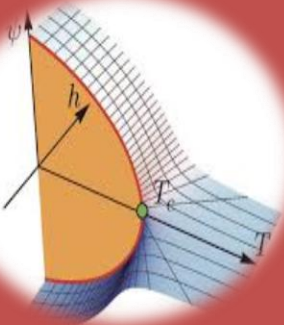


Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche
Scientifique

Université de SoukAhras

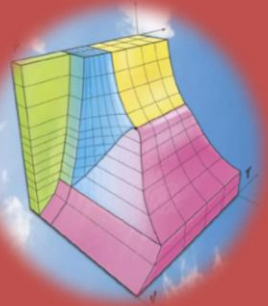
Faculté de Sciences et de Technologie

Département des Sciences de la Matière



Polycopié Pédagogique de cours

Transition de Phase et Exposants Critiques



Dr. DJEFAFLIA Fahima

Année Universitaire 2024/2025

Préface

Ce polycopié est destiné aux étudiants de deuxième année Master « Physique de la matière condensée » et accompagne le module consacré aux transitions de phase et exposants critiques. Il a pour objectif de proposer un fil directeur cohérent, allant des notions thermodynamiques de base jusqu'à des exemples plus spécialisés, afin d'offrir à l'étudiant une vision unifiée de ce domaine central de la physique de la matière condensée.

Le premier chapitre introduit le cadre général de l'étude des transitions de phase en rappelant les grands types d'états de la matière, la notion de phase, de variance et l'usage des principaux diagrammes de phase. Il situe les phénomènes de transition de phase dans un contexte thermodynamique large et prépare l'introduction des classifications modernes.

. Le deuxième chapitre est consacré à la classification des transitions de phase, depuis l'approche historique d'Ehrenfest jusqu'aux critères fondés sur la chaleur latente et les singularités de l'énergie libre. Ce chapitre met en évidence la distinction entre transitions du premier et du second ordre, et introduit les outils nécessaires pour analyser leurs signatures thermodynamiques.

Le troisième chapitre développe la théorie de Landau des transitions de phase, en s'appuyant sur la notion de paramètre d'ordre et sur le développement de l'énergie libre sous contraintes de symétrie. Il montre comment cette approche permet de décrire les transitions continues, d'extraire des lois d'échelle simples et de définir les exposants critiques.

Le quatrième chapitre illustre ces concepts sur un système paradigmatique, la transition para-ferromagnétique, en reliant modèles microscopiques, description en champ moyen et comportement critique à proximité de la température de Curie.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la transition isotrope-nématique dans les cristaux liquides et introduit la théorie de Landau-de Gennes, qui généralise l'approche de Landau à un paramètre d'ordre tensoriel.

L'ensemble du document est conçu comme un support théorique pour le cours magistral et le travail personnel de l'étudiant. Il ne prétend pas à l'exhaustivité, mais vise à fournir un fil conducteur cohérent, allant des notions générales de classification des transitions de phase jusqu'à des exemples plus spécialisés, afin de préparer l'étudiant à aborder la littérature

scientifique contemporaine en physique de la matière condensée. Les exemples choisis – transition liquide–gaz, transitions ordre–désordre, transitions magnétiques et transition isotrope–nématique – ont été sélectionnés pour leur valeur pédagogique et leur rôle structurant dans la compréhension des transitions de phase modernes.

Ce polycopié est le fruit de plusieurs années d’enseignement et d’échanges avec les étudiants du Master, dont les questions et les difficultés ont largement guidé la progression adoptée et le niveau de détail des développements. Qu’il puisse aider les étudiants à acquérir des bases solides, à développer leur autonomie de lecture et à cultiver le goût pour les approches phénoménologiques autant que pour les descriptions microscopiques, serait la meilleure récompense de ce travail.

Table des Matière

Tables des matières

Chapitre I : Introduction

	Introduction	01
I.1	Les états de la matière	01
	I.1.1 L'état solide	01
	I.1.2 L'état liquide	01
	I.1.3 L'état gazeux	01
	I.1.3 L'état plasma	01
I.2	Définition	02
I.3	Notion de phase	02
I.4	Variétés allotropiques	03
I.5	Variance	04
	1.5.1 Postulat du Duhem et état d'équilibre	04
	I.5.2 Paramètre de répartition	05
I.6	Différents diagrammes de phase	06
	1.6.1 Diagramme (P, T)	06
	I.6.2 Diagramme (P, v)	08
	I.6.3 diagramme (T, s)	10
	I.6.4 Diagramme (P, v, T)	10

Chapitre II : Classification des Transitions de Phase

	Introduction	12
II.1	Classification d'Ehrenfest	12
II.2	Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	13
	II.2.1 Equilibre d'un corps pur sous deux phases	13
	II.2.2 Enthalpie de transition de phase	15
	II.2.3 Entropie de transition de phase	15
	II.2.4 Relation entre les enthalpies et entropies de transition de phase	16
	II.2.4 Equilibre d'un corps pur sous trois phases	16
	II.2.5 Les dérivées de la fonction enthalpie libre massique	17
II.3	Transition de phase de 1 ^{er} ordre et formule de Clapeyron	17
II.4	Transition de phase de 2 ^{ème} ordre et formule d'Ehrenfest	20

Table des Matière

Tables des matières

Chapitre III : Théorie de Landau des transitions de phase

	Introduction	22
III.1	Notion de paramètre d'ordre	22
III.2	Ordre d'une transition de phase au sens de Landau	24
III.3	Théorie des groupes de renormalisation	25
III.4	Développement de l'énergie libre	26
III.5	Transition du second ordre	26
	III.5.1 Thermodynamique des transitions du second ordre	26
	III.5.2 Théorie de Landau des transitions du second ordre	28
	III.5.3 Comportement de la chaleur spécifique	30
	III.5.3 Comportement de la susceptibilité	30
	III.5.4 Exposants critiques	31
	III.5.5 Transition du premier ordre	31

Chapitre IV : La transition para-ferromagnétique

IV.1	Transition para-ferromagnétique	33
	IV.1.1 Matériau ferromagnétique	33
	IV.1.2 Matériau paramagnétique	34
IV.2	Transition de phase ferromagnétisme paramagnétisme	34
IV.3	Modèle d'Ising	35
	IV.3.1 Rappels de physique statistique	35
	IV.3.2 Description du modèle d'Ising	36
	IV.3.3 Modèle d'Ising à 1D et matrice de transfert	37
IV.4	Approximation de champ moyen	39

Chapitre IV : La transition isotrope-nématique

	Introduction	42
V.1	Généralités	42
	V.1.1 Phase liquide	42

Table des Matière

Tables des matières

	V.1.2 Phase cristalline	43
V.2	Cristal- liquide	44
	V.2.1 Différentes phases cristalline- liquide	45
V.3	Paramètre d'ordre	47
V.4	Théorie de Landau – de Gennes	49
	V.4.1 Paramètre d'ordre dans la théorie de Landau – de Gennes	49
	V.4.2 Développement de l'énergie libre de Landau – de Gennes	50
	Références	53

Introduction

Le phénomène de transition de phase occupe une place importante en physique de la matière condensée, pour diverses raisons : sa fréquence et sa diversité, son caractère spectaculaire et l'intérêt des problèmes conceptuels qui s'y rattachent. Alors, les transitions de phases sont des phénomènes assez spectaculaires qui correspondent de façon générale à un changement qualitatif et quantitatif des propriétés macroscopiques de la matière lorsqu'on varie un paramètre de contrôle du système. Ils se produisent lorsqu'une phase thermodynamique devient instable dans des conditions données.

I.1 Les états de la matière

Il existe quatre états physiques principaux dans lesquels on peut trouver la matière :

I.1.1 L'état solide : Il existe des liaisons permanentes fortes limitant la mobilité des molécules qui se répartissent périodiquement aux nœuds du réseau cristallin. Le cristal ainsi obtenu peut comporter des défauts (lacunes, impuretés) qui jouent un rôle important dans les propriétés du corps (conduction électrique, changement de phase). La phase solide est une phase condensée (donc incompressible) et ordonnée à grande distance (donc indéformable).

I.1.2 L'état liquide : dans cet état, les liaisons intermoléculaires ne sont pas permanentes mais restent fortes. Il n'y a pas d'ordre global mais un ordre local (qui engendre la viscosité). La phase liquide est une phase condensée (donc incompressible) et ordonnée à courte distance, donc c'est une matière déformable).

I.1.3 L'état gazeux : Quasiment il n'y a pas de liaisons intermoléculaires. La phase gazeuse est une phase dispersée et désordonnée, donc cette phase est compressible et facilement déformable).

I.1.4 Le plasma : cette matière correspond à un gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée. La présence d'électrons libres fait apparaître des propriétés électromagnétiques spécifiques qui permettent de distinguer un plasma d'un gaz. Notons que, dans ce cours on éliminera le plasma car ses propriétés relèvent plus de l'électromagnétisme que de la thermodynamique.

Il existe d'autres états physiques particuliers comme les solides amorphes (verres, caoutchouc) qui se comportent comme des liquides de viscosité très élevée, les cristaux liquides qui se comportent comme des liquides structurés...etc. la figure I.1 montre une représentation schématique les quatre états de la matière.

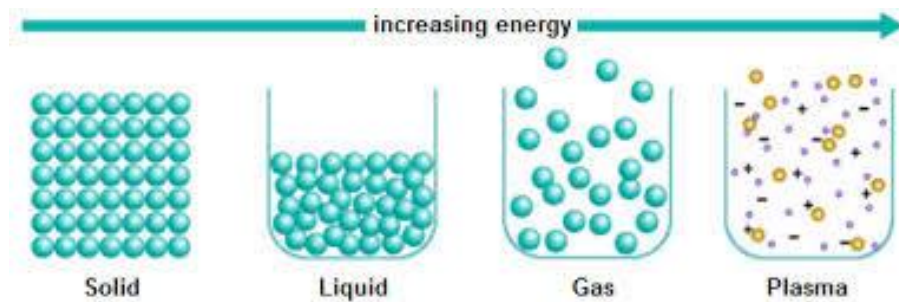


Figure I.1 : Représentation schématique des quatre états de la matière.

I.2 Définition

Pour décrire la matière, nous utilisons deux types de paramètres : certains sont des paramètres intensifs, les autres sont des paramètres extensifs.

- ✓ Un paramètre intensif est un paramètre local défini en tout point de l'espace, il est non additif et ne dépend pas de la quantité de matière contenue dans le système.
- ✓ Un paramètre extensif est un paramètre proportionnel à la quantité de matière contenue dans le système, il est additif, il décrit le système dans son ensemble et n'a pas de sens au niveau local.

Alors, La température, la pression, la densité, et l'indice de réfraction sont des paramètres intensifs. Tandis que la quantité de matière, la masse, et le volume sont des paramètres extensifs.

Par exemple, si on double la quantité d'eau dans un récipient, la température ou la densité de l'eau sont inchangées, ce sont des paramètres intensifs. En revanche, la masse et le volume de l'eau ont été multipliés par deux, ce sont des paramètres extensifs.

Rappelant ici que, un corps pur est un système qui ne contient qu'une seule espèce chimique, par opposition à un mélange qui contient plusieurs espèces chimiques.

I.3 Notion de phase

La phase sous laquelle un système se présente est déterminée par la connaissance d'un certain ensemble de paramètres intensifs: température, pression, champ électrique ou magnétique, etc. Ces paramètres intensifs varient toujours de façon continue d'un point à l'autre de la phase, et dans ce cas, on dit qu'il y a changement de phase, ou transition de phase. Par exemple dans de l'eau liquide, la température peut varier d'un point à l'autre, mais toujours de façon continue, il ne peut pas y avoir une variation brutale, c.-à-d. un saut, de température. Cependant, dans la suite, nous ne considérons que les phases homogènes. Notons

Chapitre I : INTRODUCTION

que, une phase homogène est un système thermodynamique dont les paramètres intensifs auront des valeurs constantes dans toute la phase, on parle donc aussi de phase homogène.

Un corps pur subit une transition de phase ou changement d'état lorsque, pour certaines valeurs des paramètres intensifs fixés de l'extérieur, le corps se présente sous forme de deux phases différentes qui coexistent en équilibre lors de la transition (voir figure I.2).

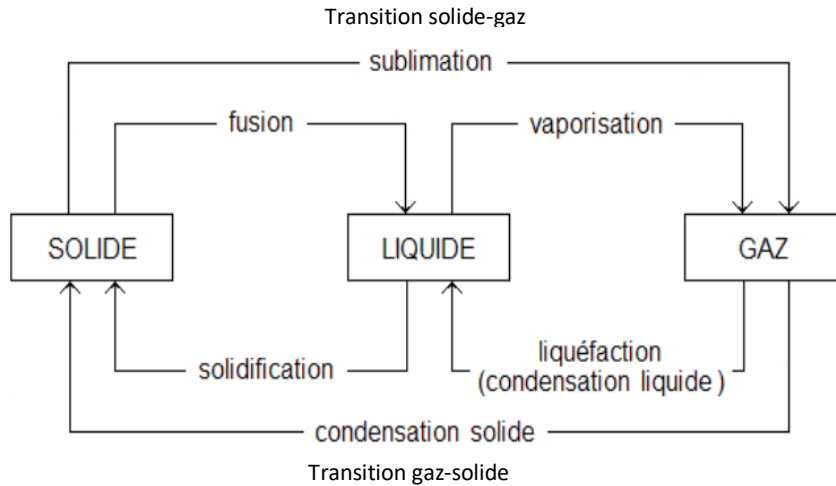


Figure I.2 : Différentes transitions de phase d'un corps pur.

Généralement, pour décrire une phase, nous utilisons la pression et la température. En effet, ces deux paramètres intensifs sont facilement mesurables.

☀ Remarque :

Les notions d'état physique et de phase sont donc distinctes. De plus, la notion d'état physique est différente de celle d'état thermodynamique puisqu'elle contient une information supplémentaire relative à l'état microscopique du système : la différence entre le diamant et le graphite s'explique par l'agencement des atomes qui est différent.

I.4 Variétés allotropiques

Un corps pur à l'état gazeux ne constitue qu'une seule phase de même qu'à l'état liquide (à l'exception de l'hélium). Par contre, un corps pur à l'état solide peut exister sous différentes phases ou variétés allotropiques avec des propriétés physico-chimiques différentes.

Exemple 1 :

Suivant les valeurs de température et de pression, le fer solide peut exister sous trois phases différentes: le fer α , le fer β et le fer γ . Chacune de ces variétés allotropiques présente une structure cristalline différente.

Exemple 2 :

Chapitre I : INTRODUCTION

Le carbone solide existe sous forme de diamant, de graphite, et de fullerène (découvert en 1980), sphère de 60 atomes de carbone. Il existe aussi des nanotubes de carbone (voir figure I.3).

