

LP350 Etats de la matière

Transitions de phases 2

Guillaume Ferlat

Université Pierre et Marie Curie

29 Novembre 2017

Remerciements : V. Dupuis

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

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

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

Niveau de détail (et/ou difficulté) des transparents :

- N0 : bases très générales (transparent important)
- N1 : résultat secondaire (transparent moins important)
- N2 : vernis culturel ...

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

Classification des transitions de phases

Classification d'Ehrenfest (N0)

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



Paul Ehrenfest (1880-1933)

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

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

Classification basée sur la chaleur latente (N0)

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

Théorie de Landau des transitions de phase

Notion de paramètre d'ordre (N0)

Les phases avant et après une transition de phase possèdent souvent des symétries différentes.

La phase haute température (HT) est généralement plus symétrique que la phase basse température (BT). On parle alors de **brisure de symétrie** lors du passage HT \rightarrow BT.



Lev Landau (1908-1968)
Prix Nobel physique 1962

Pour décrire les transitions de phase avec changement de symétrie, Landau a introduit la notion de **paramètre d'ordre** m (intensif) :

- $m = 0$ dans la phase haute température, symétrique, désordonnée.
- $m \neq 0$ dans la phase basse température, moins symétrique, ordonnée.

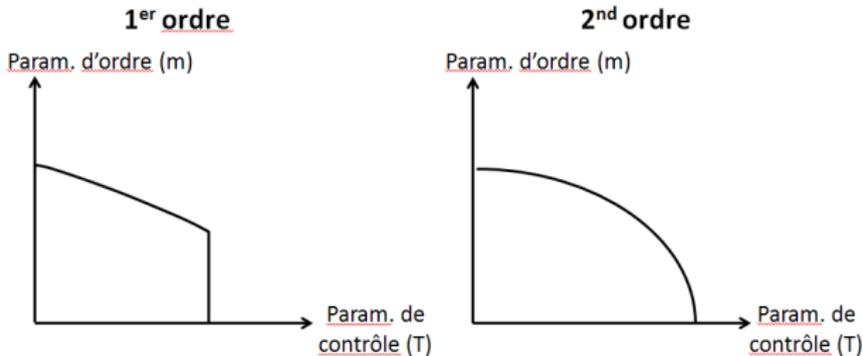
Quelques exemples de paramètres d'ordre

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

Ordre d'une transition au sens de Landau (N0)

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

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



Développement de l'énergie libre (N0)

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

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

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

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

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

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

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

Transition du second ordre (N0)

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

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

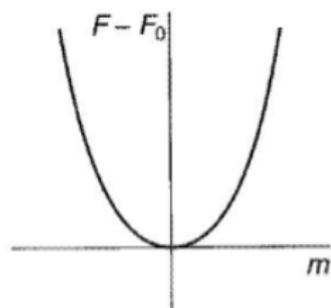
La valeur de m qui minimise F est solution de

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

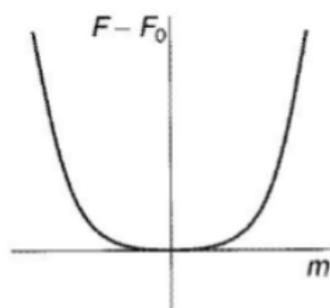
- pour $T > T_0$, la seule solution est $m = 0$
- pour $T < T_0$, on a trois solutions : un maximum en $m = 0$ et 2 minima $m = \pm \sqrt{a(T_0 - T)/2c}$.

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

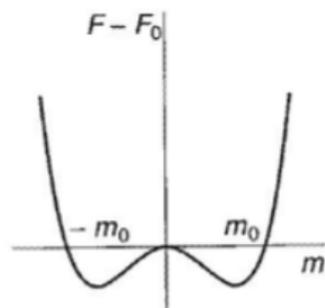
Transition du second ordre (N0)



$$T > T_0$$



$$T = T_0$$



$$T < T_0$$

Comportement de l'entropie (N0)

On peut examiner le comportement de l'entropie à la transition

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial F_0}{\partial T} - am^2$$

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

L'entropie varie donc continûment à la transition.

