



**HAL**  
open science

## Mécanique statistique et transitions de phase.

Michel Héritier

► **To cite this version:**

Michel Héritier. Mécanique statistique et transitions de phase.. DEA. région parisienne en 1997 et 1998, 2006. cel-00092939

**HAL Id: cel-00092939**

**<https://cel.hal.science/cel-00092939>**

Submitted on 12 Sep 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**D. E. A. de PHYSIQUE des SOLIDES**

1997-1998

Volume 1

MECANIQUE STATISTIQUE  
ET  
TRANSITIONS DE PHASE

Michel HERITIER

*Ces notes illustrent le cours donné au D. E. A. de Physique des Solides en 1997-1998. Elles sont conçues comme un cadre destiné à guider la réflexion et le travail personnels des étudiants. Elles ne prétendent pas être originales, mais se justifient par le fait qu'il existe assez peu d'ouvrages à ce niveau intermédiaire. Les étudiants trouveront sans doute plus facile de commencer à étudier ces notes avant de consulter des ouvrages plus élaborés.*

*Au début de chaque volume, sont données des références d'ouvrages généraux. Le lecteur est fortement incité à retourner fréquemment à ces sources originales. Il y trouvera, en particulier, les références plus spécialisées indispensables qui, en général, ne sont pas données directement dans le polycopié. Celui-ci ne doit donc pas constituer une limitation aux recherches personnelles des étudiants.*

*Ce cours commence par un rappel des bases de la mécanique statistique élémentaire . Bien entendu, de nombreuses façons différentes d'exposer les concepts de base sont possibles. Celle rappelée ici est particulièrement concise, mais ne prétend pas être la plus pédagogique. Ce chapitre n'est en fait pas traité en cours . Il est conçu comme une révision très rapide nécessitée par le degré variable d'assimilation au sortir des maîtrises ou des écoles. Il ne se conçoit qu'abondamment illustré d'exemples traités en exercices, destinés à expliciter le contenu physique du formalisme.*

*Le chapitre suivant est consacré à l'étude du modèle d'Ising à une et à deux dimensions. A partir de la solution exacte de ce problème, sont introduits des concepts importants dans l'étude des transitions de phase : fonctions de corrélation, ordre à courte et à grande distance, symétries brisées, etc.*

*Ces idées sont discutées de façon plus générale dans le troisième chapitre. On y présente les aspects généraux des transitions de phase, en insistant sur l'importance des propriétés de symétrie. Puis, on présente la théorie de Landau des transitions de phase et les diverses formes de l'approximation de champ moyen. Le chapitre V est consacré à un aperçu sur les phénomènes critiques des transitions de phase et une introduction succincte à un traitement au-delà du champ moyen.*

*Après le premier volume consacré à la théorie générale des transitions de phase, les volumes suivants exposent une étude plus détaillée de systèmes particuliers, essentiellement dans l'approximation du champ moyen. Si l'on commence par un aperçu sur les cristaux liquides, les polymères, la percolation, le reste du cours sera consacré aux transitions de phase électroniques. Ce choix se justifie par l'importance historique et conceptuelle du sujet : on n'imagine pas un cours de physique des solides qui ignorerait le magnétisme des métaux ou la supraconductivité. Toutefois, même si les recherches actuelles en ces domaines restent vivantes et importantes, la physique des solides "traditionnelle" s'est beaucoup diversifiée et enrichie d'activités nouvelles, orientées, par exemple, vers l'étude de systèmes désordonnés ou de ce qu'il est convenu d'appeler la "matière molle". On trouvera dans d'autres cours du DEA (Structure atomique de la matière condensée, Physique de la matière molle, Physique de la matière désordonnée) bien d'autres exemples d'études de transitions de phase que ceux abordés dans les trois volumes de ce cours.*

## BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- P. W. ANDERSON . Basic notions of condensed matter physics.  
( Frontiers in Physics, Benjamin 1984)
- R. BALIAN Cours de Physique Statistique (Polytechnique).
- R. BAXTER Exactly solvable models in statistical mechanics  
(Academic press, 1982)
- J. BUON Cours du Magistère de Physique Fondamentale  
d'Orsay.
- N. BOCCARA Symétries brisées. ( Hermann, 1976 )
- CHANDLER Introduction to modern statistical mechanics  
(Oxford University Press)
- CRESSWICK, FARACH Introduction to renormalization group methods in  
et POOLE physics - (Wiley Interscience , 1992)
- C DOMB et M.S. GREEN Phase transitions and critical phenomena - Tome 1 à 15  
(Academic Press, 1975 à 1991)
- L. LANDAU et E. LIFSHITZ Physique Statistique.( Mir, 1967 )
- P. CHAIKIN et T. LUBENSKI Principles of condensed matter physics  
(Cambridge University Press, 1995)
- S. K. MA Modern theory of critical phenomena. (Benjamin, 1976)
- S. K. MA Statistical Physics (Benjamin, 1982)
- B. Mc COY et T.T. WU The two-dimensional Ising model  
(Harvard University Presss, 1973)

- H. STANLEY Introduction to phase transition and critical phenomena  
( Oxford University, 1971 )
- M. TODA, R. KUBO Statistical Physics.( Springer, 1983 )  
et N. SAITO
- G. TOULOUSE , P. PFEUTY Introduction au groupe de renormalisation.  
( Presses Universitaire de Grenoble, 1975 )
- M. LE BELLAC Des phénomènes critiques aux champs de jauge  
Interéditions/Editions du CNRS (1988)

## SOMMAIRE

CHAPITRE I :	<p>MÉCANIQUE STATISTIQUE ÉLÉMENTAIRE.....</p> <p>L'opérateur densité.....</p> <p>Éléments de théorie de l'information.....</p> <p>Distributions de Boltzmann-Gibbs.....</p> <p>Fonctions thermodynamiques.....</p> <p>Exemples simples.....</p> <p>Gaz quantiques sans interaction.....</p>	<p>page 5</p> <p>page 5</p> <p>page 11</p> <p>page 14</p> <p>page 26</p> <p>page 33</p> <p>page 37</p>
CHAPITRE II	<p>MODELE D'ISING A UNE DIMENSION ET A DEUX DIMENSIONS.....</p> <p>Introduction.....</p> <p>Le modèle d'Ising à une dimension. Cas des forces à courte portée.....</p> <p>Le modèle d'Ising à deux dimensions.....</p>	<p>page 45</p> <p>page 45</p> <p>page 49</p> <p>page 63</p>
CHAPITRE III :	<p>TRANSITIONS DE PHASE - GÉNÉRALITÉS - MODELE DE LANDAU</p> <p>Généralités</p> <p>Notion de symétrie brisée</p> <p>Modèle de Landau - Recherche des paramètres d'ordre</p> <p>Modèle de Landau - Ordre des transitions</p>	<p>page 82</p> <p>page 78</p> <p>page 88</p> <p>page 99</p> <p>page 105</p>
CHAPITRE IV :	<p>APPROXIMATIONS DE CHAMP MOYEN</p> <p>Méthodes d'approximation variationnelles</p> <p>Méthode de Bragg-Williams - Champ moyen</p> <p>Théorie thermodynamique de Landau</p> <p>Théorie d'Ornstein-Zernike - Approximation gaussienne</p>	<p>page 110</p> <p>page 110</p> <p>page 113</p> <p>page 121</p> <p>page 130</p>
CHAPITRE V :	<p>PHENOMENES CRITIQUES</p> <p>Généralités</p> <p>Lois d'échelle</p> <p>Introduction au groupe de renormalisation</p>	<p>page 138</p> <p>page 138</p> <p>page 144</p> <p>page 150</p>
APPENDICE :	<p>INTRODUCTION A LA THEORIE DES GROUPES FINIS</p>	<p>page 172</p>

## CHAPITRE I

### MÉCANIQUE STATISTIQUE ÉLÉMENTAIRE

La matière condensée se définit par la propriété qu'un très grand nombre de particules interagissent entre elles fortement. Il n'est pas possible d'ignorer ces interactions ou de les considérer comme une petite perturbation, comme on pourrait le faire dans les milieux dilués. Pour définir des quantités macroscopiques, comme l'énergie libre, l'entropie ou la chaleur spécifique, il faut, bien sûr, faire appel à la mécanique statistique, mais ceci n'est pas spécifique de la matière condensée. Ce qui est spécifique, c'est qu'un nombre macroscopique de degrés de liberté sont fortement couplés. C'est ce qu'on appelle le problème à N corps. Nous verrons, dans tout ce cours, que l'approximation la plus simple de ce problème consiste à négliger les corrélations entre particules et à les traiter comme indépendantes. Nous verrons que ces méthodes de champ moyen ne sont pas aussi brutales et grossières qu'on pourrait le supposer a priori, mais qu'elles s'avèrent, souvent, un outil simple et efficace. Notre premier objectif, dans ce chapitre, sera d'exposer (ou de rappeler) les méthodes de la mécanique statistique élémentaire. En fait, il existe de nombreuses façons d'introduire la mécanique statistique. Celle qui est choisie ici n'est certainement pas la plus parlante ni la plus physique. Elle a le mérite de la concision, mais doit évidemment être explicitée par de nombreux exemples d'applications concrètes. Ceux-ci ne seront pas exposés dans le cadre de ce cours, conçu comme un rappel.

#### I- L'OPÉRATEUR DENSITÉ.

Un état parfaitement connu est caractérisé en Mécanique Classique par la donnée des positions et des impulsions des N particules  $(q_i, p_i)$ , en Mécanique Quantique par un vecteur de l'espace de Hilbert  $|\psi\rangle$ . En Mécanique Statistique, les états sont imparfaitement connus, d'où la nécessité d'un nouveau formalisme.

#### **a) - Systèmes Quantiques.**

En Mécanique Quantique, à chaque système physique est associé un espace de Hilbert. Un **état pur**, ou "complètement préparé", de ce système est caractérisé par un vecteur de cet espace de Hilbert.

Dans la pratique, il arrive fréquemment que la préparation ne soit pas complète: on ne mesure pas simultanément un ensemble complet de variables dynamiques compatibles. Dans ce cas, la fonction d'onde du système n'est pas complètement déterminée : l'état du système est un **mélange**.

Soit  $|\psi_\lambda\rangle$  les divers états possibles.

Soit  $p_\lambda$  la probabilité d'être dans l'état  $|\psi_\lambda\rangle$ . Nous devons normer cette probabilité:

$$\sum_{\lambda} p_{\lambda} = 1 \quad \text{ou, pour un spectre continu} \quad \int d\lambda p_{\lambda} = 1$$

Soit  $A$  une observable:

$$A |\psi_\lambda\rangle = a_\lambda |\psi_\lambda\rangle$$

Dans le cas d'un mélange, la valeur moyenne de  $A$  est donnée par :

$$\langle A \rangle = \sum_{\lambda} p_{\lambda} a_{\lambda} = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\lambda} \rangle$$

On définit l'opérateur densité du système  $\rho$  par :

$$\rho = \sum_{\lambda} p_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|$$

Cet opérateur présente les propriétés suivantes :

- \*  $\text{Tr} \rho = 1$
- \*  $\langle A \rangle = \text{Tr} \rho A$

Pour les démontrer, commençons par constater que

$$(|\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda|)^2 = |\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda| ,$$

ce qui découle simplement de l'orthonormalité des kets  $|\psi_\lambda\rangle$  . Donc, l'opérateur  $|\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda|$  est un projecteur. Ses valeurs propres sont 0 ou 1. En effet

$$|\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda| \psi_{\lambda'}\rangle = \delta_{\lambda, \lambda'} |\psi_\lambda\rangle .$$

On en déduit :  $\text{Tr} \rho = 1$  car  $\text{Tr} |\psi_\lambda\rangle \langle \psi_\lambda| = 1$  , d'après la relation de fermeture.