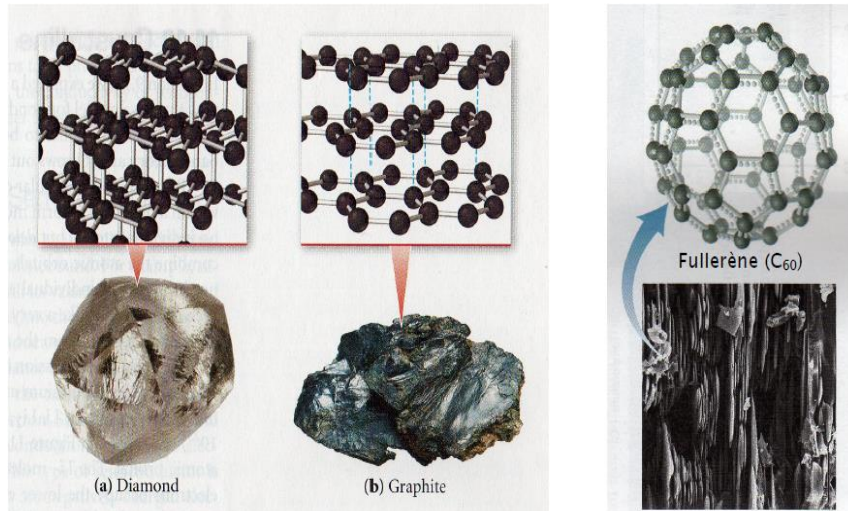


Figure I.3 : Différentes phases du carbone.

I.5 Variance

I.5.1 Postulat du Duhem et état d'équilibre

D'après le postulat du Duhem, on peut constater expérimentalement que, Quel que soit le nombre de phases, de composants ou de réactions chimiques, l'état d'équilibre d'un système fermé pour lequel les masses initiales de tous les composants sont connues, est complètement déterminé par deux variables indépendantes.

Alors, La variance d'un système thermodynamique est le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisant pour décrire un état d'équilibre. On peut donc classer les corps purs de la manière suivante :

- ✓ Corps pur sous une phase : est décrit par deux paramètres intensifs (par exemple pression et température). C'est un système divariant.
- ✓ Corps pur sous deux phases : c'est un système monovariant dans lequel un seul paramètre intensif est nécessaire et suffisant pour décrire l'équilibre thermodynamique d'un système diphasé. Dans ce cas, la pression et la température sont liées par une relation, caractéristique du corps pur, suivante :

$$P = \Pi(T) \quad \text{I.1}$$

Chapitre I : INTRODUCTION

- ✓ Un corps pur ne se trouve sous trois phases que dans des conditions de pression et de température bien déterminées dépendant de chaque corps. On utilise cette propriété pour fixer l'échelle internationale des températures « le Kelvin ».

Alors, la variance ν d'un système peut se calculer en utilisant la règle de Gibbs, dont

On peut montrer que pour des transformations du 1^{er} ordre (ces transformations seront étudiées en détail aux chapitres suivants), la variance ν se met sous la forme :

$$\nu = c + 2 - \phi \quad \text{I.2}$$

Où c est le nombre de constituants indépendants et ϕ le nombre de phases.

Dans la pratique, ce nombre est généralement faible ($\nu \leq 2$) en thermodynamique physique. Des exemples de systèmes de variance supérieure à trois sont fréquents en chimie.

Exemple :

- ✓ Pour un mélange de deux gaz, on a $c = 2$ et $\phi = 1$ d'où $\nu = 3$;
- ✓ Pour un gaz d'un corps pur, on a $c = 1$ et $\phi = 1$ d'où $\nu = 2$;
- ✓ Pour un corps pur en équilibre sous deux phases, on a $c = 1$ et $\phi = 2$ d'où $\nu = 1$;
- ✓ Pour un corps pur en équilibre sous trois phases, on a $c = 1$ et $\phi = 3$ d'où $\nu = 0$.

Si des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans le système, la variance s'écrit :

$$\nu = c + 2 - \phi - r \quad \text{I.3}$$

Où r est le nombre de réactions chimiques, qui réduit d'autant le nombre de paramètres indépendants.

I.5.2 Paramètre de répartition

Pour décrire un corps pur, de masse m et de nombre de moles n , sous deux phases, il faut introduire en plus d'un paramètre intensif (pression P ou température T) un autre paramètre, appelé paramètre de répartition, qui décrit la répartition de matière entre les deux phases qui coexistent. Il existe trois possibilités équivalentes pour ce paramètre :

- 1- Si m est la masse du système, on peut choisir comme un paramètre de répartition la masse de la phase (1) m_1 ou la masse de la phase (2) m_2 , avec :

$$m_2 = m - m_1 \quad \text{I.4}$$

- 2- Si n le nombre de moles du système, on peut utiliser comme un paramètre de répartition le nombre de mole n_1 de la phase (1) ou le nombre de moles n_2 , où :

$$n_2 = n - n_1 \quad \text{I.5}$$

- 3- La fraction molaire ou le titre x_1 de la phase (1) ou x_2 de la phase (2) est un paramètre de répartition, tel que :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{n_2}{n} \quad \text{I.6}$$

Avec :

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{I.7}$$

Remarquant que, le titre est parfois appelé titre massique ou titre molaire.

I.6 Différents diagrammes de phase

Un diagramme de phase est une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Ces variables doivent être indépendantes, c'est par exemple P et T.

1.6.1 Diagramme (P, T)

La figure I.4 représente l'allure générale du diagramme (P, T) d'un corps pur (cas du dioxyde de carbone). On y distingue :

- ✓ Les domaines : Pour chacun des trois domaines, solide, liquide et gaz, le diagramme représente les conditions de pression et de température pour lesquelles une phase particulière est stable.
- ✓ Les frontières : A la frontière entre deux domaines, il y a coexistence de deux phases pour une température et une pression donnée. Par exemple, à une pression de 1 atm (1.013 bar), le dioxyde de carbone solide ne peut coexister avec le dioxyde de carbone gazeux uniquement à -78.5°C .
- ✓ Le point triple : il s'agit de l'unique point pour lequel les trois phases coexistent. De plus, les valeurs de la pression P_T et de la température T_T en ce point sont fixées c.-à-d. il existe un unique couple (P, T) pour la coexistence des trois phases, pour le dioxyde de carbone on a le couple (5.1 atm, -57.7°C).
- ✓ Point critique : au-delà de ce point, la phase liquide et la phase gazeuse ne forment plus d'une unique phase pour former ce qui est appelé un fluide supercritique. D'après la figure I.4, le point critique du dioxyde de carbone est (72.9 atm, 31°C).

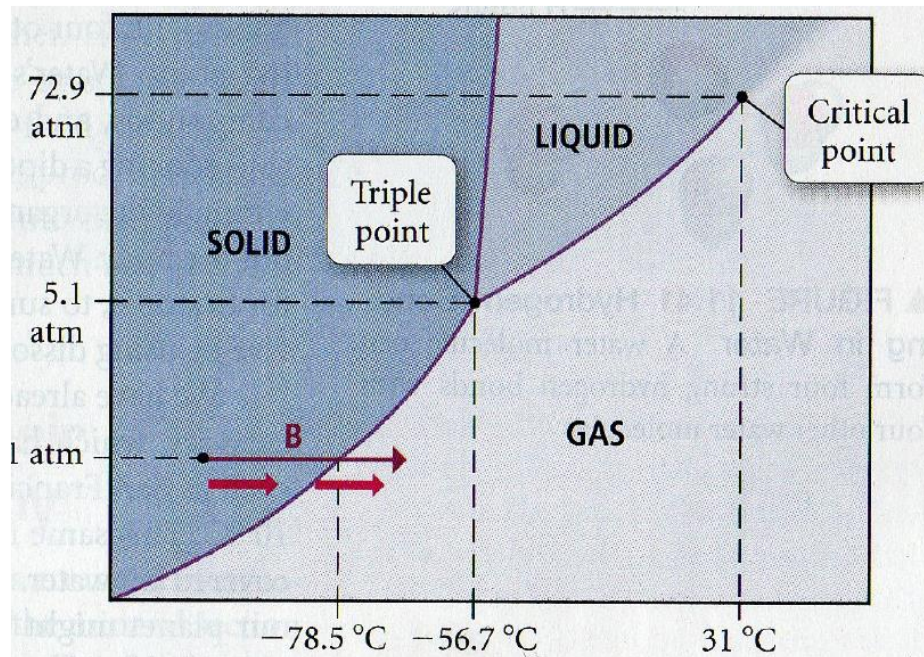


Figure I.4 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone.

En suivant l'évolution d'un corps pur sur le diagramme d'équilibre quand on change la température et la pression. Par exemple dans le cas du dioxyde de carbone que l'on va chauffer sous pression constante de 1 atm, comme le montre le diagramme ci-dessus. La température du solide va augmenter progressivement jusqu'à -78.5°C . A partir de là, il y a une transition du solide-gaz (sublimation). La température reste constante jusqu'à ce que tout le solide se soit transformé en gaz. Ensuite, la température du gaz va augmenter.

A noter que, la pente de la courbe de fusion peut être positive ou négative. Dans la plupart des cas, elle est positive : la fusion provoque une dilatation. Le cas inverse se produit pour quelques corps comme l'eau et le bismuth, dont la frontière entre la phase solide et la phase liquide a une pente négative (fig. I.5). Dans ce cas, la fusion provoque une contraction, et cela se traduit par l'augmentation de la masse volumique. Par exemple, la masse volumique de l'eau pure ($\rho_s = 917\text{kg}/\text{m}^3$) est plus faible que celle de l'eau liquide ($\rho_L = 1000\text{kg}/\text{m}^3$) et donc les glaçons flottent sur l'eau liquide. Cela signifie qu'une compression isotherme des glaçons initialement à $T = 0^{\circ}\text{C}$ provoquent sa fusion.

Le bismuth a une phase solide moins dense que sa phase liquide, il a donc un diagramme d'équilibre (P, T) similaire à celui de l'eau.

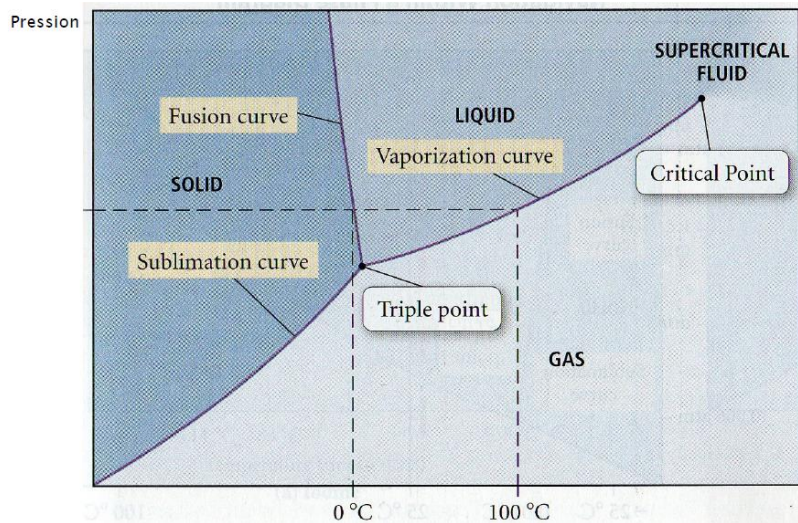


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre de l'eau.

I.6.2 Diagramme (P, v)

Sur la figure I.6, nous présentons le diagramme (P, v), appelé aussi diagramme de Clapeyron, c'est la variation de pression en fonction du volume massique en $\text{m}^3/\text{kg}^{-1}$. Nous allons décrire la courbe ALMVB qui constitue une détente isotherme, il s'agit d'une isotherme d'Andrews :

Parcours AL : dans le domaine de l'eau liquide, une diminution de pression est accompagnée avec une augmentation faible car cette dernière est faiblement compressible.

Point L : la pression a assez diminué pour que la première trace de vapeur d'eau puisse se former et le liquide est quasiment pur. On arrive au niveau de la courbe d'ébullition.

Parcours MV : il s'agit de la transition de phase, il y a équilibre entre les deux phases liquide et vapeur, c'est la vapeur saturante, avec une pression et température constantes.

Point V : la vapeur est quasiment pure et la dernière trace d'eau liquide disparaît, on arrive au niveau de la courbe de rosée.

On considère un état quelconque M situé sur le segment LV, en notant x_v le titre massique en vapeur de cet état. Le système (à la température T et à la pression $P = \Pi(T)$) est constitué :

- ✓ d'une masse m_v de vapeur occupant le volume $V_v = m_v v_v$.
- ✓ d'une masse m_L de liquide occupant le volume $V_L = m_L v_L$.

Chapitre I : INTRODUCTION

Comme les deux phases liquide et vapeur sont disjointes, le volume total du système est :

$$V = V_V + V_L \quad \text{I.8}$$

Le volume massique $v = V/m$ peut s'écrire en faisant apparaître le titre massique en vapeur ($x_V = m_V / m$):

$$v = x_V v_V + (1 - x_V) v_L \quad \text{I.9}$$

Le volume massique est donc le barycentre des volumes massiques des deux phases pures, à la même température T et à la même pression $P = \Pi(T)$. La relation (I.9) montre que le volume massique d'un corps pur sous deux phases n'est pas un paramètre intensif, alors que c'est le cas pour un système constitué d'une phase homogène. Pour un corps pur sous deux phases, le volume massique pour chaque sous-système dépend de son titre en vapeur.

On peut déduire de la figure I.6 une lecture graphique du titre massique :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \quad \text{I.10}$$

Ce résultat est connu sous le nom de règle des moments.

Parcours VB : c'est le domaine entièrement de la phase vapeur ou bien vapeur sèche. La baisse de pression se traduit par une augmentation importante du volume massique car la vapeur est très compressible.

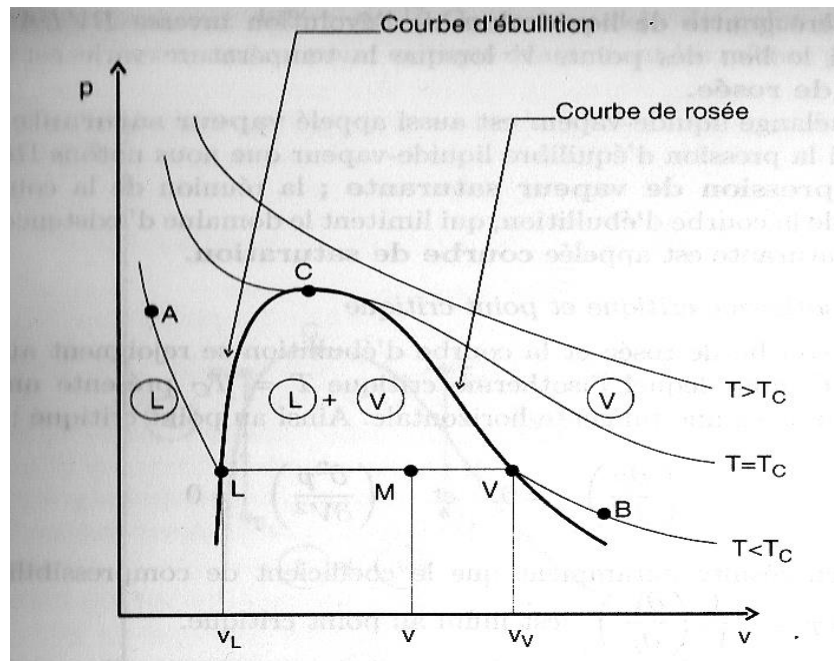


Figure I.6 : Diagramme de Clapeyron (pression en fonction du volume massique en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Chapitre I : INTRODUCTION

Finalement, ce type de diagramme est utilisé dans l'étude des machines thermiques, turbines dans les centrales électriques, les études climatiques, la météorologie etc.