Il n'y a donc pas de chaleur latente associée à la transition comme attendu pour une transition du second ordre (au sens usuel).

Comportement de la capacité calorifique (N0)

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

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

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

D'où $\Delta C_v = -a^2 T_0 / 2c$. La capacité calorifique est discontinue à la transition.¹

¹Comme attendu pour une transition du second ordre au sens d'Ehrenfest. 

Comportement de la susceptibilité ($N0$)

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

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

où h est la variable conjuguée de m .

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

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

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

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

Comportement de la susceptibilité (χ)

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

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

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

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

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

L'énergie libre est donc singulière à la transition et le développement en puissance de m n'a *a priori* pas de sens...²

²L'approche du point critique nécessite en fait des théories plus sophistiquées (Ginzburg-Landau, Renormalisation, ...).

Exposants critiques, classes d'universalité (N2)

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

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

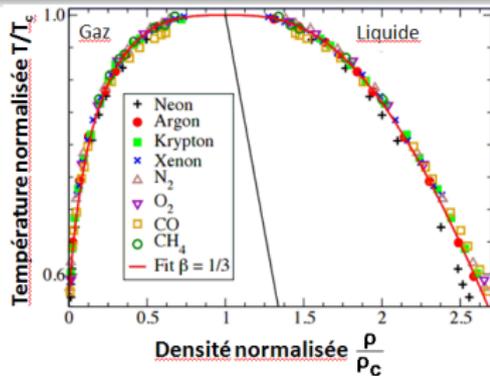
où α, β, γ sont des **exposants critiques**.

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

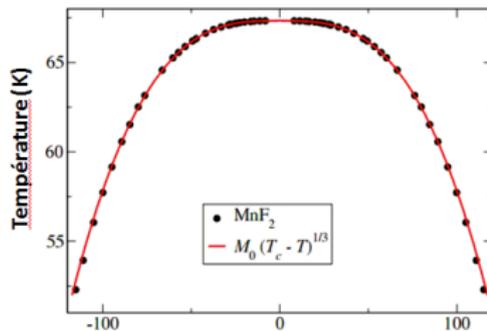
Prédictions du modèle de Landau : $\alpha = 0, \beta = 0.5, \gamma = 1$.

De plus, en faisant l'hypothèse que près du point critique, les grandeurs thermodynamiques obéissent à des lois d'échelle, on obtient des relations entre les exposants critiques telles que $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

Exposants critiques, classes d'universalité (N2)



Universalité au point critique liquide-gaz : lignes de coexistence liquide-gaz ($\rho(T)/\rho_c$ en fonction de T/T_c) pour différents systèmes atomiques et moléculaires près de leur point critique (T_c, ρ_c). La courbe rouge est un ajustement des données de l'argon, $\rho/\rho_c = 1 - s(1-T/T_c) \pm \rho_0(1-T/T_c)^\beta$ avec $s = 0.75, \rho_0 = 1.75$ et $\beta = 1/3$.



Universalité : point critique ferro-paramagnétique
 Aimantation pour un aimant antiferromagnétique uniaxial MnF_2 . Les 2 branches $\pm M(T)$ sont représentées (et "tournées") afin de rendre apparente l'analogie avec le point critique liquide-gaz (ci-dessus). Notez qu'aux deux types de point critique, le paramètre d'ordre varie comme $(1-T/T_c)^\beta$ avec $\beta \sim 1/3$. Ce n'est pas un accident; ils appartiennent à la même classe d'universalité, ainsi que le modèle d'Ising 3D (estimation actuelle : $\beta = 0.325 \pm 0.005$). [Les courbes de coexistence liquide-gaz sont "inclinaées"; elles peuvent cependant être superposées aux courbes ferro-para en définissant une aimantation effective $\rho_{eff} = \rho - 0.75 \rho_c(1-T/T_c)$ (ligne en noir au milieu)].

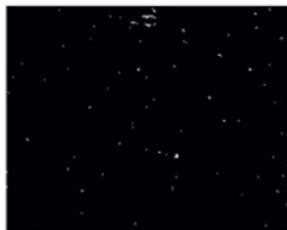
Référence : *Entropy, Order Parameters, and Complexity*.