Calculons :

$$\text{Tr} \rho A = \text{Tr} \sum_{\lambda} p_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}| A = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \text{Tr} (|\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}| A)$$



$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho A &= \sum_{\lambda} p_{\lambda} \text{Tr } |\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}|^2 A = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \text{Tr } |\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}| A |\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}| \\ &= \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle\psi_{\lambda}| A |\psi_{\lambda}\rangle = \langle A \rangle \end{aligned}$$

L'opérateur densité permet de calculer la valeur moyenne de toute observable. **Toute l'information sur l'état d'un système est contenue dans  $\rho$ .**

Voyons quelques propriétés caractéristiques des opérateurs densité

$$* \rho = \rho^{\dagger}$$

$\rho$  est hermitique d'après sa définition, compte tenu du fait que les  $p_{\lambda}$  sont réels.

$$* \forall |\phi\rangle \langle\phi|\rho|\phi\rangle \geq 0$$

$\rho$  est semi-défini positif car :

$$\sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle\phi|\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}|\phi\rangle = \sum_{\lambda} p_{\lambda} |\langle\phi|\psi_{\lambda}\rangle|^2$$

\* l'inégalité de Schwarz implique :

$$|\langle\phi|\psi_{\lambda}\rangle|^2 \leq \langle\phi|\phi\rangle\langle\psi_{\lambda}|\psi_{\lambda}\rangle$$

donc  $\langle\phi|\rho|\phi\rangle \leq \langle\phi|\phi\rangle$

\* un état pur peut aussi être représenté par l'opérateur densité :

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

Le formalisme de l'opérateur densité traite sur le même pied les états purs et les mélanges. D'autre part, il élimine le facteur de phase arbitraire de la fonction d'onde

$$\rho = e^{i\theta} |\psi\rangle\langle\psi| e^{-i\theta} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

## Évolution dans le temps de $\rho$ .

Soit  $U(t, t_0)$  l'opérateur unitaire d'évolution, défini par :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

L'équation de Schrödinger dépendant du temps permet d'écrire une équation pour  $U(t, t_0)$  :

$$i \hbar \partial U / \partial t = H U$$

dont l'intégration donne, en supposant  $H$  indépendant de  $t$  :

$$U = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}$$

Ceci permet d'écrire l'équation d'évolution de l'opérateur densité :

$$i \hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}(t)\rangle p_{\lambda} \langle \psi_{\lambda}(t)| \\ &= \sum_{\lambda} U(t, t_0) |\psi_{\lambda}(t_0)\rangle p_{\lambda} \langle \psi_{\lambda}(t_0)| U^{\dagger}(t, t_0) \\ &= U \rho(t_0) U^{\dagger} \text{ si les } p_{\lambda} \text{ sont indépendants de } t. \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= i \hbar \left( \frac{\partial U}{\partial t} \rho(t_0) U^{\dagger} + U \rho(t_0) \frac{\partial U^{\dagger}}{\partial t} \right) \\ &= H U \rho(t_0) U^{\dagger} - U \rho(t_0) U^{\dagger} H \end{aligned}$$

Remarque :

Les  $|\psi_{\lambda}\rangle$  n'ont été introduits que comme intermédiaires de calcul permettant de présenter la théorie.

A tout système est associé un espace de Hilbert. Un état de ce système est représenté par un opérateur densité  $\rho$  **linéaire, semi défini positif, de trace unité.**

Adoptant une démarche réciproque de celle utilisée au début de ce paragraphe, écrivons la décomposition spectrale d'un opérateur  $\rho$ , possédant, par hypothèse, ces propriétés :

$$\rho = \sum_m |m\rangle p_m \langle m|$$

où  $|m\rangle$  est fonction propre de  $\rho$  et  $p_m$  la valeur propre positive associée. Les propriétés de  $\rho$  permettent de déduire que :  $p_m \geq 0$  et  $\sum p_m = 1$ . Nous pouvons donc interpréter les  $p_m$  comme les probabilités des kets  $|m\rangle$ .

## b) - Systèmes classiques.

Soit un système de  $N$  points matériels, dont la position et l'impulsion sont  $(q_i, p_i)$ .

On appelle espace des phases l'espace à  $6N$  dimensions permettant de représenter par 1 point l'état du système à l'instant  $t$ .

Ce point se déplace au cours du temps, selon les équations d'Hamilton :

$$q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad p_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Au ket de la mécanique quantique, correspond ici le point de l'espace des phases.

À la sommation sur les kets, correspond l'intégration sur un volume de l'espace des phases. L'élément de volume doit être écrit :

$$d\tau = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{h^3}$$

Le facteur  $1/N! h^{3N}$  est un facteur de normalisation qu'on obtient par le principe de correspondance en étudiant le passage de la mécanique quantique à la mécanique classique.

En mécanique classique, au lieu de prendre la trace sur les états propres comme en mécanique quantique, on intègre sur l'espace des phases :

$$\text{Tr } A = \sum_m \langle m | A | m \rangle \rightarrow \int d\tau A(p, q)$$

Pour décrire un état classique mal connu, on introduit maintenant l'opérateur  $\rho(q, p)$  défini de la façon suivante :

La probabilité pour que l'état du système soit représenté par un point à l'intérieur de l'élément de volume  $d\tau$  autour du point  $(q, p)$  est  $\rho(q, p) d\tau$ . On a évidemment :

$$\langle A \rangle = \int d\tau \rho(q, p) A(q, p)$$

La condition de normalisation s'écrit :

$$1 = \int d\tau \rho(q, p)$$

Remarque : on s'est affranchi grâce à l'opérateur  $\rho$  des moyennes temporelles qu'on ne sait pas calculer. L'équivalence entre moyenne temporelle et moyenne spatiale est un problème délicat. Elle repose, en réalité sur l'hypothèse ergodique.

Hypothèse ergodique :

Le point représentatif de l'état du système décrit une courbe qui ne repasse jamais par le même point. Si on attend suffisamment longtemps la

courbe remplit tout l'espace. Plus précisément, soit  $\Gamma$  le volume de l'espace des phases accessible au système compte tenu des contraintes qui lui sont imposées. Après un intervalle de temps suffisamment long, le point représentatif du système passera infiniment près de tout point arbitraire choisi dans  $\Gamma$ . Discrétisons la courbe de façon à définir un nuage de points de densité  $\rho$ . On admet intuitivement que :

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad \text{et} \quad \langle f \rangle = \int d\tau \rho(q,p) f(p,q)$$

ont la même valeur. Les régions où le point reste plus longtemps sont représentées par une densité plus élevée. Pour plus de précisions sur l'hypothèse ergodique, voir , par exemple, Toda, Kubo et Saito, Statistical Physics.

Étudions l'évolution dans le temps de  $\rho$ . Établissons d'abord **le théorème de Liouville** :

"Le volume d'une région de l'espace des phases reste constant lorsqu'on suit cette région dans le temps".

Entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , les coordonnées de position et d'impulsion se transforment selon :

$$q_j(t) \rightarrow q_j(t) + \frac{dq_j}{dt} dt$$

$$p_j(t) \rightarrow p_j(t) + \frac{dp_j}{dt} dt$$

Pour démontrer le théorème, il suffit de montrer que le jacobien  $J$  de cette transformation est égal à 1.

Au **premier ordre en  $dt$** , nous pouvons écrire :

$$J = \det(\mathbf{I} + \mathbf{K} dt) \quad , \quad \text{où } \mathbf{I} \text{ est la matrice unité}$$

$$= 1 + \text{Tr } \mathbf{K} dt = 1 + \left( \sum_i \frac{\partial dq_i}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial dp_j}{\partial p_j} \cdot \frac{dp_j}{dt} \right) dt = 1$$

où la somme sur  $j$  est identiquement nulle, à cause des équations d'Hamilton.

**Le volume de l'espace des phases est conservé par la dynamique hamiltonienne.**

Ce volume joue le rôle du nombre d'états en mécanique quantique.

L'opérateur d'évolution transformant  $n$  états orthonormés en  $n$  états orthonormés, on obtient, en mécanique quantique, un théorème analogue au théorème de Liouville.

On peut, maintenant, déduire une forme équivalente du théorème de Liouville :

si la densité  $\rho(p,q,t)$  est connue, on cherche la probabilité que le système occupe un volume  $\Omega$  de l'espace des phases :

$$P_{\Omega}(t) = \int_{\Omega} \rho \, dp \, dq$$

A l'instant  $t'$ , cette probabilité s'écrit :

$$P_{\Omega'}(t') = \int_{\Omega'} \rho' \, dp' \, dq' = \int_{\Omega} J \rho' \, dp \, dq$$

Comme le Jacobien de la transformation vaut 1, on en déduit que :

$$\rho = \rho' \quad , \text{ soit : } \frac{d\rho}{dt} = 0$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{ \rho , H \} = 0$$

où  $\{ \dots \}$  désigne les crochets de Poisson.

## II- ÉLÉMENTS DE THÉORIE DE L'INFORMATION.

L'information que l'on possède sur un système est plus ou moins complète. Elle est plus grande dans le cas d'un état pur que dans le cas d'un mélange.

La théorie de l'information a pour but de chiffrer la quantité **d'information manquante**.

L'information manquante est liée au **désordre**.

**a) - Exemple simple.**

Une boule a été cachée dans une boîte parmi  $n$  identiques. Quelle est l'information qui nous manque pour savoir où se trouve la boule ?

Soit  $I(n)$  cette information.

La fonction  $I(n)$  doit, de toute évidence, vérifier les propriétés suivantes:

- $I(1) = 0$
- si  $n_1 > n_2$  ,  $I(n_1) > I(n_2)$
- additivité :  $I(n_1 n_2) = I(n_1) + I(n_2)$

Ces propriétés imposent la forme fonctionnelle :

$$I = k \text{ Log } n$$

Une page imprimée comporte  $N$  signes. Chaque signe est choisi parmi 100. Le nombre de possibilités est donc  $100^N$ . L'information qu'apporte la page est donc  $k N \text{ Log } 100$ , soit  $k \text{ Log } 100$  par signe ; on a supposé que tous les signes étaient équiprobables . Il faut, si on veut tenir compte de la non équiprobabilité, généraliser l'expression du manque d'information.

**b)- Cas général.**

Soient  $n$  événements incompatibles de probabilités  $p_1 \dots p_n$ .

L'information manquante ou l'information qu'apporte la réalisation d'un de ces événements est une fonction  $I_n(p_1 \dots p_i \dots p_n)$  , où les probabilités  $p_i$  doivent être normalisées :  $\sum p_i = 1$

Pour que la fonction  $I(n)$  puisse représenter valablement le manque d'information, on exige les propriétés suivantes :

- La continuité de  $I_n$  en fonction des  $p_i$
- La symétrie par rapport aux  $p_i$
- La croissance de la fonction  $f(m) = I_m(1/m, \dots 1/m)$
- L'additivité :

Soit  $A_j$  l'événement de probabilité  $p_j$  et considérons les événements  $B_1$  et  $B_2$  :

$$B_1 = \bigcup_1^k A_j \quad \text{de probabilité } q_1$$

$$B_2 = \bigcup_{k+1}^n A_j \quad \text{de probabilité } q_2$$

où l'on a posé :

$$q_1 = p_1 + \dots + p_k \quad q_2 = p_{k+1} + \dots + p_n$$

Si on ne s'intéresse qu'aux événements  $B_1$  et  $B_2$  le manque d'information est  $I_2(q_1, q_2)$ , mais une fois que un de ces événements s'est réalisé le manque d'information est soit  $I_k(p_1/q_1, \dots, p_k/q_1)$ , soit  $I_{n-k}(p_{k+1}/q_2, \dots, p_n/q_2)$ , les probabilités  $p_i/q_i$  étant des probabilités conditionnelles. On exige la propriété d'additivité :

$$I_n(p_1 \dots p_n) = I_2(q_1, q_2) + q_1 I_k\left(\frac{p_1}{q_1}, \dots, \frac{p_k}{q_1}\right) + q_2 I_{n-k}\left(\frac{p_{k+1}}{q_2}, \dots, \frac{p_n}{q_2}\right)$$

Cette égalité traduit la propriété que l'information acquise en plusieurs étapes s'ajoute.

**L'ensemble de ces 4 propriétés détermine la forme de  $I_n$ .**

On peut montrer (nous admettrons ce résultat) qu'alors :

$$I_n(p_1 \dots p_n) = -k \sum_j p_j \text{Log } p_j$$

**Remarques :**

ce résultat vérifie les propriétés suivantes :

1 -  $\sum p_j = 1$  ; les probabilités sont normalisées.