I.6.3 diagramme (T, s)

De même que précédemment sur le diagramme (T, s), l'entropie massique à la température T et la pression $P = \Pi(T)$ est donnée par :

$$s = x_v s_v + (1 - x_v) s_L \quad \text{I.11}$$

Où s_L et s_v sont les entropies massiques de la vapeur pure et du liquide pur, respectivement, à la température T et la pression $P = \Pi(T)$. La figure I.7 montre un diagramme (T, s) pour l'équilibre liquide – vapeur.

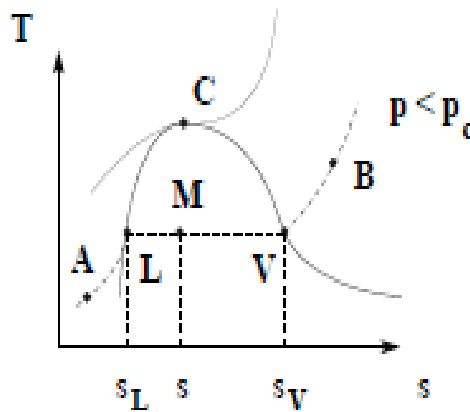


Figure I.7 : Diagramme (T, s) pour l'équilibre liquide – vapeur.

D'après la figure I.7, on en déduit la deuxième relation du titre massique :

$$x_v = \frac{s - s_L}{s_v - s_L} = \frac{LM}{LV} \quad \text{I.12}$$

I.6.4 Diagramme (P, v, T)

Les observations précédentes peuvent être résumées dans les surfaces du diagramme (p, v, T) comme indiqué sur la figure 7.8. Ces diagrammes restent néanmoins peut commode à exploiter.

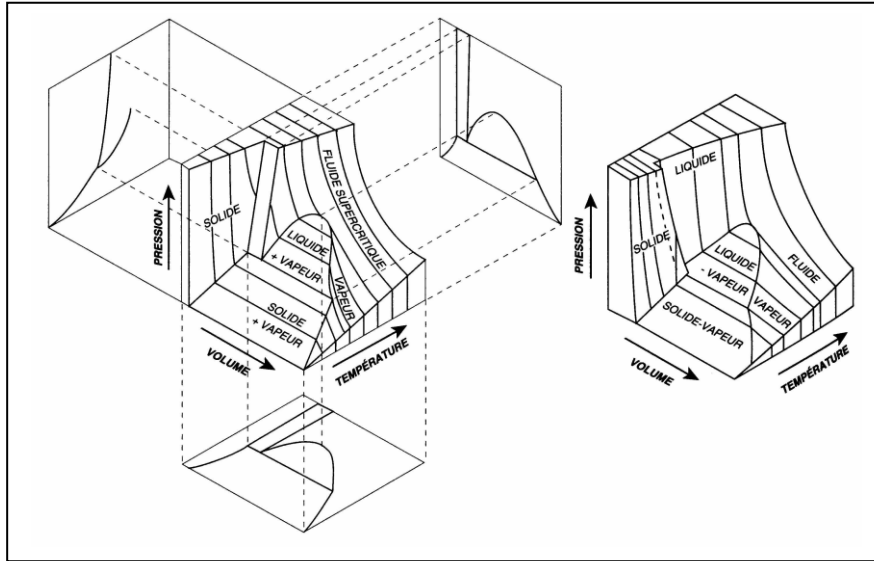


Figure I.8 : Diagramme (P, v, T) des corps purs dans le cas général (à gauche) et dans le cas de l'eau (à droite).

Introduction

Le domaine des transitions de phase connaît une diversité extrêmement riche de nombreuses propriétés communes, C'est pourquoi est apparue, très tôt, la nécessité d'apporter une certaine classification dans cette diversité. Généralement, les transitions de phase étant caractérisées par leurs singularités thermodynamiques, c'est par la nature de ces singularités qu'on a tenté d'effectuer cette classification. Mais, avec l'évolution historique de la thermodynamique et de la physique statistique, diverses façons de discuter ces singularités ont été proposées. Ces différentes classifications traduisent l'évolution conceptuelle des méthodes d'études des transitions de phase. Parmi ces classifications, la classification d'Ehrenfest.

II.1 Classification d'Ehrenfest

Il est connue que, toutes les transitions de phase ne sont pas identiques et l'on peut dire schématiquement qu'il existe deux classes de transitions : les transitions avec chaleur latente d'une part et les transitions sans chaleur latente d'autre part. Pour introduire cette notion de classification des transitions de phase. Il suffit de penser au phénomène de vaporisation de l'eau dans lequel des gouttes de vapeur se forment à l'intérieur du liquide en ébullition. Par variation continue de certains paramètres intensifs du système (la température, par exemple), on peut observer le passage d'une phase à l'autre. On dit alors qu'il y a transition de phase. Ce qui est remarquable, c'est qu'au voisinage de la transition il suffit d'une petite variation du paramètre macroscopique pertinent pour observer des modifications importantes de l'état du système.

Alors, deux types de transition de phases doivent être distingués :

- ✓ Au point de transition, il y a équilibre entre les deux phases, et dans ce type de transition de phase, il y a une discontinuité de l'entropie et donc une chaleur latente de transformation. Par exemple, le cas de la transition liquide-gaz ou de la fusion de la glace.
- ✓ On passe continûment d'une phase à l'autre mais celles-ci ne sont jamais en équilibre l'une avec l'autre. Il n'y a pas une chaleur latente mais on observe souvent une anomalie de chaleur spécifique du système au point de transition. Un exemple de ce type correspond à la transition ferromagnétique-paramagnétique ou le passage d'un supraconducteur à un conducteur.

Pour ordonner les transitions de phase, P. Ehrenfest a proposé la classification suivante :

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

1- Les transitions de phase du premier ordre : sont celles pour lesquelles il y a une discontinuité d'au moins une des dérivées premières des grandeurs thermodynamique décrivant le système (énergie libre ou enthalpie libre). Si la dérivée concernée est l'entropie ($S = (\frac{\partial F}{\partial T})_{V,N}$), elle s'accompagne d'une chaleur latente.

2- Les transitions du deuxième ordre : ces transitions présentent des discontinuités dans des grandeurs physiques liées aux dérivées secondes de l'énergie libre alors que les dérivées premières sont continues. Autrement dit, toutes les dérivées premières de G par exemple sont continues et au moins une des dérivées secondes est discontinue. Dans ces types de transitions, il n'y a pas de chaleur latente. C'est le cas de beaucoup de transition en phase condensée comme le conducteur –supraconducteur (la capacité spécifique (C_P) est discontinue).

Plus généralement, si toutes les dérivées d'ordre $n-1$ de G sont continues et qu'une dérivée d'ordre n est discontinu, la transition sera d'ordre n .

II.2 Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Si le travail échangé au cours d'une transition de phase est uniquement par l'intermédiaire de forces de pression, la fonction thermodynamique la mieux adaptée à l'étude de ces transformation est l'enthalpie libre G qui définie par la relation suivante :

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{II.1}$$

Ou bien l'enthalpie massique s'exprime en fonction de s l'entropie massique et v le volume massique :

$$dg = -sdT + vdp \quad \text{II.2}$$

II.2.1 Equilibre d'un corps pur sous deux phases

Considérons un corps pur de masse m subit une transition isotherme et isobare et qui n'échange avec le milieu extérieur que du travail associé aux forces de pression. La condition pour que l'équilibre de ce corps, sous deux phases (1) et (2), soit assuré s'écrit :

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) = m_1 g_1(T, P) + (m - m_1) g_2(T, P) \quad \text{II.3}$$

Alors :

$$g(T, P, x_1) = \frac{G}{m} = x_1 [g_1(T, P) - g_2(T, P)] + g_2(T, P) \quad \text{II.4}$$

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

Remarquant que, le système dépend des trois variables indépendantes T , P et x_1 . la condition pour que les deux phases puissent coexister à l'équilibre est :

$$\left(\frac{dg}{dx_1}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{II.5}$$

En dérivant l'équation (II.4) par rapport au x_1 , on trouve que:

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad \text{II.6}$$

On observe que, si un corps pur est en équilibre sous deux phases, une évolution isotherme est nécessairement isobare et réciproquement, de plus, la variation de l'enthalpie libre massique $g(T, P, x_1)$ en fonction de x_1 présente à l'équilibre un minimum, comme le montre la figure (II.1).

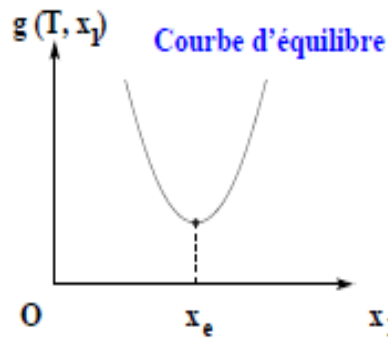


Figure II.1 : Variation de l'enthalpie libre massique en fonction du titre x_1 .

Cependant, la fonction g entre deux points voisins A_1 et A_2 , situés de part et d'autre de la courbe d'équilibre (voir figure II.2.a), présente deux minima. En A_1 , celui de la phase (1) est plus prononcé (figure II.2.b). En A_2 , c'est au contraire celui de la phase (2) qui est le plus prononcé (figure II.2.c).

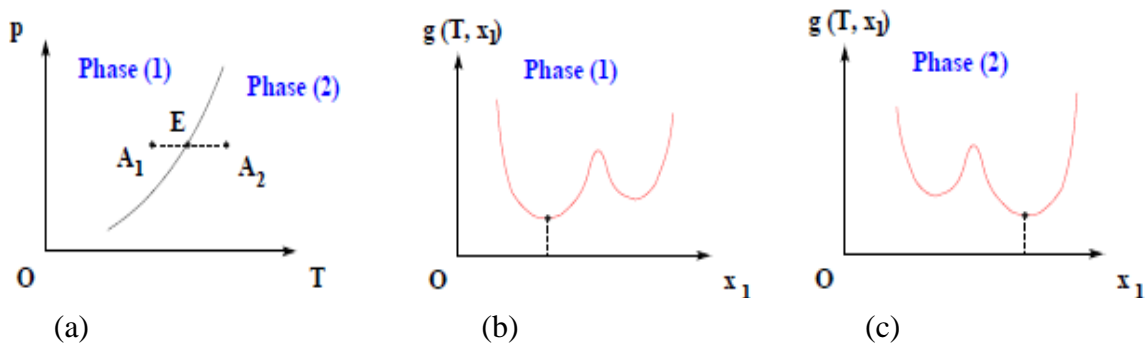


Figure II.2 : Variation de l'enthalpie libre massique en fonction du titre x_1 de part et d'autre part de la courbe d'équilibre.

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

En suivant le même raisonnement précédent, les fonctions d'état massiques énergie interne et enthalpie u_1 et u_2 de la phase (1) et (2), respectivement, sont exprimées en fonction du x_1 par la relation suivante :

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2 \quad \text{et} \quad h = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2 \quad \text{II.7}$$

Où x_1 est le titre de la phase (1).

II.2.2 Enthalpie de transition de phase

Considérons un solide et un liquide à la température et à la pression du changement d'état solide-liquide. La variance vaut 1. La pression est donc reliée à la température par la relation $P = \Pi(T)$.

On définit l_f la chaleur latente massique de fusion à la température T du changement d'état. Cette chaleur latente est aussi appelé enthalpie massique de changement d'état ou enthalpie de transition de phase solide-liquide, notée $h_{s \rightarrow l}(T)$. Alors, l'enthalpie massique de transition de phase (1) \rightarrow (2) est la différence des enthalpies massique du corps pur entre les deux phases à la même température et à la pression d'équilibre $P = \Pi(T)$:

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) \quad \text{II.8}$$

Remarque :

- ✿ La réversibilité d'une transition de phase isobare implique que tout état intermédiaire est un état d'équilibre. La variation de l'enthalpie massique $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ au cours de cette transition isobare est égale au transfert thermique $h_{1 \rightarrow 2}(T) = Q/m$ nécessaire pour faire passer de manière réversible le corps pur de la phase (1) à la phase (2), en maintenant la température T et la pression $P = \Pi(T)$ constantes.
- ✿ Le transfert thermique dépend du chemin suivi entre les états initial et final, au contraire de l'enthalpie de transition de phase. Si la transformation n'est pas isobare et réversible, $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ et Q/m sont différents.

II.2.3 Entropie de transition de phase

L'entropie massique d'une transition de phase $s_{1 \rightarrow 2}(T)$ ou entropie de changement d'état est défini par la différence des entropies massiques du corps pur entre les deux phases à la même température T et à la pression d'équilibre $P = \Pi(T)$:

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T) \quad \text{II.9}$$

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

II.2.4 Relation entre les enthalpies et entropies de transition de phase

Les enthalpies et entropies massiques de transition de phase sont des variations de fonctions d'état. Elles ne dépendent pas du chemin suivi. On envisage une transformation réversible, isotherme et isobare qui fait passer une masse m de l'état 1 (état solide) à l'état 2 (état liquide) à la pression $P = \Pi(T)$.

Pour un système de masse m fermé avec une transition isobare de la phase (1) à (2), Le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire :

$$\Delta H = Q = H_2 - H_1 = mh_2 - mh_1 = ml_{1 \rightarrow 2} \quad \text{II.10}$$

La transformation est isotherme et réversible, on a donc :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{II.11}$$

L'équation (II.11) implique que :

$$\text{II.12} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q / m}{T} = \frac{Q / m}{T}$$

Et on en déduit facilement que :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad \text{II.13}$$

On peut remarquer que l'enthalpie et l'entropie massiques du fusion, vaporisation et de sublimation sont des grandeurs positifs car le désordre augmente quand on passe de l'état solide, à l'état liquide puis à l'état gazeux.