J. P. Setna. Oxford Univ. Press

Exposants critiques, invariance d'échelle (N2)

Transition ferro-paramagnétique (modèle d'Ising 2D) :

$T < T_c$



Subcritique

- Système très ordonné (grands domaines de même état de spin)
- Homogène
- Variabilité temporelle négligeable

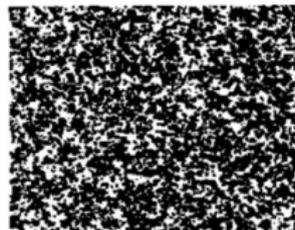
$T \sim T_c$



Critique

- Système hétérogène.
- Corrélations à longue-portée (en loi de puissance) dans la distribution spatiale des spins.
- Les fluctuations (spatiales et temporelles) sont **invariantes d'échelle**.
- Susceptibilité maximale : la perturbation d'un seul spin peut déclencher une avalanche.

$T > T_c$



Supercritique

- Système très désordonné (orientation aléatoire des spins dans l'espace)
- Homogène
- Changements très fréquents des orientations individuelles des spins

Référence : *Emergent complex neural dynamics*, Nature *Physics* 6, 744 (2010)

Transition du premier ordre (N0)

On produit une transition du premier ordre en gardant par exemple³ le terme d'ordre impair dans le développement de Landau

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

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

A l'équilibre,

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

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

³Attention, il existe d'autres expressions possibles ne faisant apparaître que des termes d'ordre pair.

Transition du premier ordre (N0)

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

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

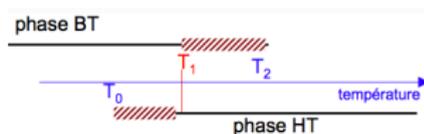
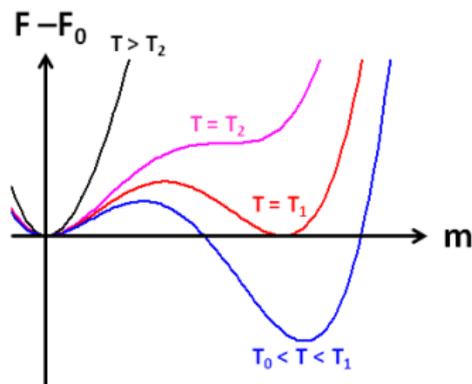
En combinant (1) et (2), on trouve

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

à la température de transition

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

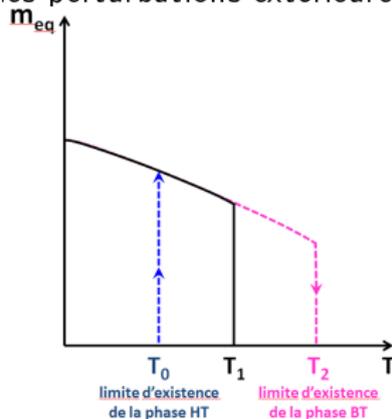
La phase HT ($m = 0$) est métastable entre T_1 et T_0
 (la phase BT est métastable entre T_1 et T_2).



Transition du premier ordre (N0)

Ainsi, du fait du caractère métastable de l'une des deux phases, on peut observer des **retards à la transition** : la transition ne se fera pas nécessairement en $T = T_1$ et pourra se produire dans l'intervalle compris entre T_0 et T_2 .

On pourra donc observer une **hystérésis** dans l'allure de $m(T)$. Sa largeur sera d'autant plus grande que les perturbations extérieures sont faibles.