2 - si ,  $\forall_j \quad 0 \leq p_j \leq 1$  ,  $I_n \geq 0$

3 - a)  $I_n$  est minimum pour un cas pur.  
En effet, si  $p_j = 1$  et  $p_{k \neq j} = 0$  ,  $I_n = 0$

b)  $I_n$  est maximum si ,  $\forall_j$  ,  $p_j = 1/n$  . Ce cas correspond à l'information minimum. Ceci se démontre en utilisant un multiplicateur de Lagrange. Il faut maximiser  $I_n$  , compte tenu de la contrainte de normalisation:

$$0 = \frac{\partial}{\partial p_j} (I_n - \lambda \sum p_j)$$

Ces propriétés montrent que  $I$  est bien une mesure du désordre. Elle est minimale en l'absence de désordre et maximale si le désordre est total.

### CAS QUANTIQUE.

Si on introduit l'opérateur  $\rho$  dont les valeurs propres sont les  $p_j$ , on a :

$$I = -k \sum_j p_j \text{Log } p_j = -k \text{Tr } \rho \text{Log } \rho$$

$$I = -k \text{Tr } \rho \text{Log } \rho$$

Dans le cadre de la mécanique statistique on choisit  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ M K S}$  pour retrouver les unités de la Thermodynamique.

$I$  s'appelle **l'entropie statistique**.



### III- DISTRIBUTION DE BOLTZMANN-GIBBS

Le problème à résoudre est celui du choix de  $\rho$ . Un postulat de nature statistique va nous être nécessaire.

#### 1 - CHOIX DE $\rho$ .

Pour choisir convenablement  $\rho$ , il faut tenir compte des renseignements que l'on a sur le système.

- Si on sait que le système est dans un des états  $|m_\lambda\rangle$  où  $\lambda$  est un entier appartenant à  $[1, W]$ , où  $W$  est la dimension de l'espace de Hilbert, et si on ne sait rien de plus, on choisit  $\rho$  tel que :

$$\rho = \sum_{\lambda} |m_\lambda\rangle \frac{1}{W} \langle m_\lambda|$$

En effet, on doit admettre que tous les états sont équiprobables car privilégier certains états c'est attribuer au système des propriétés que les renseignements qu'on possède ne permettent pas de lui attribuer. Dans ce cas,  $S = k \log W$  et **le désordre est le plus grand possible**.

Souvent on possède sur le système des renseignements dont il faut tenir compte. Les renseignements doivent se classer en 2 familles :

#### \* Renseignements certains :

Par exemple, ce peut être la donnée du Volume, du Nombre de particules. Ces renseignements sont pris en compte dans l'hamiltonien et dans la définition de l'espace de Hilbert du système.

Dans un système classique les  $q_j$  sont limités au volume du système.

**\* Renseignements statistiques:**

Certaines observables sont connues seulement en moyenne. La **valeur moyenne** de constantes du mouvement est fixée (énergie, aimantation, ...).

Si  $X_i$  est une telle grandeur, on doit satisfaire **l'équation de contrainte** :

$$\text{Tr } \rho X_i = \langle X_i \rangle$$

Suivant les cas, certaines grandeurs peuvent être connues exactement ou seulement en moyenne. Par exemple, le nombre de particules peut être, soit fixé si le système est isolé, soit connu en moyenne si le système est en contact avec un réservoir de particules. Ces deux types de situations doivent être bien distinguées.

Sachant que certaines contraintes sont imposées à  $\rho$  on ne sait pas encore déterminer celui-ci. Il faut un principe supplémentaire. Nous admettrons le postulat suivant :

**Parmi toutes les distributions statistiques compatibles avec les données, on doit décrire le système par celle qui maximise l'entropie.**

Ce principe équivaut à dire que le système est dans l'état le plus désordonné possible compatible avec les contraintes.

On peut dire que  $\rho$  ne doit pas contenir plus d'information qu'on en possède réellement.

Au cours du temps, un système qui n'est pas dans cet état de désordre maximum (état d'équilibre) évoluera de façon à l'atteindre. L'évolution se fait dans le sens d'une entropie croissante.

L'évolution est due à des parties petites et aléatoires du Hamiltonien du système. Ces parties font perdre l'information.

## Réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique :

Il y a ici un paradoxe : la contradiction apparente entre la réversibilité microscopique de l'évolution d'un système et l'irréversibilité macroscopique. A l'échelle microscopique, les phénomènes sont invariants par renversement du temps. Cela signifie qu'à la suite d'états par lesquels passe un système microscopique  $\psi(t_{i-1}), \psi(t_i), \psi(t_{i+1})$  aux instants  $t_{i-1} < t_i < t_{i+1}$ , correspond une suite inversée,  $\psi(-t_{i+1}), \psi(-t_i), \psi(-t_{i-1})$  aux instants  $-t_{i+1} < -t_i < -t_{i-1}$  et que cette suite inversée est aussi une solution de l'équation d'évolution du système. Cette propriété d'invariance résulte de la nature des forces qui régissent l'évolution des systèmes microscopiques. Quantiquement, si  $\psi(t)$  est solution de l'équation de Schrödinger :  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H(t) \psi(t)$ ,  $\psi'(t) = \psi^*(-t)$  satisfait à :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(t) = H^*(-t) \psi'(t)$$

Il y a invariance par renversement du temps si :

$$H^*(-t) = H(t)$$

Cette symétrie de renversement du sens du temps est bien vérifiée à l'échelle microscopique, quelle que soit la nature de l'interaction entre particules (à l'exception de l'interaction dite super faible intervenant dans des phénomènes très rares).

Classiquement, si  $\mathbf{q}(t) = \{q_1(t), q_2(t), \dots, q_n(t)\}$  est solution des équations de Newton :

$$m \frac{d^2 q_i}{dt^2} = F_i(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) \text{ avec } \dot{\mathbf{q}} = \frac{d\mathbf{q}}{dt}$$

La suite inversée  $\mathbf{q}'(t) = \mathbf{q}(-t)$  satisfait à :

$$m \frac{d^2 q'_i}{dt^2} = F_i(\mathbf{q}', -\dot{\mathbf{q}}', -t)$$

Il y a invariance par renversement du temps si :

$$F_i(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) = F_i(\mathbf{q}, -\dot{\mathbf{q}}, -t)$$

Il en est ainsi pour les forces qui ne dépendent ni du temps, ni de la vitesse. A l'échelle microscopique, cette propriété est vérifiée, même pour la force de Lorentz  $\mathbf{F} = q \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$ , car le renversement du temps change le signe de  $\mathbf{v}$ , mais aussi de  $\mathbf{B}$  car le courant qui lui donne naissance change aussi de signe.

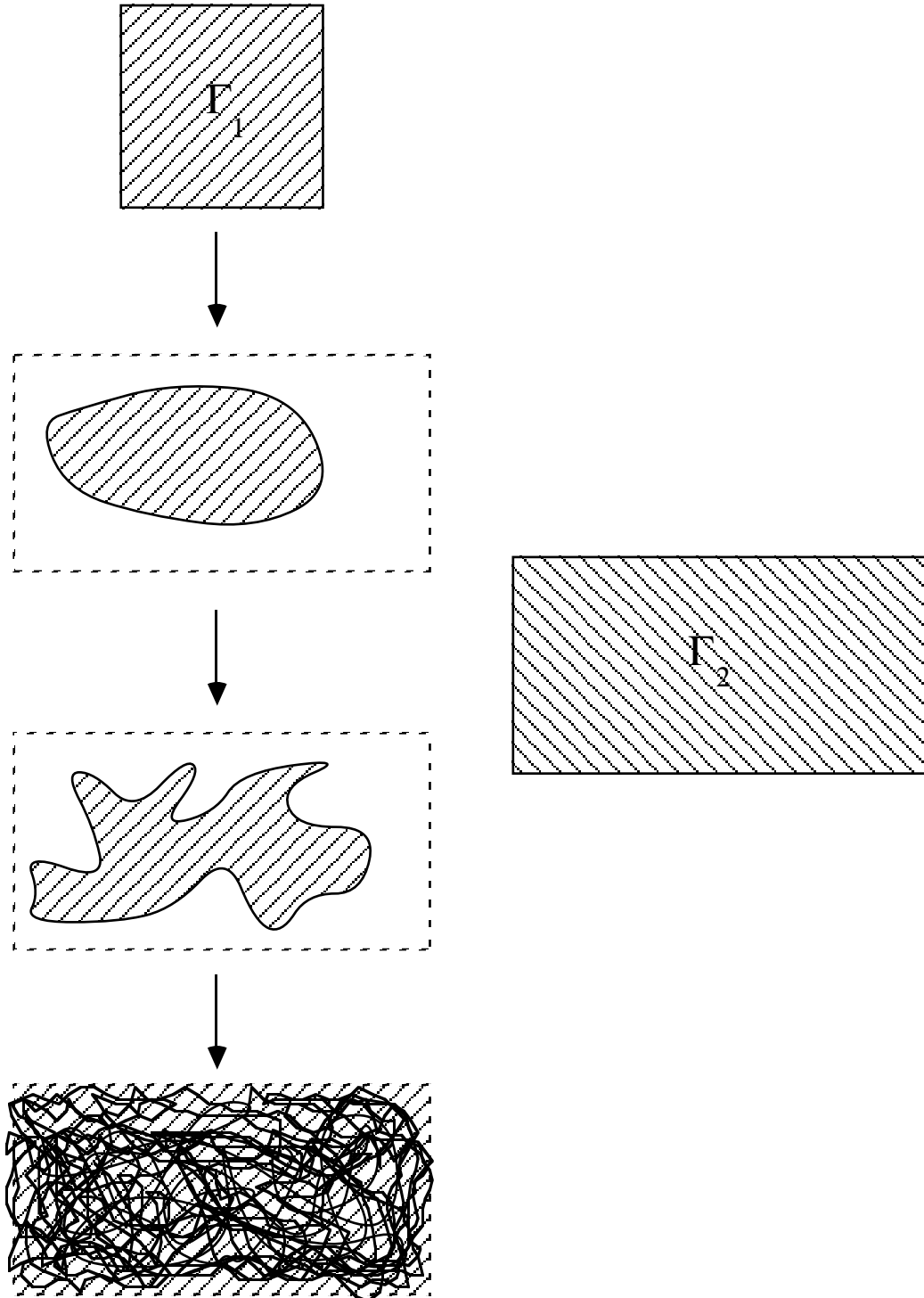
A l'échelle macroscopique, la symétrie de renversement du sens du temps semble brisée. L'évolution de la quasitotalité des systèmes macroscopiques n'est pas réversible.

Pour expliquer ce paradoxe, considérons un système d'énergie  $E$  à l'équilibre thermique. L'état d'équilibre initial est représenté par une densité de probabilité uniforme dans un hypervolume  $\Gamma_1$  de l'espace des phases défini par les contraintes imposées au système.

Puis on relâche une de ces contraintes : par exemple on retire une paroi entre un volume de gaz et une enceinte vide (détente de Joule). L'hypervolume  $\Gamma_1$  va alors se déformer, se ramifier en projetant ses ramifications dans tout l'hypervolume  $\Gamma_2$  de l'espace des phases défini par les nouvelles contraintes. Dans cette déformation le volume de  $\Gamma_1$  reste constant, conformément au théorème de Liouville. Cependant, cet hypervolume final  $\Gamma'_1$  ressemble grossièrement à une densité uniforme dans l'hypervolume  $\Gamma_2$  qui correspond à l'état d'équilibre en l'absence de la contrainte (sans la paroi).

L'état final apparaît donc pratiquement identique à cet état d'équilibre, si on ne s'attache pas au détail. Par renversement du temps, on pourrait retourner à l'hypervolume initial, mais cette évolution est hautement improbable pour un système macroscopique.

L'évolution inverse n'est donc pas impossible, elle est seulement très improbable. Elle constitue une fluctuation qui, statistiquement n'est jamais observée.



En pratique, l'évolution du système n'est jamais complètement adiabatique. Il existe de petites interactions avec l'extérieur qui augmentent encore la complexité de l'hypervolume final et tendent à le confondre avec  $\Gamma_2$ . Elles contribuent à rapprocher l'état final de l'état d'équilibre.