II.2.4 Equilibre d'un corps pur sous trois phases

Considérons une transformation isotherme et isobare d'un corps pur de masse m qui n'échange avec le milieu extérieur que du travail associé à des forces de pression. Lorsque ce corps est en équilibre sous trois phases (1), (2) et (3), on a :

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) + m_3 g_3(T, P) \quad \text{II.14}$$

Soit :

$$G = m[x_1 g_1(T, P) + x_2 g_2(T, P) + (1 - x_1 - x_2) g_3(T, P)] \quad \text{II.15}$$

On en déduit l'enthalpie massique en fonction des titres x_1 , et x_2 des phases (1) et (2) :

$$g(T, P, x_1, x_2) = \frac{G}{m} = x_1 [g_1(T, P) - g_3(T, P)] + x_2 [g_2(T, P) - g_3(T, P)] + g_3(T, P)$$

II.16

On observe que l'état du système dépend des quatre variables indépendantes T , P , x_1 et x_2 . L'équilibre de coexistence des trois phases implique que :

$$\left(\frac{dg}{dx_1}\right)_{T,P,x_2} = 0 \quad \text{soit} \quad g_1(T,P) = g_2(T,P)$$

$$\left(\frac{dg}{dx_2}\right)_{T,P,x_1} = 0 \quad \text{soit} \quad g_2(T,P) = g_3(T,P)$$

Finalement, la condition d'équilibre des trois phases s'écrit comme suit :

$$g_1(T,P) = g_2(T,P) = g_3(T,P) \quad \text{II.17}$$

Ces égalités des enthalpies libres massiques entraînent deux équations à deux paramètres P et T qui prennent donc une valeur unique lorsque les trois phases coexistent. Ceci est expliqué par l'existence du point triple dans les trois courbes d'équilibre dans le plan (P, T) .

II.2.5 Les dérivées de la fonction enthalpie libre massique

D'après l'équation (II.2), les dérivées premières de l'enthalpie massique g sont données par :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{II.18}$$

On en déduit aisément les différentes dérivées secondes :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P ; \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T ; \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \quad \text{II.19}$$

Enfin, la capacité thermique à pression constante (C_p), le coefficient de compressibilité isotherme (χ_T) et le coefficient de dilatation isobare (α) sont données par les relations suivantes :

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P ; \quad \chi_T = -v \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T ; \quad \alpha = v \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right) \quad \text{II.20}$$

II.3 Transition de phase de 1^{er} ordre et formule de Clapeyron

Comme nous l'avons déjà signalé, une transition de phase sera dite de 1^{er} ordre si sa fonction enthalpie libre massique g en fonction de la température et de pression est continue, et que ses dérivées premières sont discontinues, comme le montre la figure II.3.

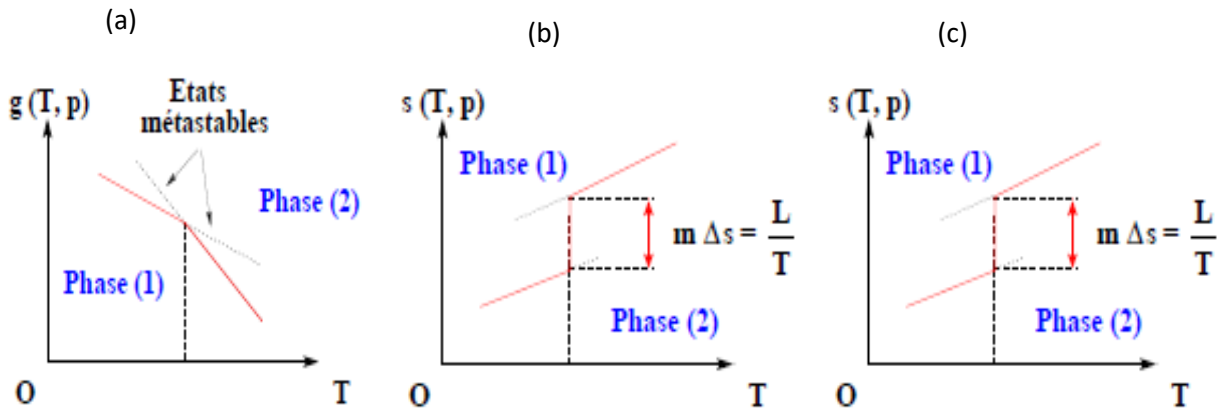


Figure II.3 : (a) variation de l'enthalpie libre massique g , (b) variation de l'entropie massique s , (c) variation du volume massique pour une transition de phase de 1^{er} ordre à pression fixée.

Il est clair, au vu de la figure II.3, que les deux courbes $g_1(T)$ et $g_2(T)$ et ses dérivées premières, secondes, etc., sont continues en $T=T_c$, de même que leurs dérivées premières, secondes, etc. par contre, il y a une discontinuité des dérivées de g à la transition entre la phase (1) et la phase (2) car on passe d'une dérivée de la fonction g_1 à une dérivée de la fonction g_2 et donc ses deux grandeurs ne sont pas reliées. Ceci indique que l'entropie et le volume massiques sont discontinus. La chaleur associée à la transition est :

$$L = Tm\Delta s \quad \text{II.21}$$

Noter que C_p , χ_T et α (dérivées d'ordre supérieure de g) sont également discontinues.

Formule de Clapeyron

Considérons deux états d'équilibre A et B voisins sur une courbe d'équilibre diphasique dans le diagramme (P, T), comme le montre la figure II.4.

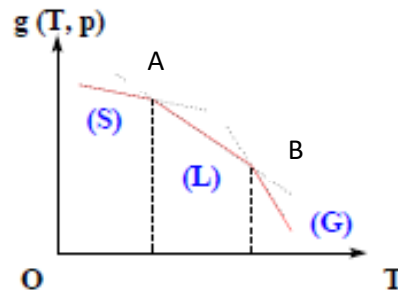


Figure II.4 : Représentation typique d'une variation de l'enthalpie libre d'un corps pur en fonction de température.

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

Comme A est un état d'équilibre, on a :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad \text{II.22}$$

Où g_1 et g_2 représentent respectivement les enthalpies libres massiques des phases (1) et (2). On a de même pour l'état B.

$$g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP) \quad \text{II.23}$$

On déduit de ces deux relations que $dg_1 = dg_2$ le long de la courbe d'équilibre, ce qui s'écrit :

$$-s_1 dT + v dP = -s_2 dT + v dP \quad \text{II.24}$$

Cette dernière équation conduit à :

$$s_{1 \rightarrow 2} = v_{1 \rightarrow 2} \frac{dP}{dT} \quad \text{II.25}$$

Les équations (II.13) et (II.25) nous permettent de déduire la formule générale de Clapeyron, pour les changements de phase du 1^{er} ordre, sous la forme :

$$h_{1 \rightarrow 2} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT} \quad \text{II.26}$$

En particulier, on a :

✓ Pour la courbe de vaporisation $\rightarrow h_{L \rightarrow V} = T(v_V - v_L) \frac{dP}{dT}$;

✓ Pour la courbe de fusion $\rightarrow h_{S \rightarrow L} = T(v_L - v_S) \frac{dP}{dT}$;

✓ Pour la courbe de sublimation $\rightarrow h_{S \rightarrow V} = T(v_V - v_S) \frac{dP}{dT}$;

Remarque :

✿ A chaque fois les dérivées $\frac{dP}{dT}$ sont à prendre le long des courbes d'équilibre correspondantes. Si on considère par exemple l'équilibre liquide - vapeur, on obtient expérimentalement que $\frac{dP}{dT} > 0$. Comme $v_L < v_V$, on déduit que $h_{L \rightarrow V} > 0$ et $h_{V \rightarrow L} < 0$.

II.4 Transition de phase de 2^{ème} ordre et formule d'Ehrenfest

Selon les définitions citées plus haut, on appelle une transitions de phase du second ordre les transitions s'accompagnant de continuités de l'enthalpie libre massique ses dérivées premières, les dérivées secondes, troisièmes,restent discontinues. La figure II.5 présente un exemple d'une transition de phase d'ordre 2.

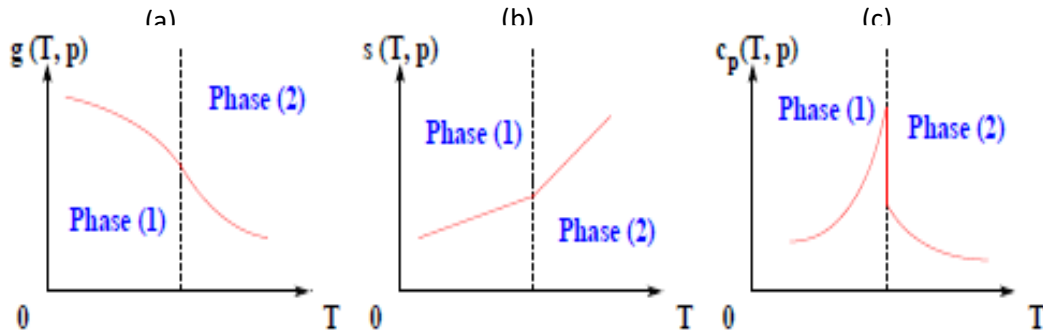


Figure II.5 : (a) variation de l'enthalpie libre massique g , (b) variation de l'entropie massique s et (c) variation de capacité massique C_p pour une transition de phase d'ordre 2.

De manière analogue, une transition de phase d'ordre 3 s'accompagnant de discontinuités des dérivées troisièmes et de continuités des dérivées secondes de g . A noter que les transitions d'ordre supérieur à deux sont souvent des transitions de phase d'ordre élevé.

Formule d'Ehrenfest

La formule de Clapeyron n'est plus applicable dans le cas des transitions de phase d'ordre 2. Pour établir des relations analogues, on écrit cette fois la continuité de l'entropie et du volume massique pour deux états (1) et (2) infiniment proches sur la courbe de coexistence des deux phases. On déduit tout d'abord de :

$$s_1(T, P) = s_2(T, P) \quad \text{II.27}$$

Et :

$$s_1(T + dT, P + dP) = s_2(T + dT, P + dP) \quad \text{II.28}$$

Comme $ds_1 = ds_2$, on a :

CHAPITRE II : CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE

$$ds = \frac{C_p}{T} dT + \frac{k}{T} dP \quad \text{II.29}$$

Avec : $k = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\alpha T v$.

On en déduit :

$$C_{p_1} \frac{dT}{T} - \alpha_1 v dP = C_{p_2} \frac{dT}{T} - \alpha_2 v dP \quad \text{II.30}$$

D'où l'on obtient :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_s = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{T v (\alpha_2 - \alpha_1)} \quad \text{II.31}$$

De la même manière, on peut déduire de :

$$v_1(T, P) = v_2(T, P) \quad \text{et} \quad v_1(T + dT, P + dP) = v_2(T + dT, P + dP).$$

Que $dv_1 = dv_2$, alors :

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP = \alpha v dT - \chi_T v dP \quad \text{II.32}$$

On prend en compte les définitions des coefficients de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ_T , on en déduit que : $\alpha_1 v dT - \chi_{T1} v dP = \alpha_2 v dT - \chi_{T2} v dP$.

Finalement, on obtient :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_v = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_{T2} - \chi_{T1}} \quad \text{II.33}$$

Les équations (II.31) et (II.33) sont les relations d'Ehrenfest, elles forment l'équivalent de la relation de Clapeyron pour une transition de phase d'ordre 2.

Introduction

La première théorie quantitative pour les transitions de phase est la théorie de Landau (1936) qui est encore largement utilisée aujourd'hui. Bien que basée sur des hypothèses très simples, la théorie proposée par Landau permet d'appréhender l'essentiel des idées physiques relatives aux transitions de phase continues. L'idée est de supposer que l'énergie libre du système peut être développée comme une série convergente du paramètre d'ordre η . Dans ce développement, seuls les termes ayant une symétrie compatible avec celle du système sont retenus.

III.1 Notion de paramètre d'ordre

La classification d'Ehrenfest a le mérite de mettre en évidence des différences et des similitudes entre diverses transitions, elle se limite à des concepts thermodynamiques insuffisants pour bien comprendre la physique d'une transition.

Une notion très féconde pour classer les transitions fut introduite par L.D. Landau qui a remarqué que le passage d'une phase à l'autre, lors d'une transition sans chaleur latente, dans un solide s'accompagnait d'un changement de symétrie du système.

Exemple 1 :

Un exemple très connu de transition de phase est observé dans les matériaux ferromagnétiques, on sait que celui-ci ne possède pas d'aimantation spontanée à haute température. Par contre, en dessous de la température de Curie, il apparaît une aimantation permanente orientée dans une direction bien précise. Cela signifie que la symétrie du matériau a été brisée à basse température car le milieu n'est plus qu'invariant par une rotation autour d'un axe parallèle à l'aimantation. Ceci a conduit Landau à introduire la notion de paramètre d'ordre. C'est une grandeur physique qui est nulle dans la phase la plus symétrique (généralement la phase haute température) et qui devient non nulle dans la phase la moins symétrique (la phase ordonnée à basse température).

Exemple 2:

L'alliage Cu-Zn (laiton β) a une structure cristallographique cubique simple (CS), alors que la phase à haute température est cubique à face centrée : elle est plus symétrique que la phase à basse température (figure III.1). On dit que la phase stable à basse température est ordonnée et que la phase stable à haute température est désordonnée. La transition de phase associée au changement de symétrie, ou brisure de symétrie, est parfois appelée transition ordre-désordre. Lors d'un abaissement de la température, une transition de phase va se traduire par un accroissement de l'ordre du système. On caractérise une transition de phase

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

par une variable thermodynamique η , appelée paramètre d'ordre, qui sera nulle (à pression fixée) au-dessus de la température de transition et non nulle en dessous.

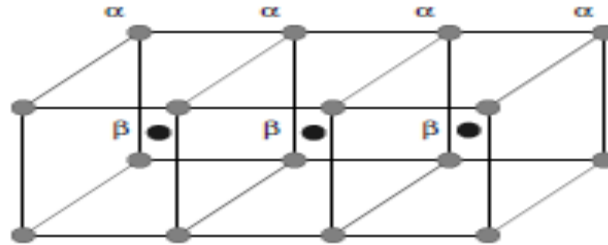


Figure III.2 : système ordonné de l'alliage Cu-Zn à basse température.

La valeur finie du paramètre d'ordre servira alors d'estimateur pour évaluer les différences de structure entre les deux phases. Il faut noter que la détermination de la variable servant de paramètre d'ordre n'est pas toujours simple. La table III.1 donne quelques exemples de paramètres d'ordre.

Cependant, certaines transitions se font sans changement de symétrie et, en principe, il n'est pas possible de définir un paramètre d'ordre au sens de Landau. C'est par exemple le cas de la transition liquide-gaz puisque le liquide et le gaz ont le même type de symétrie : ils sont isotropes. Néanmoins, même pour ces systèmes, il est d'usage de définir un paramètre d'ordre qui s'annule à haute température, ici dans la phase gazeuse. Pour la transition liquide-gaz, le paramètre d'ordre est la différence $\rho_l - \rho_g$. Ce paramètre est bien non nul en tout point de la courbe de coexistence, sauf au point critique où il devient nul. La variable conjugué est le potentiel chimique. On peut remarquer que cette transition ne s'accompagne pas d'une modification de l'ordre du système.