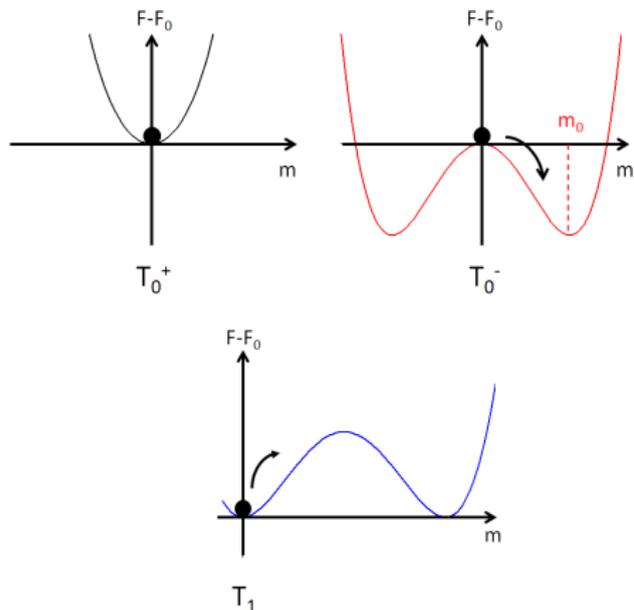


On montrerait que l'entropie est discontinue à la transition et que la transition s'accompagne donc d'une chaleur latente $L = T_1 \Delta S$.

Comportement de la susceptibilité (N1)

La susceptibilité, $\chi = \frac{\partial m}{\partial h}$, diverge pour une transition du second ordre :
 une cause très petite (fluctuation) se traduit par un effet important (exploration d'un nouvel état éloigné)
 → divergence.

La susceptibilité reste finie pour une transition du premier ordre :
 Très près de T_1 , il faudra une forte fluctuation pour explorer le nouvel état
 → pas de divergence.



Limites du modèle de Landau (N2)

- Le modèle de Landau ne se vérifie bien que pour un nombre limité de transitions de phase.
- Il s'agit implicitement d'une théorie de champ moyen (qui néglige les fluctuations locales du paramètre d'ordre). Or les fluctuations deviennent importantes lorsqu'on approche le point critique : la différence entre les valeurs du paramètre d'ordre des phases HT et BT tend vers une valeur infime et devient comparable aux fluctuations du paramètre d'ordre.
- Modèle de Ginzburg-Landau : incorporation des fluctuations ($\delta m = m(r) - \langle m \rangle$) dans les termes du développement de F .
Le modèle de Landau est exact en dimension $d \geq 4$.
- Approche moderne des phénomènes critiques : groupe de renormalisation (Wilson, Kadanoff).

La transition para-ferromagnétique

Introduction (N1)

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

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

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

Au-dessus de T_c , l'aimantation devient nulle (phase **paramagnétique**).

Origine du ferromagnétisme : interaction d'échange (N1)

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

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

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

Interaction dipolaire

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]$$

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

Cette interaction ne peut être responsable, à elle-seule, de l'alignement des spins.

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

Son origine est purement quantique (couplage du principe d'exclusion de Pauli et de l'interaction Coulombienne).

Modèle d'Ising (N1)

On peut modéliser un matériau ferromagnétique comme un ensemble de spins s_i en interaction d'échange. On a ainsi (en présence d'un éventuel champ extérieur $\mathbf{h} = g\mu_B\mathbf{B}$) :

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

où J_{ij} est la constante d'échange : $J > 0$ dans le cas ferromagnétique.

Cette forme étant trop compliquée⁴, on lui préfère la forme scalaire

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

où les spins s_i sont des variables scalaires binaires (± 1), disposées sur un réseau (par exemple cubique).

⁴non-commutation des composantes de l'opérateur de spin

Approximation de champ moyen (N1)

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

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

En l'absence de champ, $M = 0$ dans la phase HT (paramagnétique) et $M \neq 0$ dans la phase BT (ferromagnétique), c'est donc un paramètre d'ordre.

Exprimons l'énergie d'une configuration

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

où z est le nombre de voisins⁵. Chaque spin voit une aimantation **moyenne** (créée par les autres spins) **identique** (on a négligé les corrélations entre fluctuations de spins).