Le remplacement de l'état final complexe par l'état d'équilibre est équivalent à l'hypothèse de l'existence d'une interaction aléatoire qui déplace au hasard les points de l'hypervolume  $\Gamma'_1$  dans  $\Gamma_2$ . L'entropie d'un système isolé est constante, mais en pratique, on doit considérer qu'elle augmente. L'entropie initiale est  $S_1 = k \text{ Log } \Gamma_1$ . Le théorème de Liouville implique que l'état final a même entropie :  $S_1 = k \text{ Log } \Gamma'_1 = k \text{ Log } \Gamma_1$ . Il y a conservation de l'information. Cependant, l'état final n'étant pas différentiable en pratique de l'état d'équilibre, on doit considérer que l'entropie finale est plutôt  $S_2 = k \text{ Log } \Gamma_2$  et  $S_2 > S_1$ . En négligeant les détails qui différencient l'état d'équilibre, on a perdu de l'information et l'entropie a augmenté. Les petites interactions avec l'extérieur en ont fait perdre aussi.

L'augmentation apparente de l'entropie peut être expliquée par le modèle suivant, à l'aide d'une hypothèse stochastique. L'hamiltonien  $H$  est séparé en deux parties :

$$H = H_0 + V$$

La partie  $H_0$  est responsable de l'évolution lente du système, et  $V$  de l'évolution rapide et complexe. Les interactions avec l'extérieur figurent dans  $V$ . Cette partie  $V$  est supposée être équivalente à une petite perturbation ayant un caractère aléatoire. Elle est remplacée par un ensemble statistique de perturbations :

$$V_1, V_2, \dots, V_i \dots$$

avec les probabilités  $p_1, p_2, \dots, p_i \dots$

L'évolution n'est plus prévisible. C'est un **processus stochastique**.

L'opérateur densité à l'instant  $t$  est :

$$\rho(t) = \sum_i p_i \rho_i(t)$$

où

$$\rho_i(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(H_0+V_i)t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar}(H_0+V_i)t}$$

est l'évolution de  $\rho$  correspond à l'hamiltonien  $H_0 + V_i$  et donnant l'entropie :

$$S [\rho_i(t)] = S [\rho(0)]$$

La concavité de l'entropie implique :

$$S[\rho(t)] > S[\rho(0)]$$

Dans ce modèle, l'augmentation de l'entropie résulte de l'introduction d'un hasard dans l'évolution du système. Ce hasard a pour but de mimer la complexité de son évolution réelle (hypothèse stochastique).

## 2 - DISTRIBUTIONS D'ÉQUILIBRE.

Pour construire explicitement la forme de  $\rho$  compte tenu des contraintes, il faut maximiser  $-k \text{Tr} \rho \text{Log} \rho$  compte tenu des conditions :

$$\text{Tr} \rho = 1 \quad \text{Tr} \rho X_i = \langle X_i \rangle$$

Il nous faut utiliser la technique des multiplicateurs de Lagrange.

Soit :

$$T = S - \lambda_0 \text{Tr} \rho - \sum_i \lambda_i \text{Tr} \rho X_i$$

### Remarques.

$df(\rho) \neq f'(\rho) d\rho$  si  $\rho$  est une matrice. Mais la présence de  $\text{Tr}$  simplifie le problème car

$$d \text{Tr}(f(\rho)) = \text{Tr} f'(\rho) d\rho$$

Ainsi :

$$d \text{Tr} \rho^n = n \text{Tr} \rho^{n-1} d\rho$$

Dérivons  $T$  comme fonction de  $\rho$  et imposons  $dT/d\rho = 0$

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \text{Log} \rho + \sum_i \lambda_i X_i + \lambda_0 \mathbf{I} \right\} &= 0 \\ \rho &= \exp \left\{ - \sum_i \lambda_i X_i - \lambda_0 \right\} \end{aligned}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\rho = \frac{\exp - \sum \lambda_i X_i}{Z} \quad \text{où} \quad Z = \text{Tr} \exp - \sum \lambda_i X_i$$

On a cherché une condition de stationnarité pour  $S$ . Montrons que  $S$  est maximum

Soient 2 fonctions  $\rho$  et  $\rho'$  satisfaisant aux mêmes contraintes :

$$\text{Tr} \rho X_i = \text{Tr} \rho' X_i \quad \text{et} \quad \text{Tr} \rho = \text{Tr} \rho' = 1 .$$

$$S(\rho) = -k \text{Tr } \rho \text{Log } \rho = k \text{Tr } \rho (\text{Log } Z + \sum \lambda_i X_i) = k \text{Tr } \rho' (\text{Log } Z + \sum \lambda_i X_i)$$

Donc,  $S(\rho) = -k \text{Tr } \rho' \text{Log } \rho$

Donc,  $S(\rho') \leq S(\rho)$ , car quels que soient les opérateurs densité  $\rho$  et  $\rho'$

$$-k \text{Tr } \rho' \text{Log } \rho \geq -k \text{Tr } \rho' \text{Log } \rho'$$

Nous avons introduit une fonction  $Z(\lambda_i)$  qui joue un rôle très important. C'est la **fonction de partition du système**. On peut exprimer les  $\langle X_i \rangle$  en fonction de  $Z$

$$\langle X_i \rangle = \text{Tr } \rho X_i = \frac{1}{Z} \text{Tr } X_i e^{-\sum_j \lambda_j X_j}$$

$$\langle X_i \rangle = - \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \lambda_i}$$

Nous verrons plus loin l'unicité de la solution.

Pour déterminer les multiplicateurs de Lagrange, il suffit d'inverser les équations précédentes. En pratique, il n'est pas intéressant de le faire : On préfère travailler avec la fonction  $Z(\lambda_i)$  ou  $\text{Log } Z(\lambda_i)$  pour caractériser les propriétés du système (plutôt que  $\langle X_i \rangle$ ).

Connaissant  $Z(\lambda_i)$  on peut calculer de nombreuses grandeurs physiques :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \text{Tr } X_i X_j e^{-\sum_k \lambda_k X_k}$$

Donc :

$$\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle = \frac{\partial^2 \text{Log } Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \equiv \frac{\partial \langle X_i \rangle}{\partial \lambda_j}$$

Ces grandeurs représentent les corrélations des constantes du mouvement et leurs fluctuations.

**Remarque 1 :** La matrice d'élément  $\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle$  est définie positive.

$$\text{en effet ici } \sum_{ij} c_i c_j^* (\langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle)$$

$$= \left\langle \left| \sum_i c_i X_i - \left\langle \sum_i c_i X_i \right\rangle \right|^2 \right\rangle$$

La fonction  $\text{Log } Z(\lambda_i)$  est donc une fonction convexe des variables  $\lambda_i$ , ce qui montre que la solution des équations :

$$\frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \lambda_i} = - \langle X_i \rangle \text{ est unique.}$$



**Remarque 2 :** A l'équilibre, on peut calculer S

$$\begin{aligned} S &= -k \text{Tr } \rho \text{ Log } \rho \\ &= k \text{Tr } \rho (\text{Log } Z + \sum \lambda_j X_j) \end{aligned}$$

$$S = k \text{Log } Z - k \sum_i \lambda_i \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \lambda_i}$$

Cette formule, jointe à celle donnant  $\langle X_j \rangle$ , permet de trouver un résultat très intéressant qui est à la base de toute la formulation statistique de la Thermodynamique.

Considérons un déplacement de l'équilibre, c'est-à-dire une variation infinitésimale  $d \langle X_j \rangle$  et donc  $d \lambda_j$  :

$$dS = k(d \text{Log } Z + \sum \lambda_j d \langle X_j \rangle + \sum \langle X_j \rangle d \lambda_j)$$

Il vient finalement, puisque :

$$\begin{aligned} d \text{Log } Z &= - \sum_i \langle X_i \rangle d \lambda_i \\ d S &= k \sum_i \lambda_i d \langle X_i \rangle \end{aligned}$$

Ce résultat montre que les variables naturelles de S sont les  $\langle X_j \rangle$  et que les  $\lambda_j$  sont les dérivées partielles de S/k par rapport aux  $\langle X_j \rangle$  :

$$\frac{\partial S}{\partial \langle X_j \rangle} = k \lambda_j$$

Cette formule nous permet de comprendre le sens physique des multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_j$ .

On a aussi :

$$k \text{Log } Z = S - \sum_i \langle X_i \rangle \frac{\partial S}{\partial \langle X_i \rangle}$$

Cette formule montre que  $k \text{Log } Z$  est la **transformée de Legendre de S**. Cette transformation ne fait perdre aucune information.

Enfin :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \langle X_i \rangle \partial \langle X_j \rangle} = k \frac{\partial \lambda_j}{\partial \langle X_i \rangle}$$

S, en tant que fonction des  $\langle X_j \rangle$  est une fonction concave. La matrice

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \langle X_i \rangle \partial \langle X_j \rangle}$$

est définie négative.

### 3 - ENSEMBLES CANONIQUES.

On peut expliciter les résultats généraux dans des cas particuliers rencontrés fréquemment, et particulièrement utiles pour l'étude des systèmes physiques. Considérons les trois constantes du mouvement :

- H énergie
- N nombre de particules
- V volume du système.

1) Si H, N, V sont fixés exactement, on dit que l'opérateur  $\rho$  caractérise **un ensemble microcanonique**. Étant donné que les états d'énergie dans le cas d'un grand système sont discrets et très proches les uns des autres, on ne peut en fait fixer H que dans l'intervalle  $[U, U + \Delta U]$ . On a donc :

$$\rho = \sum' |m\rangle \frac{1}{W} \langle m|$$

où la somme est prise sur l'intervalle  $U < E_m < U + \Delta U$

$$S = k \text{Log } W$$

W dépend de U, N, V, mais cette dépendance n'est pas explicite.

$$\frac{\partial S}{\partial U} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial N} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial V}$$

définissent les variables conjuguées de U, N, V relativement à S. Ces variables n'apparaissent pas dans la distribution d'équilibre microcanonique.

2) Si N et V sont fixés exactement et H en moyenne, la distribution est **canonique**

$$\text{Tr } \rho H = U$$

donc :

$$\rho = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta H}$$

avec :

$$Z_c = \text{Tr } e^{-\beta H}$$

$$Z_c = Z_c(\beta)$$

$$\frac{\partial \text{Log } Z_c}{\partial \beta} = -U$$

$$S(U) = k \text{Log } Z_c + \beta k U$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k \beta$$

L'énergie étant fixée en moyenne, on peut calculer les fluctuations de l'énergie autour de la valeur moyenne:

$$\langle (H - U)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \text{Log } Z_c}{\partial \beta^2} = - \frac{k}{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}}$$

3) Si  $V$  est fixé exactement et que  $H$  et  $N$  ne sont fixés qu'en moyenne, la distribution est **grand-canonique**:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H - \lambda_N N}}{Z_G}$$

$$Z_G = \text{Tr } e^{-\beta H} e^{-\lambda_N N} = \sum_N e^{-\lambda_N N} \sum_m e^{-\beta E_m(N)}$$

$$\frac{\partial \text{Log } Z_G}{\partial \beta} = -U \quad \frac{\partial \text{Log } Z_G}{\partial \lambda_N} = -N$$

$$S = k \text{Log } Z_G + k \beta U + k \lambda_N N \quad \beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial U} \quad \lambda_N = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial N}$$

4) Si  $N$  est fixé et  $H$  et  $V$  connus en moyenne, la distribution est **isotherme-isobare**:

$$\rho = \frac{e^{-\beta H - \lambda_V V}}{Z}$$

$$Z = \int dV e^{-\lambda_V V} \text{Tr } e^{-\beta H}$$

C'est la transformée de Laplace de la fonction de partition canonique.

Nous n'avons pas encore reconnu les grandeurs physiques que représentent les multiplicateurs de Lagrange. Nous montrerons que :

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \lambda_N = -\frac{\mu}{kT} \quad \lambda_V = \frac{p}{kT}$$

où  $T$  est la température,  $\mu$  le potentiel chimique et  $p$  la pression.

Tout ce qui a été dit dans le langage quantique est valable en Mécanique Classique :

$$Z = \sum_N \int d\tau_N e^{-\lambda_1 X_i}$$

$$\rho_N = \frac{e^{-\sum \lambda_1 X_i}}{Z}$$

Prenons l'exemple du Gaz parfait : les particules sont sans interactions.

$$H = \sum_j \left[ \frac{p_j^2}{2m} + V(r_j) \right]$$

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N$$

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}$$

d'où

$$\rho = \frac{h^3}{V} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} \exp -\frac{\beta p^2}{2m}$$

C'est la **distribution de Maxwell**. Cette distribution permet d'obtenir les propriétés du gaz parfait et d'identifier par la suite température thermodynamique et température du gaz parfait.