Si le système est à l'équilibre, le potentiel thermodynamique ϕ pertinent est minimum. Le paramètre d'ordre η est donc solution de :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{III.1}$$

Où η n'est fonction que de T et P.

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

Tableau III.1 : quelques exemples de paramètres d'ordre.

Nature de la transition	Paramètre d'ordre	Champ conjugué
Para-ferromagnétique	Aimantation M	Champ magnétique H
Para-antiferromagnétique	Aimantation sous réseau M_1, M_2	-
Gaz-liquide	$ \rho_l - \rho_g $	Potentiel chimique μ
Para-ferroélectrique	Polarisation	Champ électrique E
Ordre-désordre	Prob. D'occupation des sites	Différence de potentiels chimiques
Supraconductivité	Gap supraconductivité Δ	-
Superfluidité	Fonction d'onde superfluide	-

III.2 Ordre d'une transition de phase au sens de Landau

A ces notions de brisure de symétrie, Landau a associé l'idée de paramètre d'ordre. Le paramètre d'ordre est une grandeur physique qui est nulle dans la phase la plus symétrique (généralement la phase haute température) et qui devient non nulle dans la phase la moins symétrique (la phase ordonnée à basse température). Alors, 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. Autrement dit, une transition de phase du premier ordre se traduit par un saut du paramètre d'ordre (discontinuité). C'est les transitions sans paramètre d'ordre.
- ✓ Les transitions du second ordre sont celles pour lesquelles le paramètre d'ordre reste continu au passage de la transition.

A noter que, Pour les transitions sans changement de symétrie, on ne peut pas définir de paramètre d'ordre.

Cependant, un système pour lequel il existe une transition de phase, il y a compétition, dans la fonction thermodynamique qui le caractérise, entre l'énergie interne qui a tendance à favoriser l'ordre et l'entropie qui favorise au contraire le désordre. S'il n'existe pas de couplage exotique entre les degrés de liberté du système, la phase désordonnée est généralement observée à haute température.

III.3 théorie des groupes de renormalisation

La notion de groupe de renormalisation a été proposée vers 1970 par K.G. Wilson. Elle permet de traiter un nombre très important de problèmes de physique théorique, allant des transitions de phases à la physique des particules. Cette théorie très complexe constate qu'un phénomène critique est régi par des événements recouvrant une immense échelle de longueur. En effet, la taille des fluctuations près d'un point critique n'est limitée d'un côté de la transition que par les distances entre particules, et de l'autre par la taille du système.

Au-dessous d'un point critique, des fluctuations de la phase stable à haute température sont présentes dans la phase stable à basse température. Le contraire est également vrai au-dessus du point critique. La transition apparaît comme la température à laquelle les longueurs de corrélation des deux types de fluctuation deviennent égales et divergent. Le système est alors invariant par rapport à n'importe quel changement d'échelle.

La théorie des groupes de renormalisation permet d'identifier le point critique d'une transition. On rend alors compte des transitions de phase en incluant dans l'expression des potentiels thermodynamiques des termes qui dépendent des exposants critiques, (sera définis dans les suivants), qui divergent à la température critique.

Exemple :

Pour comprendre la transition critique, revenons à l'exemple de l'eau. Dans le diagramme de phase de l'eau, il existe un point particulier, dit point critique, caractérisé par une température de 647 K et une pression de 217 atmosphères. Au-delà de ce point, il n'y a plus de distinction entre liquide et vapeur. Il ne reste qu'une seule phase fluide et l'on ne peut plus faire bouillir de l'eau. Près du point critique, il existe des variations de densité sur toutes les échelles de longueurs. Ces variations, ou fluctuations, apparaissent sous la forme de gouttes de liquide intimement mélangées à des bulles de gaz. La taille de ces gouttes et celle des bulles varient de la taille d'une molécule à celle du récipient. Plus précisément, au point critique, la longueur caractéristique des fluctuations les plus grandes devient infinie, mais les fluctuations les plus petites n'en disparaissent pas.

Ainsi, au cours d'une transition critique, les fluctuations spatiales de certaines grandeurs thermodynamiques possèdent toutes les échelles de longueurs possibles. Ce phénomène est relativement inhabituel pour le physicien qui généralement se concentre sur une échelle de longueur donnée pour résoudre un problème.

III.4 Développement de l'énergie libre

Considérons une transition de phase avec changement de symétrie pour laquelle on peut définir un paramètre d'ordre η . A une température donnée, l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de η qui minimise l'énergie libre $F(\eta, T)$. Alors, au voisinage de la température de transition T_C , on peut développer F comme suit :

$$F(\eta, T) = F_0 + F_1\eta + F_2\eta^2 + F_3\eta^3 + F_4\eta^4 + \dots \quad \text{III.2}$$

Alors, on distingue deux cas :

- ✓ Pour $T > T_C$: l'énergie libre F doit être minimale pour $\eta = 0$ et $F_2 > 0$.
- ✓ Pour $T < T_C$: l'énergie libre F doit être minimale pour $\eta \neq 0$ et $F_2 < 0$ (concavité).

Le choix le plus simple est :

$$F_2 = a(T - T_C) \quad \text{avec } a > 0 \quad \text{III.3}$$

III.5 Transition du second ordre

III.5.1 Thermodynamique des transitions du second ordre

Nous considérons l'exemple de la transition liquide-vapeur d'un fluide, on peut retrouver les caractéristiques des transitions de phase sur le diagramme $g = f(v)$ d'un fluide (figure III.2) à proximité de la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

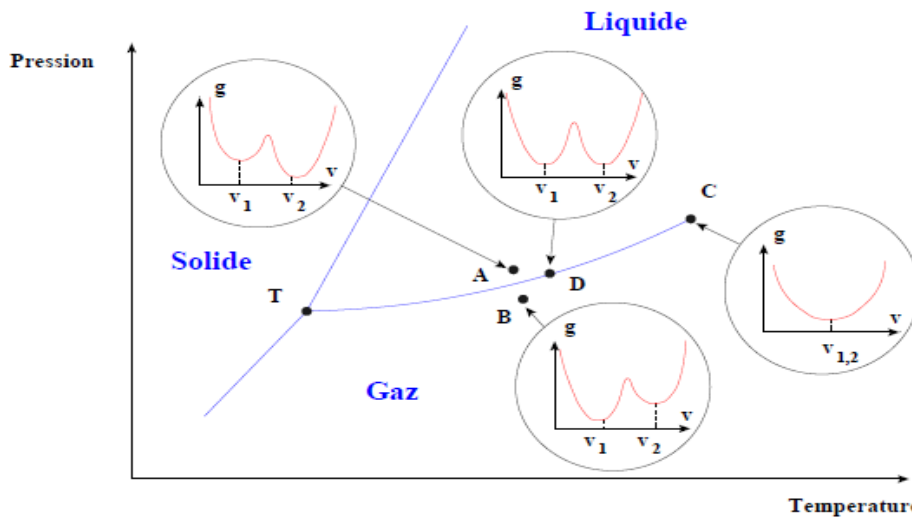


Figure III.2 : diagramme d'équilibre d'une transition liquide-vapeur

Le potentiel thermodynamique g permet de décrire la transition liquide-gaz d'un fluide puisqu'elle s'effectue à pression et température constants.

De plus, la variation de g en fonction du volume montre deux minima dans les phases liquide et gazeuse : l'un sera stable et l'autre métastable. Les courbes $g(v)$ se déforment

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

lorsque p ou T varient. Sur la courbe d'équilibre, en point D, ces deux minima correspondent à la même valeur du potentiel :

$$g(v_1) = g(v_2) \quad \text{III.4}$$

On dit que, la transition de phase est d'ordre 1, car on observe une discontinuité du volume ($\Delta v = v_1 - v_2$) lors de la transition.

En parcourant la courbe d'équilibre, les deux minima se rapprochent et sont confondus au point critique en point C (pour lequel $v_1 = v_2$). La transition de phase est d'ordre 2 au point critique car elle s'effectue sans discontinuité de volume.

On peut généraliser les explications citées au-dessus toute transition de phase en remplaçant le volume massique par toute autre variable pertinente, en particulier le paramètre d'ordre η . A pression et température fixées, les courbes représentant la variation de l'enthalpie massique en fonction du paramètre d'ordre auront l'allure de la figure III.2. Les transitions du 2^{ème} ordre ont généralement pour point commun que la phase à haute température a une symétrie plus élevée que la phase à basse température. Le cas où le groupe de symétrie de la première est un sous groupe de celui de la seconde est particulièrement important car il a servi à Landau pour introduire sa théorie des transitions continues. En s'annulant à la température de transition et en restant nul au-delà, le paramètre d'ordre η caractérise la brisure de symétrie qui se produit à la transition.

Par exemple : l'enthalpie libre (ou tout autre potentiel thermodynamique pertinent) est minimum pour $\eta = 0$ pour toute température supérieure à T_c . La stabilité de cet équilibre impose que :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T > T_c, P} > 0 \quad \text{III.5}$$

En dessous de T_c la phase de plus haute symétrie est instable. Cette condition d'instabilité s'écrit comme suit :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T < T_c, P} < 0 \quad \text{III.6}$$

On admettra que l'équilibre stable correspond à au moins deux valeurs non nulles du paramètre d'ordre telles que les deux conditions (III.5) et (III.6) soit simultanément satisfaites. On identifiera donc finalement T_c avec la température pour la quelle :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T, P} = 0 \quad \text{III.7}$$

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

Tandis que, pour toute température supérieure à T_C , l'enthalpie libre est minimale.

III.5.2 Théorie de Landau des transitions du second ordre

L'hypothèse fondatrice de la théorie de Landau est de postuler qu'au voisinage de la température critique T_C , c'est à dire pour des petites valeurs de η , l'enthalpie libre g peut se développer en série de Taylor du paramètre d'ordre :

$$g(\eta) = g_0 + g_1\eta + g_2\eta^2 + g_3\eta^3 + g_4\eta^4 + \dots \quad \text{III.8}$$

Où les g_i peuvent dépendre des paramètres intensifs caractéristiques du système (pression, température et composition chimique).

A température, pression et composition chimique données, la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre est donnée par la contrainte (III.1) appliquée au développement (III.8). On se limitera à un développement du 4^{ème} ordre en η . On cherche maintenant à exprimer les paramètres g_i du développement (III.1). On obtient successivement :

- Comme $\frac{\partial g}{\partial \eta} = 0$ pour $T > T_C$, on doit avoir $g_1 = 0$.
- La condition de stabilité de l'équilibre pour $T > T_C$ ($\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} > 0$) implique que $g_2 > 0$.

En dessous de la température de transition, le critère d'instabilité (l'équation III.6) en η implique que $g_2 < 0$.

On voit donc que la température de transition est celle qui change le signe de g_2 . La façon la plus simple de modéliser ceci est de prendre g_2 sous la forme :

$$g_2 = a(T - T_C) \quad \text{III.9}$$

Où a est une constante positive.

- Pour que le point de transition soit lui-même stable, les mêmes conditions imposent : $g_3(T_C) = 0$ et $g_4 > 0$.
- Les coefficients g_2 et g_3 s'annulent donc tous les deux à la température de transition. Pour des raisons de simplicité, on pose souvent $g_3(T) \equiv 0$ pour toute température T , en supposant que g_4 restera positif (au moins au voisinage de T_C) pour que $g(\eta)$ ne s'annule pas à une autre température que T_C . C'est pourquoi la forme la plus simple pour g_4 est $g_4 = b$, avec b constante positive.

Le développement le plus simple de l'enthalpie libre au voisinage de la température critique est donc finalement de la forme :

$$g(\eta) = g_0(T) + a(T - T_C)\eta^2 + b\eta^4 + \dots \quad \text{III.10}$$

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

Pour obtenir les valeurs de η qui minimisent g et la stabilité de cet équilibre, on doit évaluer :

$$\frac{dg}{d\eta} = 2a(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 \quad \text{et} \quad \frac{d^2g}{d\eta^2} = 2a(T - T_c) + 12b\eta^2$$

Alors :

- Pour $T \geq T_c$, la seule racine réelle est $\eta = 0$ et correspond à un équilibre stable.
- Pour $T < T_c$, les trois racines sont : $\eta = 0$ et $\eta = \pm\sqrt{a(T_c - T)/2b}$.

La solution $\eta = 0$ correspond à g maximum et doit donc être rejetée (l'équilibre est instable).

Il ne reste plus que les deux solutions non-nulles :

$$\eta = \pm\sqrt{\frac{a}{2b}(T_c - T)} \quad \text{III.11}$$

Ce modèle prévoit donc l'existence d'une transition de phase pour $T = T_c$. La figure III.3 représente l'allure des courbes de $g - g_0$ pour diverses températures. Au dessous de la température critique T_c , la phase de basse symétrie est stable, tandis que la phase de haute symétrie est instable. Au dessus de T_c , seule la phase de haute symétrie est stable.

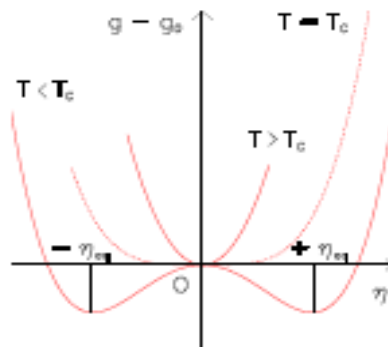


Figure III.3 : Variation, dans le modèle de Landau, de l'enthalpie libre g en fonction du paramètre d'ordre η lors d'une transition de phase du 2^{ème} ordre, pour diverses valeurs de la température

Remarque : L'extension de la théorie de Landau aux transitions du 1er ordre implique deux hypothèses : l'existence d'un paramètre d'ordre η et la possibilité de développer le potentiel thermodynamique au voisinage de la transition. Ceci n'est pas trivial pour une transition du 1er ordre car une telle transition est associée à une discontinuité des variables.

III.5.3 Comportement de la chaleur spécifique

On peut examiner le comportement de la chaleur spécifique à la transition, on a :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{III.12}$$

Avec :

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

Alors :

- Au voisinage de T_c^+ , $\eta = 0$ et $C_p = -T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{T=T_c}$
- Au voisinage de T_c^- , $\eta \neq 0$ et $C_p = -T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{T=T_c} + a^2 T_0 / 2c$, avec $c > 0$

La chaleur spécifique est discontinue à la transition comme attendu pour une transition du second ordre.

III.5.3 Comportement de la susceptibilité

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

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial H} \right)_T \quad \text{III.13}$$

Où H est le champ conjugué à η .