⁵et où l'on a défini

$$M_{local}^i \equiv \frac{1}{z} \sum_{j \text{ voisins de } i} s_j$$

Entropie (N1)

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

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

d'où

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

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

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

et l'entropie statistique associée est

$$S = k_B \ln \Omega$$

Entropie (N1)

On peut développer $\ln \Omega$ (en utilisant la formule de Stirling⁶) :

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

puis

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

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

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

⁶ $\ln x! \simeq x \ln x - x$

Energie libre (N1)

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

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

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

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

où encore

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

Equation d'autocoherence (N1)

En pratique l'équation précédente peut s'écrire

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

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

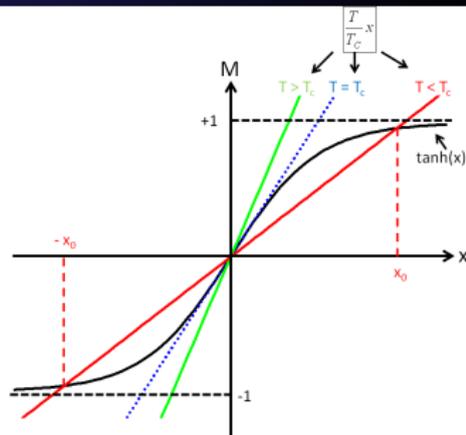
Si $T > T_c \Rightarrow M = 0$ et

si $T < T_c \Rightarrow 2$ solutions supplémentaires $M_0 \neq 0$.

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

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

On retrouve $M = 0$ pour $T > T_c$ et $M_0 = \pm \sqrt{3(1 - T/T_c)}$ pour $T < T_c$.



Energie libre (N1)

On peut aussi développer l'énergie libre⁷ au voisinage de T_c ,

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

et en oubliant le terme indépendant de M , on a

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

$$F/N \sim \frac{k_B(T - T_c)}{2} M^2 + \frac{k_B T}{12} M^4$$

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

⁷ $\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \frac{x^3}{3} \dots$

Remarques (N2)

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

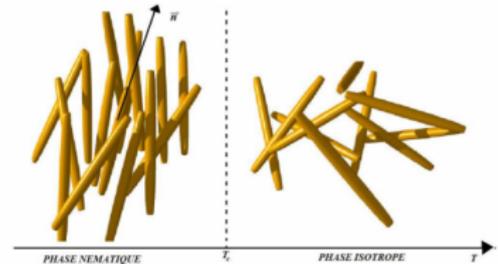
Modèle	Dimension d	z nb proches voisins	$T_c / T_c^{chp\ moyen}$
Ising (réseau carré)	2	4	0.567 (solution exacte)
Ising (réseau triangulaire)	2	6	0.607 (solution exacte)
Ising (cubique simple)	3	6	0.752
Ising (cubique faces centrées)	3	12	0.812

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

La transition isotrope-nématique (N2)

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

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



Paramètre d'ordre (N2)

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

On utilise

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

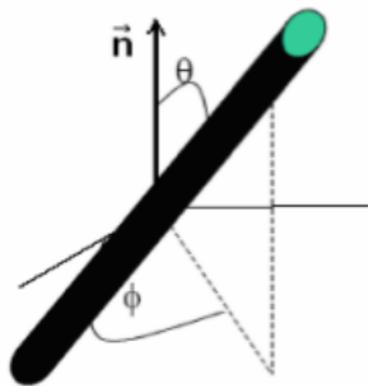
ou plus explicitement

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

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

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

Dans l'état nématique $\langle s \rangle \neq 0$ (et $\langle s \rangle = 1$ lorsque toutes les molécules sont alignées parallèlement à n).



Modèle de Landau - de Gennes (N2)

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

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

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

La transition est du premier ordre avec

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

La description des transitions de phase fait souvent intervenir la notion de paramètre d'ordre (celui-ci est discontinu pour les transitions du premier ordre, continu pour celles du second ordre).