#### IV - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES:

##### a)-Travail et Chaleur:

Pour qu'un système échange travail et chaleur avec le milieu extérieur, il faut qu'il ne soit pas isolé. Dans ce cas, son énergie interne  $U = \text{Tr } \rho H$  varie.

La variation de  $U$  est la somme de deux termes

$$dU = \text{Tr}(d\rho) H + \text{Tr } \rho(dH)$$

Si on choisit la base des états propres de H :

$$H |m\rangle = E_m |m\rangle$$

$\rho$  commutant avec H, on peut écrire :

$$dU = \sum_m (dp_m) E_m + \sum_m p_m dE_m$$

Le contact avec le milieu extérieur a deux effets :

- \*une modification des probabilités
- \*une modification des niveaux d'énergie

On appelle **Chaleur** , la quantité définie par :

$$dQ = \sum_m E_m dp_m = \text{Tr}(d\rho) H$$

On appelle **Travail** , la quantité définie par :

$$dW = \sum_m p_m dE_m = \text{Tr} \rho dH$$

Au premier ordre en perturbation  $dE_m = \langle m | dH | m \rangle$ .

Analysons l'expression du **travail** :

H est fonction de paramètres  $\xi_\alpha$

$$H(\xi_\alpha + d\xi_\alpha) = H + dH$$

$$dH = \sum_\alpha F_\alpha d\xi_\alpha$$

Les forces généralisées  $F_\alpha$  sont des observables conjuguées des variables  $\xi_\alpha$  .

Exemples : si  $\xi = g$  , champ de pesanteur, la "force conjuguée" est :

$$F = m \sum_i z_i$$

si  $\xi = \mathbf{B}$  , champ magnétique, la "force conjuguée" est :

$$F = \mathbf{M} \quad \text{l'aimantation}$$

De façon générale, l'expression du travail élémentaire est de la forme :

$$dW = \text{Tr} \rho dH = \sum_\alpha \langle F_\alpha \rangle d\xi_\alpha$$

où  $\langle F_\alpha \rangle$  est la "force moyenne généralisée"

et  $d\xi_\alpha$  le "déplacement généralisé"

Ainsi, si H dépend de V (par l'intermédiaire du potentiel traduisant l'existence d'une boîte de volume V), on appelle **pression** la quantité définie par :

$$p = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

Passons à **la chaleur** :

Au cours d'une transformation élémentaire, elle est définie par :

$$\begin{aligned} dQ &= \text{Tr} [(d\rho) H] & \beta dQ &= d(\text{Tr} \rho \beta H) - \text{Tr} \rho \beta dH \\ & & &= d(\beta \text{Tr} \rho H) + 1/Z d \text{Tr} e^{-\beta H} \end{aligned}$$

$$\beta dQ = d(\beta U) + d \text{Log} Z$$

donc :  $dS = k \beta dQ$

Par analogie avec la thermodynamique classique, on posera :

$$\beta = 1/kT$$

On peut montrer facilement que  $\beta$  est une mesure de la température en vérifiant que deux systèmes en équilibre "thermique" ont leurs  $\beta$  égaux

### Démonstration classique.

Soient deux systèmes, d'énergies  $U_1$  et  $U_2$  et d'entropie  $S_1$  et  $S_2$ . La réunion des deux systèmes couplés forme un système isolé.

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 &= \text{Cte} & dU_1 + dU_2 &= 0 \\ S_1 + S_2 &= S & dS_1 + dS_2 &= 0 \end{aligned}$$

Soit être maximum à l'équilibre.

Donc,

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0$$

$$\text{D'où } T_1 = T_2$$

### Démonstration microscopique.

Mettre en contact deux systèmes, c'est les coupler par une interaction faible

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{1}{Z_1} e^{-\beta_1 H_1} \\ \rho_2 &= \frac{1}{Z_2} e^{-\beta_2 H_2} \end{aligned}$$

Après couplage,  $H_1$  et  $H_2$  ne sont plus des constantes du mouvement, mais  $H = H_1 + H_2 + V$

L'opérateur densité du système couplé est :

$\rho = e^{-\beta H}$  avec  $\beta = 1/k_B T$ , où  $T$  est la température d'équilibre du système couplé.

Si  $V$  est une petite perturbation :

$$H \cong H_1 + H_2$$

$$Z \cong Z_1 Z_2$$

$$\rho = \frac{1}{Z_1 Z_2} e^{-\beta_1 H_1 - \beta_2 H_2} = \frac{1}{Z_1 Z_2} e^{-\beta(H_1 + H_2)}$$

$$\text{où } \beta_1 = \frac{1}{k_B T_1} \text{ et } \beta_2 = \frac{1}{k_B T_2}$$

$T_1$  et  $T_2$  étant les températures des deux systèmes.

Ce qui implique  $\beta_1 = \beta_2$

**Remarque 1 :**

Si  $H$  n'est pas borné (cas usuel),  $\beta$  doit être positif pour que  $\rho$  soit définie.

Si  $H$  est borné,  $\beta$  peut être négatif.

**Remarque 2 :**

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 3, l'irréversibilité a pour causes les perturbations aléatoires de l'hamiltonien. Si  $\rho$  était parfaitement connu, on aurait :

$$S[\rho(t)] = S[\rho(0)]$$

**b)- Les potentiels de la thermodynamique.**

**1) Entropie :**

Si l'énergie, le volume, le nombre de particules sont exactement connus, le système est isolé et on doit utiliser la distribution microcanonique :

$$S = S(U, V, N \dots)$$

## 2) Energie libre :

Si le système, supposé fini, est en équilibre thermique avec un autre système, supposé infini (thermostat), dans ce cas, l'énergie n'est fixée qu'en moyenne, et on doit utiliser :

$$F = F(V, T, N \dots)$$

dite "**énergie libre**" du système et définie par

$$F = U - T S$$

Nous pouvons écrire:

$$F = -1/\beta \text{Log } Z_C \quad \text{où} \quad Z_C = \text{Tr } e^{-\beta H}$$

Analysons ceci.

Soit ( $S_1$ ) le système fini décrit par l'hamiltonien  $H_1$ ,

( $S_2$ ) le système infini décrit par l'hamiltonien  $H_2$ .

Le système ( $S$ ) = ( $S_1$ ) U ( $S_2$ ) , formé par la réunion de ( $S_1$ ) et de ( $S_2$ ) est isolé. On le décrit par la distribution microcanonique :

$$\rho_{1,2} = \sum |m_1 m_2\rangle \frac{1}{W} \langle m_1 m_2|$$

Pour calculer l'opérateur densité  $\rho_1$  du système ( $S_1$ ), il faut connaître la trace partielle sur les états de  $H_2$  :

$$\rho_1 = \sum_{m_1} |m_1\rangle p_{m_1} \langle m_1|$$

avec 
$$p_m = \frac{1}{W} \sum_I 1$$

où les états  $I$  sont les états propres du système ( $S_2$ ) dont l'énergie est comprise dans l'intervalle :

$$U - E_1^m < E_2 < U - E_1^m + \Delta U$$

$p_m$  est proportionnel au nombre d'états de ( $S_2$ ) d'énergie comprise entre  $U - E_1^m$  et  $U - E_1^m + \Delta U$ , c'est-à-dire la fonction de partition microcanonique  $W_2$  de ( $S_2$ ) calculée pour l'énergie  $U - E_1^m$  :

$$W_2 = \exp S_2/k_B$$

Donc :

$$p_m = 1/W \exp 1/k_B S_2 (U - E_1^m)$$



Passons à la limite où le volume de ( $S_2$ ) tend vers l'infini. En négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{1}{W} \exp \frac{1}{k_B} \left[ S_2(U) - \frac{\partial S_2}{\partial U} E_1^m \right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp - \beta E_1^m \end{aligned}$$

où on a posé :

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2(U)}{\partial U} \quad \text{et} \quad Z = W \exp - \frac{S_2(U)}{k_B}$$

- \* Le système 1 est décrit par une distribution canonique.
- \* Sa température est fixée et égale à celle du réservoir.
- \* Son énergie fluctue ; elle n'est fixée qu'en moyenne.

Du point de vue thermodynamique, si la bonne variable est  $U$ , le potentiel thermodynamique pertinent est  $S(U)$ . Si, au contraire, on préfère la variable conjuguée :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U},$$

il faut utiliser la transformée de Legendre :

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

On généralise facilement ces résultats. Si, au lieu de  $V$ , on veut introduire la pression :

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$$

on considèrera :

$$S - \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} = - \frac{G}{T}$$

où  $G$  est l'enthalpie libre.

Historiquement, on n'a pas introduit les transformées de Legendre de  $S$ , mais celle de  $U$  :

$$F = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

### 3) Potentiel chimique.

La variable  $\alpha = - \lambda_N$ , conjuguée du nombre de particules du système par rapport à l'entropie, joue, pour les échanges de particules, un rôle analogue à celui de la température pour les échanges d'énergie. Cette variable s'introduit directement

dans l'ensemble grand-canonique comme un multiplicateur de Lagrange. Dans l'ensemble canonique, elle apparaît comme une dérivée partielle de  $-\text{Log } Z_C$  :

$$\alpha = - \frac{\partial}{\partial N} \text{Log } Z_C(\beta, V, N)$$

En thermodynamique, on introduit traditionnellement la variable :

$$\mu = \frac{\alpha}{\beta} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

qu'on appelle potentiel chimique.

De même que  $-pdV$  représente le travail des forces de pression lors d'une variation de volume,  $\mu dN$  joue le rôle d'un travail qui serait associé à une variation du nombre de particules :  $\mu$  est le travail reçu par le système si on introduit une particule supplémentaire.

Si deux systèmes (a) et (b) , faiblement couplés (déjà à la même température), peuvent échanger des particules (de type i) , leur équilibre est caractérisé par l'égalisation des potentiels chimiques correspondants :

$$\mu_i(a) = \mu_i(b)$$

De même qu'un thermostat est un réservoir d'énergie, un grand système à l'équilibre, pouvant céder ou absorber des particules, se comporte comme un réservoir de particules (et d'énergie), qui impose aux systèmes mis en communication avec lui son potentiel chimique (et sa température).

#### 4) Grand potentiel.

Si on désire remplacer, dans la caractérisation de l'état d'un système, à la fois l'entropie  $S$  et le nombre de particules  $N$  par leurs variables conjuguées par rapport à l'énergie, c'est-à-dire la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$ , il convient d'introduire le potentiel thermodynamique  $\Omega$  associé à ces nouvelles variables, défini comme la double transformée de Legendre :

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, \xi_\alpha) &= U - TS - \mu N \\ &= F - \mu N \end{aligned}$$

C'est le grand-potentiel, de différentielle :

$$d\Omega = -S dT - N d\mu + \sum_{\alpha} \langle X_{\alpha} \rangle d\xi_{\alpha}$$

À l'échelle microscopique, le grand potentiel s'exprime à l'aide de la grande fonction de partition :

$$\Omega(T, \mu, \xi_\alpha) = -k_B T \text{Log } Z_G(\beta, \alpha, \xi_\alpha)$$

Tableau des potentiels thermodynamiques

variables	U , V , N	T , V , N	T , V , $\mu$	T , p , N
Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand-canonique	Isobare-Isotherme
fonction de partition	W	$Z_c = \text{Tr } e^{-\beta H}$	$Z_G = \text{Tr } e^{-\beta (H - \mu N)}$	$\int dV \text{Tr } e^{-\beta (H + pV)}$
potentiel thermodynamique	entropie $S(U,V,N) = k \ln W$	énergie libre $F(T,V,N) = -kT \ln Z_c$	grand potentiel $\Omega(T,V,\mu) = -kT \ln Z_G$	enthalpie libre $G(T,p,N) = -kT \ln Z_i$
relation avec l'entropie		$F = U - T S$	$\Omega = U - \mu N - T S$	$G = U + p V - T S$
différentielle	$dS = (dU - \mu dN + p dV)/T$	$dF = -S dT - p dV + \mu dN$	$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$	$dG = -S dT + p dV + \mu dN$

## V - EXEMPLES SIMPLES.

Il conviendrait, pour expliciter le contenu physique du formalisme exposé dans ce chapitre, de l'illustrer de nombreux exemples concrets. Ce n'est pas l'objet de ce cours, qui se conçoit comme un rappel. On se limitera dans ce paragraphe à deux exemples très simples qui nous seront utiles dans la suite du cours. L'étude des gaz quantiques sans interaction, autre exemple simple important, fera l'objet du paragraphe VI.