On peut choisir le potentiel thermodynamique $F^* = F(T, \eta) - \eta H$ dont l'équation de minimisation est :

$$\frac{\partial F^*}{\partial \eta} = 2a(T - T_c)\eta + 4c\eta^3 - H = 0 \quad \text{III.14}$$

Cette équation a pour solution $\eta(T, H)$. En dérivant par rapport à H, on obtient :

$$2a(T - T_c)\chi + 12c\eta^2\chi - 1 = 0 \quad \text{III.15}$$

- Dans la phase haute température, $\eta = 0$ on a : $\chi = \frac{1}{2a(T - T_c)}$;
- Dans la phase basse température, on montre que : $\chi = \frac{1}{4a(T_c - T)}$;

On remarque que χ varie en $1/|T - T_c|$ et diverge à la transition. Alors, l'énergie libre est donc singulière à la transition et le développement en puissance de m n'a pas de sens.

CHAPITRE III : Théorie de Landau des transitions de phase

III.5.4 Exposants critiques

Afin d'étudier le comportement singulier des grandeurs physiques tels que la chaleur spécifique, la susceptibilité, ... au voisinage d'une transition du second ordre, on les représente comme des lois de puissance de $|T - T_C|$. Dans ce cas on a :

$$\begin{aligned} \eta &\sim |T - T_C|^\beta \\ \Delta C_p &\sim |T - T_C|^{-\alpha} \\ \chi &\sim |T - T_C|^{-\gamma} \end{aligned} \quad \text{III.16}$$

Où α, β, γ sont des exposants critique qui sont reliés par des lois de puissance d'échelle telles que :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{III.17}$$

III.5.5 Transition du premier ordre

Lorsqu'on garde le terme d'ordre impair dans le développement de Landau de l'énergie libre, on produit une transition du premier ordre :

$$F(\eta, T) = F_0(T) + \frac{a}{2}\eta^2 - \frac{b}{3}\eta^3 + \frac{c}{4}\eta^4 \quad \text{III.18}$$

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

A l'équilibre, on a :

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = a\eta - b\eta^2 + c\eta^3 = 0 \quad \text{III.19}$$

Soit deux minima en $\eta = 0$ et η_0 , soit un maximum si $T < T_2$: $\eta = T_c + \frac{b^2}{4ac}$.

Et la transition à lieu lorsque :

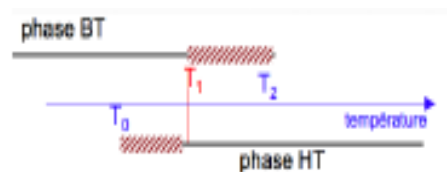
$$F(\eta_0) = F(\eta = 0) \quad \text{III.20}$$

Qui correspond à une coexistence de phases (figure III.4). En combinant (III.19) et (III.20), on trouve :

$$\eta_0 = \frac{2b}{3c} \quad \text{III.21}$$

A la température de transition : $T_1 = T_0 + \frac{2b^2}{9ca_0}$

Pour des raisons cinétiques la phase $\eta = 0$ peut perdurer jusqu' à T_C .



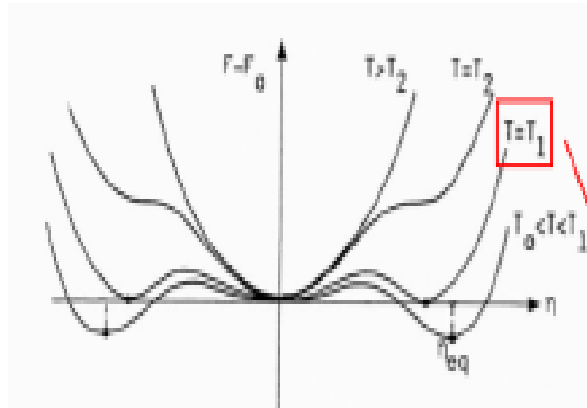


Figure III.4 : Transition du premier ordre variation de potentielle thermodynamique F avec le paramètre d'ordre pour différentes température

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

Introduction

Dans de nombreux systèmes physiques, une variation des conditions externes par exemple la température ou la pression entraîne une transformation progressive ou abrupte de l'état macroscopique. Ces changements constituent des transitions de phase, présentes en thermodynamique classique, en physique ainsi que dans des systèmes désordonnés ou critiques. La transition entre phases paramagnétique et ferromagnétique est un exemple paradigmatique de transition du second ordre ou transition continue. Cette transition illustre des notions essentielles telles que la brisure spontanée de symétrie, l'émergence d'un paramètre d'ordre, et les comportements critiques universels décrits par des exposants critiques.

IV.1 Transition para-ferromagnétique

IV.1.1 Matériau ferromagnétique

Un matériau ferromagnétique (ex. : le fer, le nickel ou le cobalt) présente une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique extérieur grâce à l'alignement parallèle des moments magnétiques élémentaires. Sous l'effet d'un champ magnétique externe, ces matériaux s'aimantent fortement et conservent une partie de cette aimantation après suppression du champ (hystérésis). Ce comportement provient d'interactions suffisamment fortes entre les moments magnétiques atomiques, conduisant à la formation des domaines magnétiques où règne un ordre collectif. Les propriétés décrites expliquent l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication d'aimants permanents et de nombreuses applications technologiques

Tableau IV.1 : température critique de certains matériaux ferromagnétiques :

Matériau	T_C(K)
Fe	1043
Ni	627
Co	1388
Fe₃O₄	858

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

IV.1.2 Matériau paramagnétique

Un matériau paramagnétique ne possède pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ externe, mais acquiert une aimantation temporaire sous l'effet d'un champ appliqué. Cette aimantation s'aligne dans le sens du champ et disparaît dès la suppression du champ, sans hystérésis. Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive mais faible. Ce comportement s'explique par la présence d'électrons non appariés dont les moments magnétiques restent désordonnés en raison de l'agitation thermique.

IV.2 Transition de phase ferromagnétisme paramagnétisme

Le ferromagnétisme dépend fortement de la température. Chaque matériau ferromagnétique possède une température critique propre, la température de Curie T_C . Pour $T < T_C$, le matériau présente une aimantation spontanée due à l'alignement collectif des moments magnétiques, alors que pour $T > T_C$, cette aimantation disparaît et le matériau devient paramagnétique. Le passage de l'état ordonné (ferromagnétique) à l'état désordonné (paramagnétique) constitue une transition de phase.

En chauffant au-delà de T_C , l'agitation thermique devient suffisamment importante pour désorganiser les domaines de Weiss (régions de spins localement alignés), entraînant la disparition de l'aimantation macroscopique. Le processus est généralement réversible : un refroidissement en dessous de T_C permet la reformation des domaines et la réapparition de l'aimantation. Les mesures expérimentales montrent que l'aimantation décroît progressivement à l'approche de T_C et s'annule pour $T \geq T_C$, comportement typique d'une transition de second ordre où le paramètre d'ordre (l'aimantation) s'annule continûment à la température critique (voir figure IV.1).

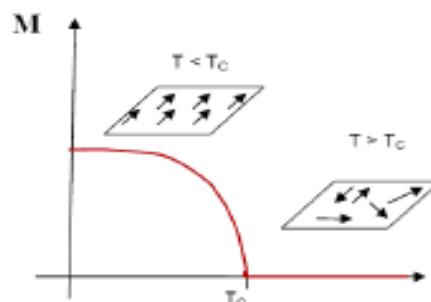


Figure V.1 : Variation de l'aimantation en fonction de la température.

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

Pour étudier de telles transitions, il est utile d'introduire le modèle d'Ising. C'est une simplification du système dans laquelle :

1. On considère des dipôles magnétiques en interactions.
2. Ces dipôles sont placés sur les nœuds d'un réseau cristallin.
3. Les interactions entre dipôles sont à courte portée (proches voisins).
4. L'orientation des dipôles n'est que dans une direction (\uparrow ou \downarrow), et non dans \mathfrak{R}^3 . On y associe alors la valeur $s_i = \pm 1$.
5. L'énergie d'interaction est différente si les spins sont parallèles ou antiparallèles.
6. L'aimantation externe est également prise en compte.

IV.3 Modèle d'Ising

IV.3.1 Rappels de physique statistique

En physique statistique, on est fréquemment amené à calculer des valeurs moyennes de grandeurs observables. Pour un système en contact avec un thermostat de température T , la probabilité d'un micro état l de l'énergie E_l est proportionnelle au facteur de Boltzmann:

$$P_l = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right) = Z^{-1} e^{-\beta E_l} \quad \text{IV.1}$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann et Z est la somme du facteur de Boltzmann ('fonction de partition) pour tous les états :

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad \text{IV.2}$$

La valeur moyenne ou l'espérance d'une observable (grandeur physique) Q s'écrit :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_l Q_l e^{-\beta E_l}}{Z} \quad \text{IV.3}$$

avec Q_l la valeur de Q pour la configuration l .

Remarque :

Le nombre de microétats d'un système complexe est élevé. Par exemple pour un petit système magnétique formé de N particules pouvant prendre chacune 2 états (spin up et down par exemple), le nombre total de microétats du système est 2^N . Il est donc impossible de calculer numériquement cette somme en cherchant à parcourir tous les microétats. Les méthodes de Monte-Carlo consistent à calculer ce type de somme en choisissant aléatoirement des termes de la somme.

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

Une première approche consiste à choisir les états aléatoirement avec une densité de probabilité uniforme, c'est-à-dire sans privilégier un état plutôt qu'un autre. Mais cette méthode est très inefficace car la majorité des états ont dans la distribution de Boltzmann une probabilité négligeable, leur énergie étant grande devant $k_B T$. Il faut donc choisir les états en favorisant ceux dont l'énergie est petite devant $k_B T$ car leur contribution dans la somme est plus importante.

Notons P_l la probabilité de sélection d'un état l et n le nombre d'états sélectionnés. Les états sont sélectionnés suivant la distribution de Boltzmann :

$$\langle Q_n \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_{li} Q_{li} \quad \text{IV.4}$$

Où P_l est la probabilité de la configuration l_i .

Or P_l n'est pas connue puisque c'est ce type de somme que l'on cherche à calculer. La solution consiste alors à tirer aléatoirement les échantillons avec la probabilité P_l et non pas avec une probabilité uniforme. L'évaluation de l'espérance devient :

$$\langle Q_n \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_{li} \quad \text{IV.5}$$

IV.3.2 Description du modèle d'Ising

Le modèle d'Ising constitue une simplification utile pour étudier la transition ferromagnétique-paramagnétique. Le modèle décrit un système de N spins S_i ($i = \pm 1$) placés sur les sites d'un réseau régulier (grille en 1D, 2D, ou 3D). Les spins voisins interagissent via une constante de couplage J et sont soumis à un champ extérieur h . L'énergie d'une configuration s'écrit :

$$E_{S_i} = -J \sum_{(i,j) \in V} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i \quad \text{IV.6}$$

où $(i, j) \in V$ désigne une paire de voisins.

Remarque :

Si $S_i = S_j$ on a $S_i S_j = +1$. Le terme $-J S_i S_j = -J < 0$ correspond à une énergie négative donc une configuration favorisée.

Et inversement, si $S_i = -S_j$ on a $S_i S_j = -1$. Le terme $-J S_i S_j = -J > 0$ correspond à une énergie positive donc le matériau est antiferromagnétique. Ce terme de couplage explique la possibilité d'une aimantation en l'absence de champ extérieur. On peut effectuer le même raisonnement avec la deuxième somme : si h et S_i ont le même signe, l'énergie est négative

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

donc la configuration est favorisée. Ainsi l'énergie totale est minimisée lorsque les spins sont dans le même sens et alignés avec le champ.

Le moment magnétique total du système s'exprime par :

$$M = \sum_{i=1}^N S_i \quad \text{IV.7}$$

La valeur moyenne du moment magnétique est donc :

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle = \frac{\sum_l M_l e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \quad \text{IV.8}$$

Où l désigne une configuration des spins.

IV.3.3 Modèle d'Ising à 1D et matrice de transfert

La fonction de partition peut être calculée avec exactitude par la méthode de la matrice de transfert. On considère un réseau régulier de dimension 1, i.e. une chaîne, dont chaque site est défini par une variable scalaire de spin S_i . On considère donc une chaîne linéaire de spins d'Ising, refermée sur un cercle et on impose des conditions aux limites périodiques: $S_{i+N} = S_i$. L'Hamiltonien du système, en présence d'un champ magnétique extérieur h s'écrit alors :

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - h \sum_{i=1}^N S_i \quad \text{IV.9}$$

La fonction de partition canonique pour les 2^N termes est :

$$Z = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \dots \sum_{S_N} \exp(-\beta H) \quad \text{IV.10}$$

Supposons $K = \beta J$ et nous décomposons $\exp(-\beta H)$ de la façon suivante :

$$\exp(-\beta H) = (e^{KS_1 S_2 + \beta h S_1}) (e^{KS_2 S_3 + \beta h S_2}) \dots (e^{KS_N S_1 + \beta h S_N}) = T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} \dots T_{S_N S_1} \quad \text{IV.11}$$

Les $T_{S_i S_j}$ peuvent être considérés comme les éléments d'une matrice puisque chaque S_i peut prendre exactement deux valeurs $+1$ ou -1 . Cette matrice T (2×2) est définie de la façon suivante :

$$T = \begin{pmatrix} T_{+1+1} & T_{+1-1} \\ T_{-1+1} & T_{-1-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+\beta h} & e^{-K+\beta h} \\ e^{-K+\beta h} & e^{K+\beta h} \end{pmatrix} \quad \text{IV.12}$$

Or on peut réécrire la fonction de répartition de la manière suivante :

$$Z = \sum_{S_1} \left(\sum_{S_N} \left(\sum_{S_{N-1}} \dots \left(\sum_{S_2} T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} \dots T_{S_{N-1} S_N} \right) T_{S_N S_1} \right) \right) \quad \text{IV.13}$$

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

On remarque que

$$\sum_{S_2} T_{S_1 S_2} T_{S_2 S_3} = T_{S_1+1} T_{+1 S_2} + T_{S_1-1} T_{-1 S_2} = (T^2)_{S_1 S_2} \quad \text{IV.14}$$

En sommant ainsi de proche en proche sur les spins $S_2 S_N$, on obtient la fonction de partition canonique suivante :

$$Z = \sum_{S_1} (T^N)_{S_1 S_2} = \text{Tr}(T^N) \quad \text{IV.15}$$

Les valeurs propres de la matrice T sont les racines de l'équation :

$$\lambda^2 + 2\lambda e^K \cosh \beta h + 2 \sinh 2K = 0 \quad \text{IV.16}$$

Dont les racines sont :

$$\lambda_{\pm} = e^k \cosh \beta h \pm \left[e^{2K} \sinh^2 \beta h + e^{-2k} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.17}$$

Et par conséquent :

$$Z_N = (\lambda_+)^N + (\lambda_-)^N \quad \text{IV.18}$$

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la limite thermodynamique, c'est-à-dire au calcul de l'énergie libre par spin lorsque le nombre des spins tend vers l'infini. Dans cette limite, l'énergie libre par site s'obtient par :

$$\frac{F}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(-\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right) \quad \text{IV.19}$$

Puisque on considère la limite où N est grand, il est commode de faire apparaître le rapport

$$\frac{\lambda_-}{\lambda_+} < 1 :$$

$$\frac{1}{N} \ln Z_N = \ln \lambda_+ + \frac{1}{N} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \quad \text{IV.20}$$

Le deuxième terme décroît exponentiellement avec N car λ_- reste strictement inférieur à λ_+ , quels que soient la température et le champ appliqué, à l'exception du point singulier ($T = 0, h = 0$), de sorte que:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^k \cosh \beta h + \left(e^{2K} \sinh^2 \beta h + e^{-2k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{IV.21}$$

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

En déduisant la susceptibilité magnétique en champ nul :

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_{h=0} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial^2 h} \right)_{h=0} = N\beta e^{2K} \quad \text{IV.22}$$

La susceptibilité reste finie à toute température non nulle. Toutes les fonctions thermodynamique étant régulières, comme établi au paragraphe précédent, aucune singularité ne peut apparaître à température finie, il ne peut donc pas y avoir de transition de phase dans ce régime.