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

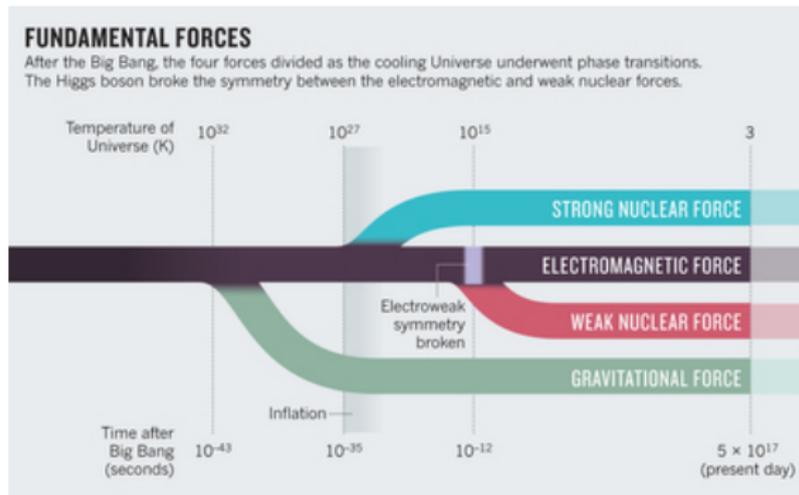
Les transitions du second ordre correspondent à des phénomènes coopératifs. Les grandeurs physiques montrent des comportements singuliers au point de transition et l'on peut définir des exposants critiques universels.

Mots-clefs :

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

Autres exemples de transitions : cosmologie, écologie ... (N2)

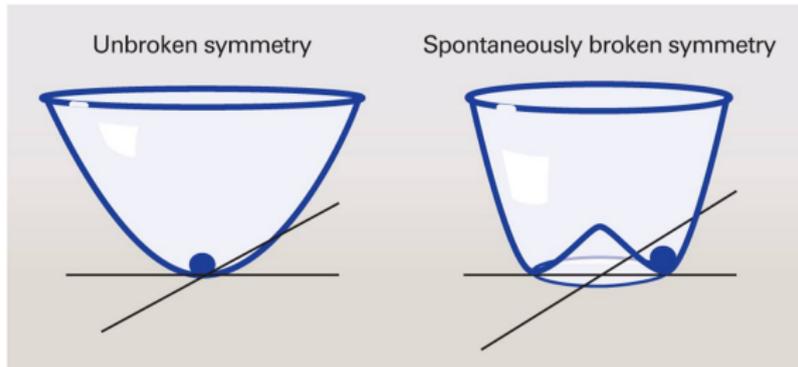
Les transitions de phase qui brisent la symétrie jouent un rôle important en cosmologie. Dans la théorie du Big Bang, le vide (théorie du champ quantique) initial possède un grand nombre de symétries. Au cours de l'expansion de l'Univers, le vide se refroidit ce qui entraîne une série de transitions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



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

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

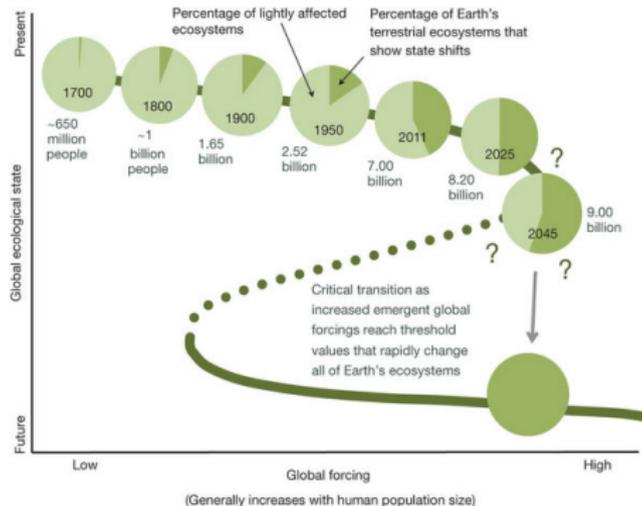
Science, **337**, 1289 (2012) :



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

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

Approaching a state shift in Earth's biosphere, Nature, 486, 7401 (2012)



Localized ecological systems are known to shift abruptly and irreversibly from one state to another when they are forced across critical thresholds. Here we review evidence that the global ecosystem as a whole can react in the same way and is approaching a planetary-scale critical transition as a result of human influence. The plausibility of a planetary-scale 'tipping point' highlights the need to improve biological forecasting by detecting early warning signs of critical transitions on global as well as local scales, and by detecting feedbacks that promote such transitions. It is also necessary to address root causes of how humans are forcing biological changes.