### 1) Fonction de Langevin.

Soit une assemblée de grandeurs vectorielles, toutes identiques, sans interaction, placées dans un champ extérieur uniforme et couplées à ce champ par le terme

$$H = - \sum_i \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_i$$

Ce peut être le cas de moments magnétiques dans un champ magnétique uniforme, ou de dipôles électriques dans un champ électrique.

On se propose de calculer la valeur moyenne thermodynamique  $\langle \mathbf{p} \rangle$  à la température T en fonction du champ extérieur  $\mathbf{E}$ .

Nous ferons le calcul à 3 dimensions. Le vecteur  $\mathbf{p}$  a pour longueur  $p$ . Nous devons calculer la fonction de partition canonique:

$$Z_c = \int e^{-\beta H} \prod_i \delta(|\mathbf{p}_i|^2 - p^2) d\mathbf{p}_i$$

On passe en coordonnées sphériques :

$$p_x = p \sin \theta \sin \phi \quad , \quad p_y = p \cos \theta \sin \phi \quad , \quad p_z = p \cos \phi$$

en prenant l'axe des  $z$  selon  $\mathbf{E}$ ,  $\theta$  variant dans l'intervalle  $[0, 2\pi]$  et  $\phi$  dans l'intervalle  $[0, \pi]$ .

$$Z_c = 2\pi \int_{-1}^1 \exp \beta E p u \, du = 4\pi \frac{\text{sh } \beta E p}{\beta E p}$$

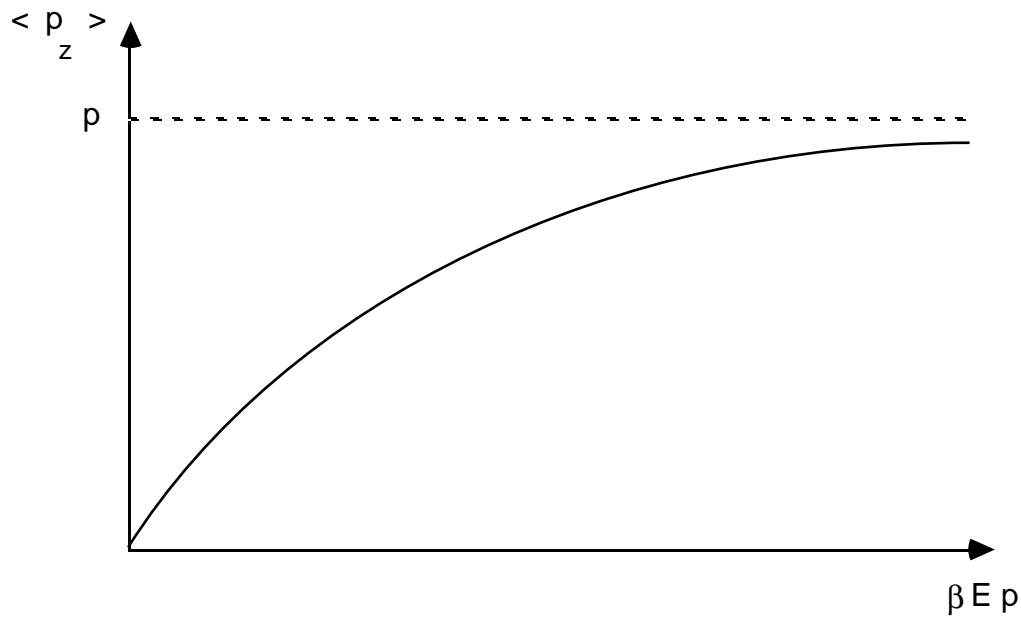
La valeur moyenne s'obtient en écrivant :

$$\langle p_z \rangle = \langle p \cos \phi \rangle = p \frac{\partial \text{Log } Z_c}{\partial \beta E p}$$

Soit :

$$\langle p_z \rangle = p \mathbf{L} (\beta E p)$$

$$= p \left[ \coth \beta E p - \frac{1}{\beta E p} \right]$$



Variations de la fonction de Langevin .

**Applications :**

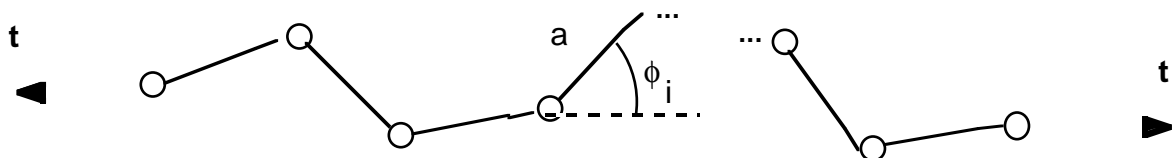
Ce calcul simple donne directement :

\* La théorie de Langevin du paramagnétisme : On obtient la loi de Curie. Dans la limite  $\beta E p \rightarrow 0$ , l'aimantation  $M$  d'une assemblée de moments magnétiques sans interaction, dans un champ magnétique extérieur  $H$ , suit la loi de Curie

$$M = (C/T) H.$$

\* Elasticité d'une macromolécule :

On considère une chaîne de  $N$  monomères libres de tourner les uns par rapport aux autres. L'angle du chaînon  $i$  avec la direction  $x$  est  $\phi_i$ .



La longueur de la chaîne est :

$$l = \sum_{i=1}^N a \cos \phi_i$$

Si on applique une tension  $t$  aux extrémités, l'énergie de tension est  $t l$ .

Le calcul est identique au précédent :

$$\langle l \rangle = N a \bar{L}(\beta t a)$$

Ce qui vérifie la loi de Hooke, dans le domaine de la réponse linéaire  $\beta t a \rightarrow 0$ .

$$\frac{\partial \langle l \rangle}{\partial t} \cong \frac{N a^2}{3 k_B T}$$

## 2) Assemblée de spins quantiques sans interaction :

On définit  $m = g \mu_B S_z$ , où  $\mu_B = (eh)/2mc$  est le magnéton de Bohr et  $g$  le facteur de Landé.

$S_z$  est la composante selon l'axe des  $z$  d'un spin  $J$ .  $S_z$  peut prendre les valeurs :

$$S_z = -J, -J+1, \dots, J$$

La fonction de partition canonique s'écrit :

$$\begin{aligned} Z_c &= \sum_{S_z=-J}^{+J} \exp \beta M B \quad \text{où } M = \sum_{i=1}^N m_i \\ &= \left[ \sum_{S_z=-J}^{+J} \exp \beta g \mu_B B S_z \right]^N \end{aligned}$$

On utilise

$$\begin{aligned} \sum_{k=-n}^{+n} x^k &= x^{-n} \sum_{p=0}^{2n} x^p = x^{-n} \frac{x^{2n+1} - 1}{x - 1} \\ &= \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-(n+\frac{1}{2})}}{x^{1/2} - x^{-1/2}} \end{aligned}$$

D'où

$$Z_c = \left[ \frac{\text{sh} \frac{1}{2} \beta g \mu_B (2J+1) B}{\text{sh} \frac{1}{2} \beta g \mu_B B} \right]^N$$

On en déduit l'aimantation moyenne :

$$\langle M \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \text{Log } Z_c = N g \mu_B J B_J(\beta g \mu_B J B)$$

où  $B_J(x)$  est la fonction de Brillouin d'indice  $J$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

Pour des spins  $1/2$  :

$$B_{1/2}(x) = \text{th } x$$

Pour des spins classiques, si  $J \rightarrow \infty$

$$B_{\infty}(x) = L(x)$$

Le comportement à l'origine est linéaire :

$$x \ll 1 \quad B_J(x) \cong \frac{J+1}{3J} x$$

## VI GAZ QUANTIQUES SANS INTERACTION

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés d'un gaz quantique **sans interaction**. Ceci nous servira de première approximation pour décrire les électrons dans les métaux, ou l'Hélium liquide ( fermions dans le cas de l' $\text{He}^3$ , bosons dans celui de l'  $\text{He}^4$  ). On peut être surpris, à première vue, qu'un modèle aussi simplifié puisse être utile dans l'étude de la matière condensée, où les particules interagissent fortement entre elles . La justification réside dans l'utilisation de l'approximation de champ moyen : on traite le problème d'un fermion soumis au champ moyen des autres fermions, c'est à dire un problème de particules indépendantes placées dans un champ extérieur. Nous discuterons plus loin dans ce cours les conditions de validité de cette approximation, les conditions de cohérence interne du calcul ( le champ appliqué est ici le champ moyen des autres particules, qui, en fait, est déterminé à partir de la solution recherchée ) et les conséquences qu'elle entraîne. Nous discuterons plus loin la véritable justification d'une telle approximation dans le cas des électrons dans les métaux ou de l'Hélium 3 dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi.

Pour de tels gaz quantiques sans interaction, **le principe de Pauli** détermine des propriétés très différentes de celles du gaz parfait classique.

### **PRINCIPE DE PAULI.**

Si un système est constitué de N particules identiques, les seules fonctions propres physiquement admissibles sont :

- soit symétriques par permutation, c'est-à-dire que pour toute permutation P

$$\psi ( P1, P2, \dots, PN ) = \psi ( 1, 2, \dots, N)$$

On appelle **bosons** les particules correspondantes.

- soit antisymétriques par permutation, c'est-à-dire que pour toute permutation P

$$\psi( P1, P2 , \dots, PN ) = ( -1)^P \psi ( 1, 2, \dots, N )$$

où  $(-1)^P$  est la signature de la permutation (+ 1 pour une permutation paire, -1 pour une permutation impaire).

On appelle **fermions** les particules correspondantes.

L'espace de Hilbert des états de N particules identiques  $E_H^{(N)}$  est donc réduit, soit à un espace de fonctions symétriques, soit à un espace de fonctions antisymétriques. L'opérateur densité est évidemment invariant par permutation. A l'équilibre canonique, on aura bien :

$$\rho = ( \exp - \beta H ) / Z ,$$

mais la fonction de partition Z se calcule maintenant en ne retenant que les états propres totalement symétriques ou antisymétriques de H. On doit donc effectuer une énumération d'une base d'états propres de l'hamiltonien dans le sous-espace des états symétriques ou anti-symétriques de  $E_H^{(N)}$  et calculer les énergies propres correspondantes.

## REPRESENTATION EN NOMBRES D'OCCUPATION.

On définit l'espace de Fock, espace de Hilbert  $E_H$  formé par somme directe des espaces de Hilbert  $E_H^{(0)}, E_H^{(1)}, \dots, E_H^{(N)} \dots$  à 0, 1, ... N, ... particules indiscernables, Fermions ou Bosons. On cherche une base de cet espace qui permette de classer commodément les états du système de particules sans interaction considéré, en évitant les complications dues à la symétrisation ou l'antisymétrisation des fonctions d'onde.

On part de  $E_H^{(1)}$  espaces des états à 1 particule et on choisit pour base de  $E_H^{(1)}$  les états propres du hamiltonien à une particule  $H^{(1)}, \{ |q\rangle \}$  de valeurs propres  $\varepsilon_q$ . A partir de cette base, on construit une base de  $E_H^{(N)}$  en formant une combinaison linéaire symétrique (bosons) ou antisymétrique (Fermions) de produits  $|q_1(P(1))\rangle |q_2(P(2))\rangle \dots |q_N(P(N))\rangle$  où  $P(1) \dots P(N)$  est une permutation des N particules.

En réalité, à cause de la symétrie (ou l'antisymétrie) il n'est pas nécessaire d'énumérer les N particules en spécifiant pour chacune dans quel état  $|q\rangle$  elle est placée. Il suffit d'énumérer l'ensemble des états  $|q\rangle$  dans l'ordre standard en précisant pour chacun s'il est vide, ou s'il est occupé par une ou plusieurs des N particules.