IV.4 Approximation de champ moyen

En dimensions 1 et 2, le modèle peut être résolu exactement, même si les calculs nécessaires pour obtenir la solution restent assez techniques. En revanche, à partir de la dimension 3, le problème n'admet toujours pas de solution exacte.

Une approche approximative consiste à supposer que chaque spin est soumis à un champ effectif créé par ses voisins. On introduit alors l'aimantation moyenne : $m = \langle \sigma_i \rangle$, indépendante du spin. D'après l'hypothèse, on écrira :

$$\sigma_i = m + (\sigma_i - m) \quad \text{IV.23}$$

en considérant $(\sigma_i - m)$ comme une petite fluctuation. En négligeant les termes du type $(\sigma_i - m)(\sigma_j - m)$, on obtient une approximation de l'énergie à l'ordre deux. On note J la constante de couplage et h le champ extérieur.

Remarque :

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= [m + (\sigma_i - m)][m + (\sigma_j - m)] \\ &= m^2 + m(\sigma_i - m) + m(\sigma_j - m) + (\sigma_i - m)(\sigma_j - m) \\ &\approx m^2 + m(\sigma_i - m) + m(\sigma_j - m) \end{aligned}$$

D'où :

CHAPITRE IV : LA TRANSITION PARA-FERROMAGNETIQUE

$$\begin{aligned}
 E_{\sigma_i} &\approx -J \sum_{(i,j) \in V} (-m^2 + (\sigma_i + \sigma_j)) - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \approx +\frac{1}{2} JzNm^2 - \frac{Jm}{2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{(i,j) \in V} \sigma_i + \sum_{j=1}^N \sum_{(i,j) \in V} \sigma_j \right) - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \\
 &\approx \frac{1}{2} JzNm^2 - (h + zJm) \sum_{i=1}^N \sigma_i
 \end{aligned}$$

IV.24

Où z est l'indice de coordination, autrement dit le nombre de voisins de chaque site (spin).

La fonction de partition canonique Z s'écrit :

$$Z = \sum_{\sigma_i} e^{-\beta E_{\sigma_i}} = e^{-\frac{1}{2} \beta JzNm^2} (2 \cosh[\beta(h + Jzm)])^N$$

IV.25

Et on obtient l'énergie libre F :

$$F = -kT \ln Z = \frac{1}{2} JzNm^2 - NkT \ln(\cosh[\beta(h + Jzm)]) - NkT \ln(2)$$

IV.26

Comme on a montré précédemment que l'aimantation m peut s'exprimer comme une dérivée de l'énergie libre F , la dérivation de F conduit directement à l'équation d'autocohérence suivante :

$$m = \tanh[\beta(H + zjm)]$$

IV.27

Une représentation graphique de cette dernière relation, obtenue numériquement à l'aide d'un script Python inspiré de la littérature (voir figure IV.2), montre que, pour $\frac{zJ}{kT} \leq 1$, la seule solution est $m=0$, tandis que, pour $\frac{zJ}{kT} > 1$, trois solutions apparaissent, dont deux non nulles.

La température critique est donc donnée par : $T_C = \frac{zJ}{kT}$.

Si $T > T_C$, le matériau devient paramagnétique.

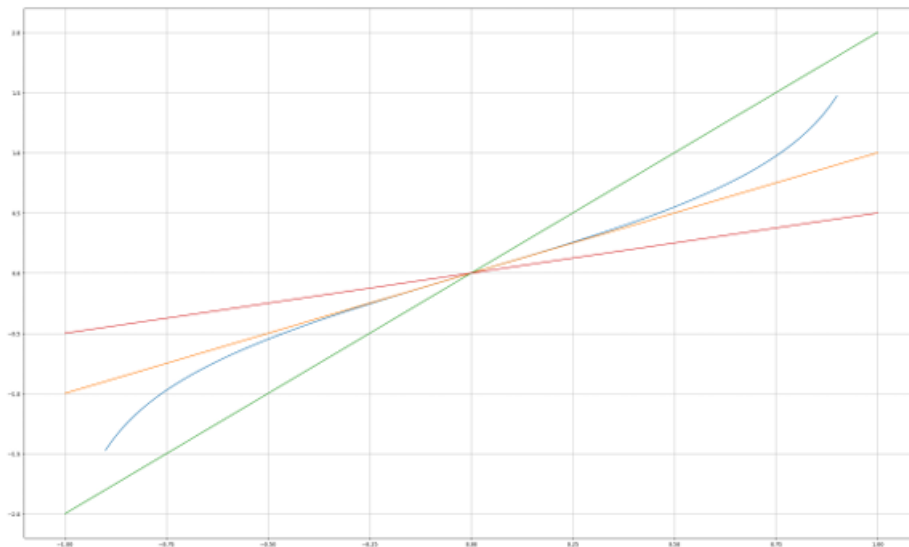


Figure IV.2 : Equation des courbes : $y = \arctan h(x)$ en bleu, $y = x$ en orange, $y = 2x$ en vert et $y = \frac{1}{2}x$ en rouge [F. Julie, cours en ligne : Modèle d'Ising, Juin 2018]

Le modèle d'Ising offre un cadre conceptuel simple mais extrêmement riche pour décrire les transitions de phase en physique. À une dimension (1D), le traitement analytique reste relativement abordable, tandis qu'en deux dimensions (2D) il devient beaucoup plus sophistiqué, et qu'en trois dimensions (3D) aucune solution exacte n'est disponible avec les méthodes analytiques classiques. Cette combinaison de simplicité microscopique (spins binaires, interaction locale) et de comportements collectifs complexes rend le modèle d'Ising particulièrement bien adapté aux études numériques et aux simulations sur ordinateur.

Au-delà de la physique statistique et de la thermodynamique, ce modèle a inspiré de nombreuses applications interdisciplinaires. En biologie, des variantes du modèle sont utilisées pour étudier l'émergence de structures collectives ou l'évolution de populations adaptées et adaptables. En sociologie, il sert de métaphore mathématique pour analyser la formation de domaines d'opinion ou de comportements collectifs, par exemple dans les phénomènes de mondialisation suivis de phases de fragmentation. En économie enfin, l'analogie avec le modèle d'Ising permet de formaliser les mécanismes d'imitation entre agents et de souligner le rôle des interactions locales dans les dynamiques macroéconomiques, prolongeant l'idée que les outils de la thermodynamique et des sciences du vivant sont précieux pour éclairer les processus économiques.

Introduction

La transition isotrope–nématique est une transition de phase qui se produit dans les cristaux liquides, en particulier dans les systèmes mésomorphes. Les cristaux liquides constituent un état de la matière intermédiaire entre le liquide isotrope et le cristal solide : ils possèdent la fluidité d'un liquide tout en présentant un certain ordre à longue portée, comme les solides cristallins.

Dans un fluide isotrope, les molécules sont réparties de manière désordonnée dans l'espace et leurs orientations sont aléatoires, sans direction privilégiée. Les propriétés physiques sont alors identiques dans toutes les directions (isotropie). Dans une phase nématique, les centres de masse des molécules restent désordonnés comme dans un liquide, mais leurs axes ont tendance à s'orienter préférentiellement le long d'une direction moyenne, appelée directeur. On a donc un ordre d'orientation à longue portée, sans ordre positionnel.

La transition isotrope–nématique décrit donc le passage d'un fluide isotrope, totalement désordonné orientationnellement, à une phase nématique où les molécules conservent leur mobilité mais présentent une orientation préférentielle. Cette transition s'interprète comme une brisure spontanée de la symétrie de rotation : au-dessus de la transition, toutes les directions de l'espace sont équivalentes, alors qu'en dessous, une direction particulière est choisie par le système.

V.1 Généralités

L'une des manières les plus utiles de distinguer les états de la matière dans ce contexte est d'analyser leurs symétries et la nature de l'ordre microscopique (positionnel et orientationnel). On compare ici, pour fixer les idées, la phase liquide isotrope et la phase cristalline.

V.1.1 Phase liquide

La phase liquide isotrope est caractérisée par un désordre important, aussi bien au niveau des positions que des orientations moléculaires. Les molécules sont en mouvement constant, sans ordre à longue portée.

Sur le plan des symétries, un liquide isotrope présent :

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

- **Invariance par translation** : la statistique du système est la même quel que soit le point de l'espace considéré ;
- **Invariance par rotation** : il n'existe aucune direction privilégiée, les propriétés macroscopiques sont identiques dans toutes les directions.

On peut dire que « chaque point, chaque direction du liquide est équivalente », ce qui se traduit macroscopiquement par des propriétés homogènes (indépendantes de la position) et isotropes (indépendantes de la direction) : propriétés optiques, électriques, magnétiques, mécaniques et hydrodynamiques sont les mêmes dans toutes les directions.

À l'échelle microscopique, l'énergie d'agitation thermique dans un liquide est suffisante pour surmonter, en moyenne, les forces d'interaction qui tendraient à ordonner les molécules. C'est cette agitation thermique élevée qui maintient le désordre et permet l'état liquide, généralement à des températures supérieures à celles de la phase solide correspondante.

V.1.2 Phase cristalline

La phase cristalline, au contraire, est caractérisée par un ordre à longue portée des positions des atomes ou molécules. Les centres de masse occupent des positions périodiques organisées selon un réseau cristallin. Cette organisation permet de définir un nombre limité et bien déterminé d'éléments de symétrie (axes de rotation, plans de symétrie, centres d'inversion, etc.), dont l'étude forme le cœur de la cristallographie.

Du point de vue énergétique, dans une phase cristalline stable, l'énergie d'agitation thermique est nettement plus faible que l'énergie associée aux interactions moléculaires ordonnantes. C'est pourquoi la phase cristalline se forme et se maintient généralement à basse température, lorsque les fluctuations thermiques ne suffisent plus à détruire l'ordre.

Sur le plan macroscopique, la structure ordonnée du cristal se traduit par des propriétés anisotropes, dont les propriétés physiques (conductivité électrique, indices de réfraction, propriétés mécaniques, etc.) dépendent de la direction dans laquelle on les mesure. Cette anisotropie est directement liée à la réduction de symétrie par rapport au liquide isotrope.

V.2 Cristal- liquide

Les cristaux liquides ont été découverts vers les années 1888–1890 par le physicien allemand Otto Lehmann et le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer. Ce sont des systèmes constitués de substances qui présentent simultanément une biréfringence (comme les cristaux, donc anisotropie optique), et une Grande fluidité (comme les liquides).

On peut les modéliser, dans une première approche, comme un ensemble de bâtonnets rigides (voir Figure V.1). Chaque bâtonnet est caractérisé par :

- ✓ Vecteur de position \vec{r} de son centre,
- ✓ Direction donnée par un vecteur unitaire \vec{u} indiquant son orientation.

Ainsi, un cristal liquide n'est ni un cristal classique ni un liquide ordinaire. C'est un système à la fois ordonné et désordonné, souvent classé dans la famille des fluides complexes. Il se caractérise par :

1. **Brisure partielle de symétries** de la phase liquide : par exemple, on peut briser une symétrie d'orientation (apparition d'une direction privilégiée) tout en conservant l'invariance par translation (les centres de masse restent désordonnés). Autrement dit, on n'ordonne pas simultanément les positions et les orientations des molécules.
- **Frustration moléculaire** : les molécules mésogènes présentent souvent des formes allongées ou dissymétriques et des interactions anisotropes (liaisons chimiques, forces dipolaires, etc.) qui favorisent l'ordre orientationnel sans forcément imposer un ordre positionnel complet.
- **Comportement macroscopique hybride** : le système coule comme un liquide (fluide du point de vue positionnel), mais ses propriétés physiques (optique, électrique, élastique...) sont anisotropes, comme dans un cristal.

Remarque : les cristaux liquides sont aussi appelés, mésophases, états mésomorphes, ou encore phases mésogène.s).

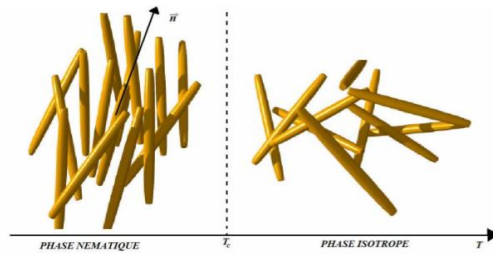


Figure V.1 : Configurations typiques d'un cristal liquide (système de bâtonnets)

V.2.1 Différentes phases cristalline- liquide

Selon les conditions physiques et chimiques (température, densité, pression, concentration...), un système de molécules mésogènes peut adopter différentes phases de cristaux liquides. On distingue notamment :

1. Phase isotrope (I) : Dans la phase isotrope, les bâtonnets (molécules) sont orientés de manière totalement aléatoire : il n'existe aucune direction privilégiée. On a :

- ✓ Absence d'ordre orientationnel : la distribution des orientations est uniforme sur la sphère.
- ✓ Les propriétés macroscopiques (viscosité, permittivité diélectrique, propriétés optiques...) sont isotropes, comme dans un liquide ordinaire (Figure V.2.a).
- ✓ La valeur moyenne du vecteur d'orientation \vec{u} est nulle.
- ✓ La **densité** de bâtonnets est homogène, indépendante de la position \vec{r} .

On peut résumer : la phase isotrope est un liquide désordonné, sans ordre à longue portée, ni positionnel ni orientationnel.

