu}$ cela donne

$$\hat{\xi} = \xi_0 \left(\frac{t_Q}{\tau_0} \right)^{\nu/(1+\nu z)}. \quad (\text{IV.35})$$

L'estimation (IV.35) de la taille des domaines est souvent présentée par une estimation de la densité de défauts. Dans notre cas d'un paramètre d'ordre scalaire, les défauts sont des murs de domaine : des hyper-surfaces de dimension $d - 1$ (où d est la dimension de l'espace). Donc la densité de murs de domaines est

$$n \sim \frac{\xi^{d-1}}{\xi^d} = \frac{1}{\xi_0} \left(\frac{\tau_0}{t_Q} \right)^{\nu/(1+\nu z)}. \quad (\text{IV.36})$$

En dimension 1, la densité n correspond à un nombre (de défauts) par unité de longueur, en dimension deux à une longueur (de frontière de domaines) par unité de surface, etc...

Il faut noter que l'estimation (IV.36) fournit l'ordre de grandeur de la densité de défauts, mais pas une prédiction précise. Cependant, le comportement en loi de puissance doit être observable expérimentalement. Il faut pour cela mesurer le nombre de défauts pour un temps de trempe t_Q donné et refaire l'expérience pour différentes valeurs de t_Q . À l'heure où ce livre est écrit, les simulations numériques confirment très bien la validité du mécanisme de Kibble-Zurek, et les lois de puissance (IV.35) et (IV.36). La comparaison avec l'expérience est toutefois plus délicate, parce qu'il est souvent difficile de faire varier t_Q sur une plage suffisamment grande pour tester le comportement en loi de puissances, et également parce que dans de nombreuses expériences le système est inhomogène et la théorie doit être enrichie pour pouvoir traiter ces cas. On peut cependant raisonnablement argumenter que plusieurs expérimentales obtiennent des résultats consistants avec le mécanisme de Kibble-Zurek [cf. par exemple la condensation de Bose-Einstein dans un piège allongé étudiée par l'équipe de Trente : G. Lamporesi, S. Donadello, S. Serafini, F. Dalfovo, G. Ferrari, Nat. Phys. **9**, 656 (2013)].