Ainsi on est amené à caractériser le vide, seul état de  $E_H^{(0)}$  en disant que tous les nombres d'occupation  $n_q$  sont nuls. Un état de  $E_H^{(1)}$ , à une particule, est décrit en spécifiant quel est le nombre d'occupation non nul. Le ket est noté :

$$|0, \dots, 0, n_q = 1, 0 \dots 0\rangle$$



en énumérant dans l'ordre standard les nombres d'occupations, tous nuls sauf  $n_q$ .

Ceci s'étend facilement à des états à  $N$  particules, où  $N$  est quelconque. Pour des fermions, tous les états occupés doivent être distincts de sorte que les nombres d'occupation  $n_q$  ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou 1. Pour des bosons, ces nombres d'occupations  $n_q$  peuvent prendre toutes les valeurs entières non négatives. On construit ainsi la base de Fock, dont les états sont notés :

$$|n_1, \dots, n_q \dots\rangle$$

caractérisés par la donnée des nombres quantiques  $n_1, \dots, n_q \dots$ . Contrairement à la représentation des états en termes de fonctions d'onde, elle ne nécessite pas l'utilisation de coordonnées pour désigner les particules. Le caractère de symétrie ou d'antisymétrie des fonctions d'onde est automatiquement pris en compte par la définition même du ket et par l'ensemble des valeurs que peuvent prendre les nombres d'occupation.

On peut également définir l'opérateur nombre d'occupation  $\mathbf{n}_q$  dont les états propres sont les états de la base de Fock, avec pour valeurs propres  $n_q = 0$  ou 1 pour des fermions,  $n_q = 0, 1, 2 \dots$  pour des bosons.

L'opérateur nombre de particules est leur somme :

$$\mathbf{N} = \sum_q \mathbf{n}_q$$

De même, le hamiltonien de particules sans interaction s'écrit :

$$\mathbf{H} = \sum_q \varepsilon_q \mathbf{n}_q$$

Ces deux opérateurs sont diagonaux dans la base de Fock avec pour valeurs propres, respectivement :

$$\sum_q n_q \text{ et } \sum_q \varepsilon_q n_q$$

La représentation en nombres d'occupation et l'emploi de l'ensemble grand-canonique apportent une grande simplification. Le hamiltonien dans la base de Fock est une somme de termes maintenant associés chacun à un état  $q$  à une particule. Ces derniers sont discernables, à l'inverse des particules, et ils se remplissent indépendamment les uns des autres (alors que rajouter une particule modifie nécessairement l'état des autres à travers la symétrisation ou l'antisymétrisation).

Ainsi l'opérateur densité grand-canonique, se factorise en opérateurs élémentaire

$$\rho_q = (\exp - \beta(\epsilon_q - \mu) n_q) / Z_q.$$

agissant chacun dans un sous-espace  $q$  de l'espace de Fock.

## FONCTIONS DE PARTITION GRAND-CANONIQUES.

$\mathbf{H}$  et  $\mathbf{N}$  sont diagonaux dans la base de Fock. En tirant partie de la factorisation des contributions de chaque état  $q$ , la fonction de partition grand-canonique s'écrit :

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_q\}} \exp - \beta \sum_{q'} (\epsilon_{q'} n_{q'} - \mu n_{q'}) \\ &= \sum_{\{n_q\}} \prod_{q'} (X_q)^{n_{q'}} = \sum_{\{n_1\}, \dots, \{n_i\}} X_1^{n_1} X_2^{n_2} \dots \\ &= \prod_q \left( \sum_{n_q} X_q^{n_q} \right) \quad \text{où } X_q = \exp - \beta (\epsilon_q - \mu) \end{aligned}$$

Pour un système de bosons :

$$Z_G = \prod_q \left( \sum_{n_q = 0, 1, \dots, \infty} X_q^{n_q} \right) = \prod_q \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)}}$$

Pour un système de Fermions:

$$Z_G = \prod_q (1 + X_q) = \prod_q (1 + e^{-\beta(\epsilon_q - \mu)})$$

D'où les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac respectivement.

La valeur moyenne  $f_q$  du nombre d'occupation de l'état  $q$  est appelé facteur d'occupation. Il caractérise la manière dont cet état est rempli à l'équilibre thermique. On le calcule en écrivant :

$$f_q = \langle n_q \rangle = \text{Tr}_q(\rho_q n_q) \\ = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_q} \text{Ln } Z_G$$

$$f_q = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_q} \sum_q \text{Ln} \left[ 1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_q - \mu)} \right]^{\pm 1}$$

c'est-à-dire :

$$f_q^{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} - 1} \quad f_q^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} + 1}$$

Le **grand potentiel** s'exprime en fonction des  $f_q$

$$\Omega_{\text{F}}^{\text{B}} = - \frac{1}{\beta} \text{Ln } Z_G = \pm \frac{1}{\beta} \sum_q \text{Ln} (1 \pm f_q)$$

Ainsi que le **nombre moyen de particules** :

$$N = \langle N \rangle = \sum_q f_q$$

**l'énergie interne** :

$$U = \langle H \rangle = \sum_q \varepsilon_q f_q$$

**l'entropie** :

$$S = \frac{1}{T} (U - W - m N) = - k_B \sum_q \{ f_q \text{Ln } f_q \pm (1 - (\pm) f_q) \text{Ln} (1 \pm f_q) \}$$

Le facteur d'occupation est essentiellement positif ou nul. Si on prend l'énergie du fondamental pour origine des énergies, la condition  $f_1 \geq 0$  implique pour des bosons  $\mu \leq 0$  à toute température. Pour des fermions, si  $T \rightarrow 0$ ,  $\mu > 0$ .

### LIMITE DES GRANDS VOLUMES. DENSITE D'ETATS.

Les fonctions thermodynamiques s'expriment comme des sommes sur les états  $q$  à une particule de fonctions  $\phi(\varepsilon_q)$  des énergies propres  $\varepsilon_q$ . Dans la limite où la taille du système devient infinie, le spectre devient un continuum

$$\sum_q \phi(\varepsilon_q) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int d\varepsilon D(\varepsilon) \phi(\varepsilon)$$

où  $D(\varepsilon)$  est la densité d'états à une particule :  $D(\varepsilon) d\varepsilon$  est le nombre d'états  $q$  dont l'énergie  $\varepsilon_q$  est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Sa connaissance remplace, dans la limite des grands volumes celle du spectre des états à une particule.  $D(\varepsilon)$  ne dépend que du hamiltonien à une particule  $H^{(1)}$ . En pratique, il n'est pas nécessaire de partir de la fonction de partition  $Z_G$ . Les fonctions thermodynamiques s'expriment toutes au moyen des  $f_q$  et des  $\varepsilon_q$ . A la limite des grands volumes les formules précédentes deviennent :

$$N = \int f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$U = \int f(\varepsilon) D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

$$\Omega = \pm \frac{1}{\beta} \int \text{Log} ( 1 \pm f(\varepsilon) ) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

En général, le nombre moyen de particules  $N$  est connu. La première relation permet alors de calculer  $\mu$ .

Pour des particules libres enfermées dans une boîte de volume  $V$ , on calcule d'abord la densité d'états dans l'espace des  $k$ . Les conditions aux limites imposées aux composantes  $k_x, k_y, k_z$  nous donnent un état par élément de volume:

$$\delta k_x \delta k_y \delta k_z = \frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}, \text{ soit } D(k) = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Pour obtenir  $D(\varepsilon)$ , sachant que  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$

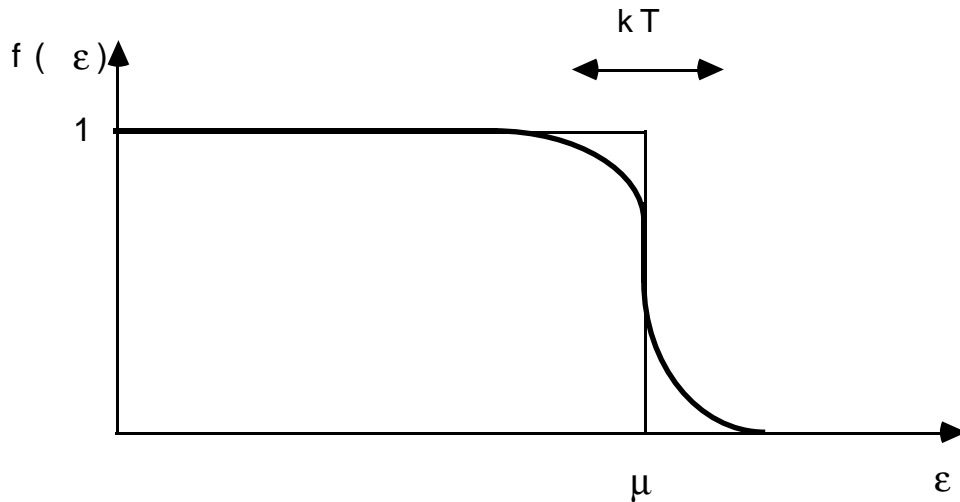
$$4\pi k^2 D(k) dk = D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{(4\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$$

Quand on tient compte du spin  $s$  de la particule, il faut multiplier cette expression par  $2s+1$  quand les  $\varepsilon_q$  sont indépendants du spin.

## GAZ DE FERMIONS. APPLICATION AUX ELECTRONS DANS LES METAUX.

Le facteur d'occupation pour des fermions, ou facteur de Fermi, varie de la façon suivante :



La courbe est symétrique autour du niveau de Fermi  $\mu$  : un changement de signe de l'énergie  $\epsilon_q - \mu$  mesurée à partir du niveau de Fermi transforme  $f_q$  en  $1 - f_q$ . Ceci traduit une symétrie entre trous et particules :  $n_q$  est l'opérateur nombre de particules, alors que  $1 - n_q$  est l'opérateur nombre de trous dans l'état  $q$ . Alors  $1 - f_q$  est le nombre moyen de trous dans cet état.

Un métal est un solide dans lequel un certain nombre d'électrons se déplacent librement dans l'espace, donnant lieu aux propriétés de transport des métaux (conductivités électrique, thermique, etc ...). Le potentiel auquel ces électrons sont soumis, de la part des noyaux et des autres électrons du solide, peut être remplacé, **en première approximation**, par sa valeur moyenne dans l'espace, constante à l'intérieur du solide et très grande à l'extérieur (**champ moyen**). Dans cette approximation, les propriétés des électrons de conduction d'un métal sont décrites par un modèle de gaz de fermions sans interaction. Il suffit alors d'appliquer les formules ci-dessus pour des fermions de spin 1/2.

Ainsi pour des métaux alcalins (1 électron de conduction par atome), la relation entre  $N$  et  $\mu$  permet de calculer  $\mu_0$ , l'énergie de Fermi à  $T = 0$ ,

$$\theta_F = \frac{\mu_0}{k} = \frac{h^2}{2m k} \left( 3 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Soit typiquement 35000 K. Ainsi, on a toujours dans le domaine de stabilité de la phase solide  $T \ll \theta_F$  ( $k_B T \ll \mu$ ). Le gaz d'électrons est toujours presque complètement dégénéré.

Mais la vitesse des électrons au niveau de Fermi  $v_F$  est très grande:

$$v_F = (2 k \theta_F / m)^{1/2} \sim 10^6 \text{ m s}^{-1}.$$

**C'est une conséquence du principe d'exclusion** de donner aux électrons une vitesse caractéristique très grande, même à température nulle; Il faut empiler les électrons sur des états d'énergie de plus en plus élevée.

**Une deuxième conséquence** est que seuls participent à la modification de l'état du gaz sous l'effet d'une perturbation (petite devant  $\mu$ ) les électrons dont l'énergie est très voisine du niveau de Fermi.

Comme on est toujours dans la limite  $T/\theta_F \ll 1$ , on va utiliser un développement de la fonction de Fermi :

$$f_q \cong \theta(\mu - \varepsilon_q) - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \delta(\varepsilon_q - \mu) - \dots$$

D'où l'expression du nombre moyen d'électrons en fonction de  $\mu$  :

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3 k f_q = \frac{8\pi}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{h^3} (2m)^{3/2} \mu^{3/2} + \frac{\pi^3}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^2 \mu^{-1/2}$$

Ce qui permet de calculer un développement de  $\mu$  en puissances de T :

$$\mu = k\theta_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{\theta_F} \right)^2 - \dots \right]$$

L'énergie se calcule de la même façon :

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{\theta_F} \right)^2 + \dots \right]$$

où  $\varepsilon_F = k \theta_F = \mu (T = 0)$ .