2. Phase nématique (N) : Les molécules sont préférentiellement alignées le long d'une direction privilégiée. On introduit un vecteur unitaire \vec{n} , appelé **directeur**, qui décrit cette direction moyenne. Cette phase est caractérisée par :

- ✓ Ordre orientationnel à longue portée : les axes des bâtonnets sont statistiquement alignés autour de n .
- ✓ L'orientation moyenne n'est pas complètement aléatoire, de sorte que des grandeurs d'orientation (paramètre d'ordre) deviennent non nulles.

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

- ✓ Il n'y a pas d'ordre positionnel : les centres de masse restent désordonnés, et la densité de bâtonnets reste homogène, indépendante de \bar{r} (Figure V.2.b).
- ✓ Macroscopiquement, les propriétés physiques (indices de réfraction, permittivité, viscosité...) sont anisotropes et dépendent de la direction par rapport à n .

Un point important est la symétrie tête–queue : les états définis par n et $-n$ sont physiquement équivalents. On ne peut donc pas utiliser simplement $\langle u \rangle$ comme paramètre d'ordre vectoriel, ce qui motivera l'introduction d'un paramètre d'ordre tensoriel dans la suite.

3. Phase smectique (S) :

Dans la phase smectique, on conserve l'ordre orientationnel de type nématique, mais on introduit en plus **un ordre positionnel** partiel :

- La valeur moyenne d'orientation (paramètre d'ordre orientationnel) est non nulle, comme dans un nématique.
- Les bâtonnets s'organisent en couches régulièrement espacées le long d'une direction privilégiée.
- La densité de bâtonnets est périodique le long de cette direction (perpendiculaire aux couches), et pratiquement uniforme dans le plan des couches (Figure V.2.c).
- On note souvent d la distance entre deux couches successives.

La phase smectique est donc plus ordonnée que la phase nématique : elle possède à la fois un ordre orientationnel et un ordre positionnel unidimensionnel.

4. Transitions entre phases et brisure de symétrie

Les transitions entre ces différentes phases (isotrope, nématique, smectique...) se produisent généralement :

- lors d'un changement de température (cristaux liquides thermotropes) ;
- ou sous l'effet d'un champ extérieur (champ électrique, magnétique, contrainte mécanique...).

Ces transitions sont toujours associées à des changements dans l'ordre à longue portée et donc dans les symétries du système.

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

Par exemple :

- Quand on passe de la phase isotrope à la phase nématique, on brise la symétrie de rotation : on passe d'un état où toutes les directions de l'espace sont équivalentes à un état où une direction n est privilégiée.
- Quand on passe du nématique au smectique, on brise en plus la symétrie de translation le long d'une direction (apparition de couches périodiques).

Ceci s'interprète en termes de transition de phase avec brisure de symétrie. Pour décrire quantitativement ces transitions, on introduit une grandeur physique associée à la symétrie brisée : c'est le paramètre d'ordre.

Dans le cas de la transition isotrope-nématique qui nous intéresse particulièrement, le paramètre d'ordre doit être capable de mesurer l'ordre orientationnel des molécules et de distinguer un état isotrope ($Q = 0$) d'un état nématique ($Q \neq 0$). C'est ce que nous allons introduire dans la section suivante, à l'aide d'un paramètre d'ordre tensoriel adapté, puis utiliser dans le cadre du modèle de Landau-de Gennes pour analyser la transition.

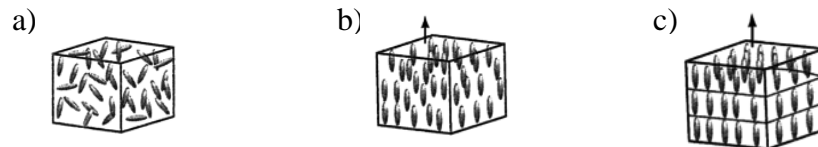


Figure V. 2 : Configuration typique des différentes phases cristalline-liquide.

V.3 Paramètre d'ordre

Comme mentionné précédemment, la transition isotrope-nématique est une transition de phase caractéristique des cristaux liquides. Elle survient lorsque l'ordre des bâtonnets passe d'un état isotrope désordonnés (orientées aléatoirement) vers un état nématique, où elles s'alignent préférentiellement le long d'un axe directeur tout en conservant une certaine fluidité. Ce phénomène est généralement induit par des variations de température ou l'application d'un champ externe. En outre, on observe un ordre d'orientation des bâtonnets à longue distance (ils pointent tous dans la même direction) dont l'orientation d'un bâtonnet est représentée par

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

un vecteur unitaire \vec{n} (le directeur). De plus, le bâtonnet étant symétrique par rapport à son centre, les vecteurs \vec{n} ou $-\vec{n}$ sont physiquement équivalents.

Alors, le paramètre d'ordre est une grandeur physique essentielle pour quantifier le degré d'alignement (orientation) des bâtonnets dans un cristal liquide et caractériser la transition entre les phases isotrope et nématique. Il définit à partir des propriétés statistiques des orientations atomiques (moléculaires).

+C'est pourquoi, afin de décrire la transition de phase et quantifier cet ordre orientationnel ou bien d'alignement, on définit un paramètre d'ordre scalaire $S = S(T, E, B, \dots)$, tel que :

Le paramètre d'ordre S est donné par :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad \text{V.1}$$

Où θ est l'angle entre l'axe moléculaire et le directeur \vec{n}

Ou plus explicitement :

$$S = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega \quad \text{V.2}$$

Où $f(\theta)$ est la fonction de distribution des orientations. Dans l'état isotrope $f(\theta) = \frac{1}{4\pi}$ et

$S = 0$. Tandis que dans l'état nématique $S \neq 0$

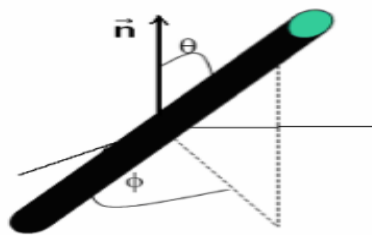


Figure V.3 : Position d'un bâtonnet

Alors, les valeurs possibles de S sont :

- ✓ $S = 1$: Ordre parfait (toutes les molécules parfaitement alignées).
- ✓ $S = 0$: Phase isotrope (aucune direction privilégiée).
- ✓ $S < 1$ mais $S > 0$: Phase nématique partiellement ordonnée.
- ✓ $S > 1$: Cas exceptionnel avec inversion de l'alignement.

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

En général, S varie entre 0 pour la phase isotrope) et 0.6 – 0.7 pour la phase nématique.

Le paramètre d'ordre scalaire S joue un rôle fondamental dans la description de la transition isotrope-nématique, car il permet de quantifier le degré d'alignement des bâtonnets et de caractériser la brisure de symétrie qui se produit lors du passage à la phase nématique ou inversement. En effet, dans la phase isotrope, les bâtonnets sont orientés de manière aléatoire et aucune direction privilégiée n'existe, ce qui correspond à une symétrie totale de rotation. Cependant, lors de la transition vers la phase nématique, cette symétrie est partiellement brisée, car les bâtonnets tendent à s'aligner préférentiellement le long d'un axe directeur, bien que leur position reste désordonnée. Le paramètre d'ordre S permet ainsi de mesurer cette transition en attribuant une valeur proche de zéro à l'état isotrope et une valeur non nulle, typiquement comprise entre 0,6 et 0,7, à l'état nématique. Plus la valeur de S est élevée, plus l'alignement des bâtonnets est marqué, traduisant une brisure de symétrie plus prononcée."*

V.4 Théorie de Landau – de Gennes

La théorie de Landau – de Gennes est un cadre théorique puissant permettant de décrire la transition de phase isotrope-nématique dans les cristaux liquides. Elle repose sur une formulation phénoménologique inspirée de la théorie de Landau des transitions de phase mentionnée dans le chapitre précédant, en utilisant un paramètre d'ordre tensoriel pour capturer la complexité de l'alignement des bâtonnets (atomes ou molécules). Cette approche est particulièrement utile pour analyser la nature de la transition (premier ou second ordre), prédire les fluctuations du paramètre d'ordre et modéliser l'effet des champs externes.

V.4.1 Paramètre d'ordre dans la théorie de Landau – de Gennes

Contrairement aux modèles plus simples utilisant un paramètre d'ordre scalaire S , la théorie de Landau – de Gennes repose sur un tenseur d'ordre Q_{ij} , qui permet de décrire à la fois l'alignement et les fluctuations locales des batonnets. Le tenseur d'ordre Q_{ij} est défini comme :

$$Q_{ij} = \left\langle u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle \quad \text{V.3}$$

Où :

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

u_i est le vecteur unitaire décrivant l'orientation d'une molécule,

δ_{ij} est le symbole de Kronecker, tel que :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } (i = j) \\ 0 & \text{si } (i \neq j) \end{cases}$$

Ce tenseur est tracé nul ($\text{Tr } Q_{ij} = 0$) et permet d'obtenir des informations sur la symétrie et l'anisotropie locale de la phase nématique.

Dans le cas des nématiques uniaxiaux, le tenseur Q_{ij} peut être diagonal et lié au paramètre d'ordre scalaire S par :

$$Q_{ij} = S \left\langle n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle \quad \text{V.4}$$

Où n_i est le vecteur directeur du nématique.

V.4.2 Développement de l'énergie libre de Landau – de Gennes

La transition isotrope-nématique est décrite par une énergie libre par unité de volume développée comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre, Q_{ij} , similaire aux développements de Landau pour les transitions de phase :

$$F(Q_{ij}) = A(T - T^*) \text{Tr} Q^2 + B \text{Tr}(Q^3) + C \text{Tr}(Q^4) \quad \text{V.5}$$

Où :

A, B, et C sont des coefficients du développement,

T^* est une température caractéristique proche de la température de transition,

$\text{Tr} Q^2, \text{Tr}(Q^3)$, et $\text{Tr}(Q^4)$ sont des invariants scalaires de Q_{ij} .

Ce développement repose sur le principe de minimisation de l'énergie libre, qui permet de déterminer la phase d'équilibre du système. En effet, selon la thermodynamique des transitions de phase, un système tend naturellement vers un état minimisant son énergie libre. Dans le cadre de la théorie de Landau – de Gennes, cela signifie que la valeur du paramètre

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

d'ordre S (ou du tenseur Q_{ij}) adoptée par le système correspond au minimum de l'énergie libre.

L'état d'équilibre est obtenu en annulant la dérivée de l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre :

$$\frac{\delta F}{\delta Q_{ij}} = 0 \quad \text{V.6}$$

Dans le cas d'un modèle scalaire simplifié avec un paramètre d'ordre S , On peut écrire l'énergie libre par unité de volume comme suit :

$$F(T, S) = F_0(T) + F_1(T)S + F_2(T)S^2 + F_3(T)S^3 + F_4(T)S^4 + \text{termes d'ordre } \succ 4 \quad \text{V.7}$$

La fonction d'équilibre $S(T)$ est celle qui minimise l'énergie libre F pour chaque valeur de T . Dans la suite, on cherche à déterminer les termes $F_1(T)$, $F_2(T)$, $F_3(T)$ et $F_4(T)$. On ne s'occupe pas du terme $F_0(T)$ car il disparaît lorsqu'on dérive F par rapport à S et donc n'intervient pas dans la minimisation de F .

a) Terme linéaire :

A l'équilibre :

$$\frac{\delta F}{\delta S} = F_1 + 2F_2S + 3F_3S^2 + 4F_4S^3 \quad \text{V.8}$$

Dans la phase isotrope $\frac{\delta F}{\delta S} = 0$

Donc pas de terme linéaire $S = 0$: $F_1 = 0$

b) Terme d'ordre 2 :

Pour la phase isotrope, l'équilibre stable $S = 0$: $\left(\frac{\delta^2 F}{\delta S^2}\right) \succ 0 \Rightarrow F_2 \succ 0$

Pour la phase nématique, la valeur $S = 0$ doit devenir instable en phase nématique ce qui

implique : $\left(\frac{\delta^2 F}{\delta S^2}\right) \prec 0 \Rightarrow F_2 \prec 0$

Alors,

- ✓ Il existe une température T^* telle que $F_2 > 0$ pour $T > T^*$ et $F_2 < 0$ pour $T < T^*$.
- ✓ Le plus simple est d'écrire : $2 F_2 = a (T - T^*)$, où a ne dépend pas de T .

CHAPITRE V : LA TRANSITION ISOTROPE-NEMATIQUE

c) Terme d'ordre 3 :

- ✓ Molécules toutes // \mathbf{n} -> $S = 1$
- ✓ Molécules toutes $\perp \mathbf{n}$ -> $S = -1/2$

Pas de symétrie $S / -S$

d) Terme d'ordre 4 :

En phase nématique, F doit être minimum pour une valeur finie de S . -> Terme d'ordre 4 avec un préfacteur >0 . L'énergie libre est donnée par :

$$F(T, S) = F_0 + \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4$$

Remarque : dans le cas d'une transition de phase du 2nd ordre, la paramètre d'ordre est continu à la transition, il n'y a pas d'hysteresis et pas de coexistence de phases. Si on supprime le terme d'ordre 3 dans l'expression de l'énergie libre, on obtient une transition du second ordre. C'est le cas de la transition nématique – smectique.

REFERENCES

Références

- 1- C. Ngo, H. Ngo, Physique statistique Introduction, 3^{ème} Ed., Dunod, 2007
- 2- F. Duan and J. Guojun, Introduction to condensed matter physics, Ed. Word Scientific Publishing Company, 2005.
- 3- P. Papon, J. Leblond et P. H. E. Meijer, Physique des transitions de phases : Concepts et applications, Edition Dunod, 1999.
- 4- L.D. Landau, E.M. Lifchitz: Physique statistique, MIR, Moscou, 1967.
- 5- Rémi Hakim: Introduction à la mécanique statistique, Masson, 1996.
- 6- Nino Boccara: La physique des transitions, PUF, 1970.
- 7- P. Chaikin, T. Lubensky Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press 1995.
- 8- P. Mohn, Magnetism in the solid state an introduction, Springer series in solid state sciences, 2005.



سوق أهراس في 21 أبريل 2026

مرجع رقم: ن.ع.م.ب.ت.ب.ع.ع.خ/ك.ع.ت/ج م ش م- س 2026/

مستخرج من محضر إجتماع المجلس العلمي للكلية
المنعقد بتاريخ 2026/04/08

وفقا لمحضر إجتماع المجلس العلمي للكلية رقم 01 المنعقد بتاريخ 2026/04/08 وافق المجلس العلمي للكلية على

مطبوعة الدروس المقدمة من طرف الأستاذة جفافلية فهيمة أستاذ محاضر قسم ب، قسم علوم المادة كما يلي :

العنوان : Transition de Phase et Exposants Critiques

محاضرات تدرس لطلبة السنة الثانية ماستر، السداسي الثالث على مستوى قسم علوم المادة .

سنوات التدريس: 2025/2024

رئيس المجلس العلمي للكلية



رئيس المجلس العلمي للكلية العلوم والتكنولوجيا
إمضاء: أ.د. جمال بوجل