Pour calculer le grand potentiel  $\Omega$ , on commence par intégrer par parties :

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{\beta} \int \text{Ln} [ 1 - f(\varepsilon) ] D(\varepsilon) d\varepsilon \\ \Omega &= - \frac{8\pi}{3} \frac{V}{m(2\pi)^3} \int_0^\infty dk (hk)^4 f_q \\ \Omega &= - \frac{16\pi}{15} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \mu^{5/2} - \frac{2\pi^3}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} (k_B T)^2 \mu^{1/2} \end{aligned}$$

Ce développement permet de retrouver le nombre de particules N par dérivation par rapport à  $\mu$ , ainsi que l'entropie :

$$S = - \frac{\partial \Omega}{\partial T} \cong \frac{4\pi^3}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} k_B (k_B \theta_F)^{1/2} k_B T$$

et l'énergie interne :

$$U = \Omega + \mu N + TS = - 3 \Omega / 2$$

On en déduit la capacité calorifique :

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_N \cong \frac{V m k^2}{3 h^2} \left( 3 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} T$$

$$= \gamma T \quad \text{où } \gamma = k^2 D(\epsilon_F) / 3$$

La capacité calorifique des métaux contient donc une contribution linéaire en température, provenant des électrons de conduction, le coefficient  $\gamma$  étant proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi  $\gamma \sim D(\epsilon_F)$ . Cette contribution, masquée à température ordinaire, devient dominante à basse température. Cette expression fournit un bon ordre de grandeur des chaleurs spécifiques électroniques mesurées pour différents métaux. Dans certains cas des écarts importants par rapport à la valeur obtenue par ce calcul très simple sont observés. Il faut adopter un modèle plus réaliste. Dans un métal réel la densité d'états électronique diffère de celle d'une particule libre dans une boîte. Mais dans ce cas, la relation entre  $C_V$  et  $D(\epsilon_F)$  donnée ci-dessus reste valable :

$$C_V = (k_B^2 / 3) D(\epsilon_F) T$$

Pourtant, dans certains cas, cette formule devient fortement approchée, même si on utilise la densité d'états au niveau de Fermi réelle. L'écart provient alors de l'approximation qui consiste à négliger l'effet des interactions entre fermions.

C'est notamment le cas de certains métaux : les métaux presque magnétiques (Pd, Ni<sub>3</sub> Ga, etc ...), les "fermions lourds" où la chaleur spécifique peut être 10<sup>2</sup> fois plus forte que celle de fermions sans interaction, mais aussi celui d'un système de fermions fortement corrélés comme l'Hélium 3 liquide à basse température.

## **CHAPITRE III**

### **TRANSITIONS DE PHASE - GENERALITES**

#### **MODELE DE LANDAU**

##### **I - GENERALITES.**

###### 1 - INTRODUCTION.

Prenons un exemple bien connu, l'eau et ses diverses phases : solide (glace), liquide, gaz (vapeur) qu'on peut distinguer dans l'expérience quotidienne. Les transitions d'une phase à l'autre qu'un changement de température permet d'observer sont très familières :

- gel (dégel) : transition solide-liquide
- ébullition (condensation) : transition liquide-gaz
- sublimation : transition solide-gaz.

Ce qui caractérise ces transitions, c'est le changement qualitatif, la discontinuité des propriétés : une petite variation d'un paramètre (température, pression ...) déclenche une modification qualitative spectaculaire.

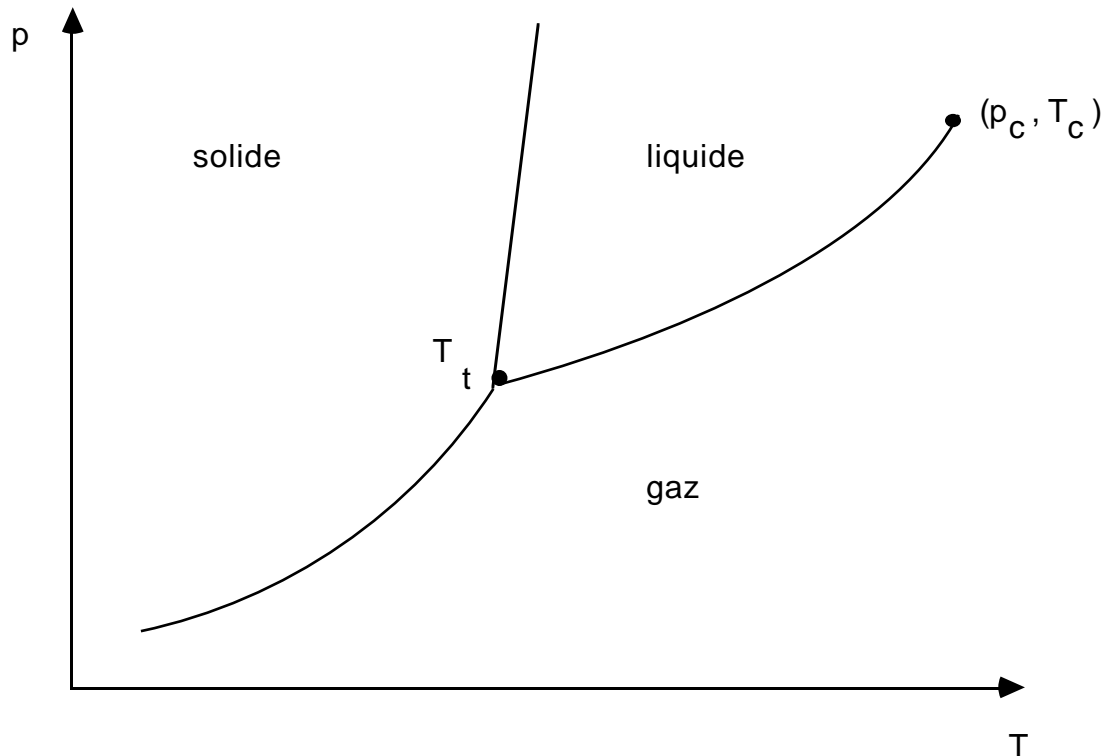
La physique de la matière condensée est très riche d'exemples de telles transitions : citons les transitions magnétiques, ferroélectriques, superfluides, supraconductrices, démixion de mélange, ordre-désordre dans les alliages, mésophases des cristaux liquides, etc ...

Pour un système donné, on fait varier un certain nombre de paramètres (température, pression, champs extérieurs, etc ...) pour mettre en



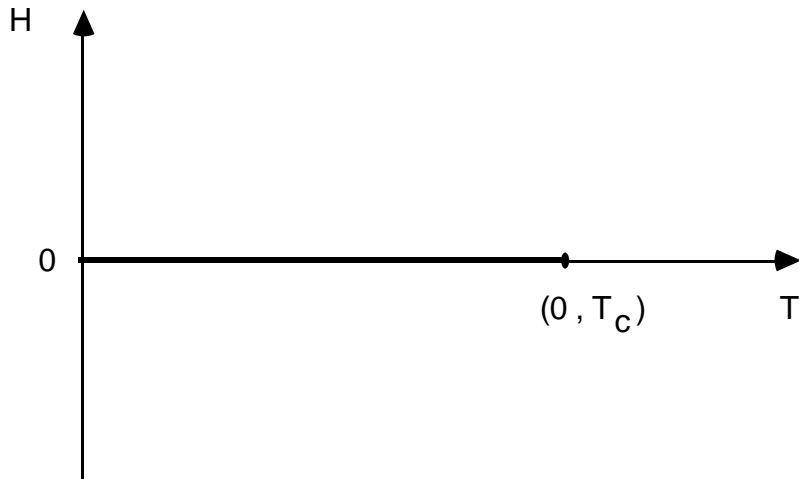
évidence les diverses phases du système et en explorer les domaines d'existence, et on consigne les résultats sur une carte : **un diagramme de phase**.

Pour fixer quelques idées, considérons trois diagrammes de phases particuliers :

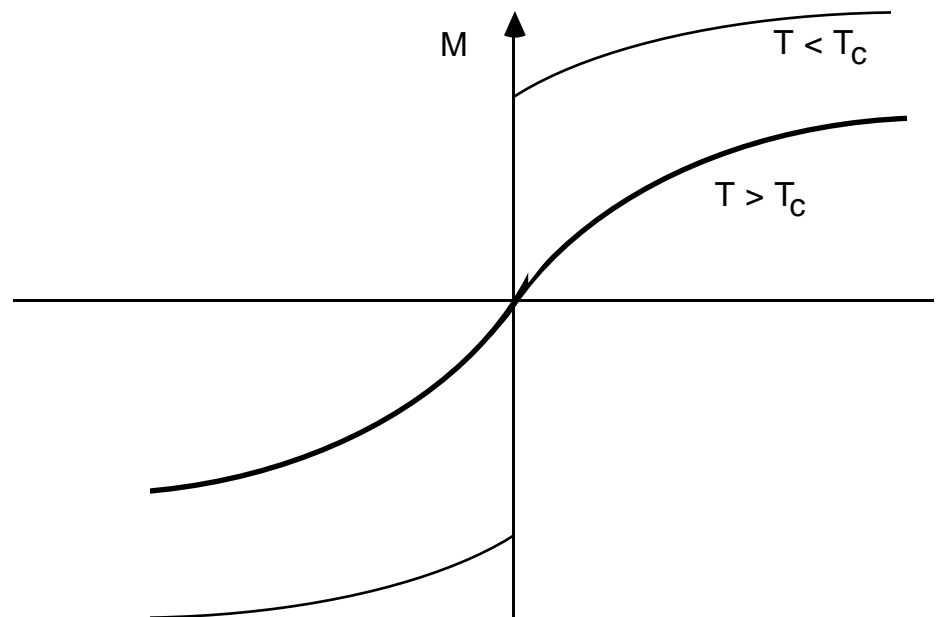


C'est le diagramme (pression, température) montrant les domaines d'existence de trois phases (solide, liquide, gaz). On note deux points particuliers : le point triple  $T_t$ , à la jonction des trois domaines : le point critique  $(p_C, T_C)$ , point d'arrêt à la frontière entre domaines liquide et gaz. En tournant autour du point critique, on peut passer continûment de la phase liquide à la phase gazeuse sans transition discontinue.

(ii) Diagramme (champ magnétique, température) pour un corps qui présente une transition ferromagnétique :

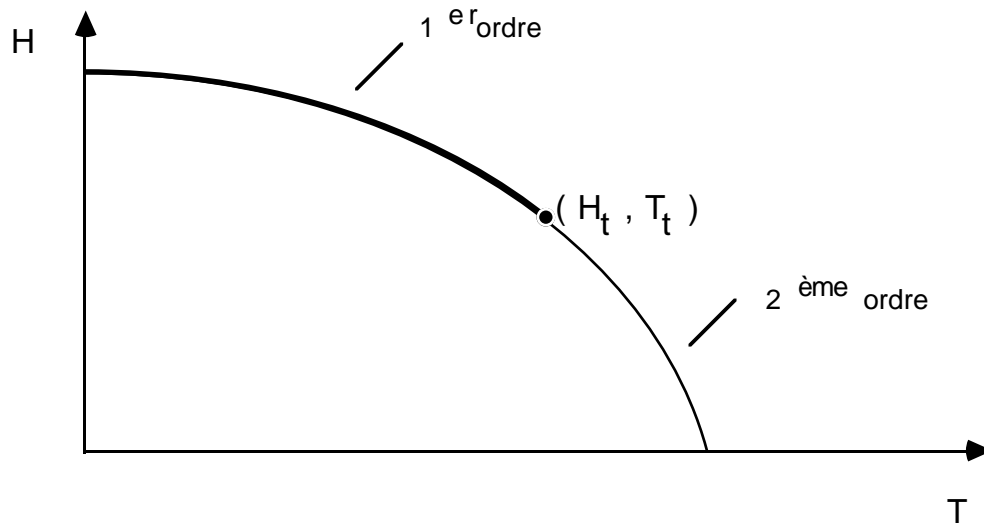


Ce diagramme présente une frontière sur l'axe  $H = 0$  avec un point d'arrêt, qu'on appelle aussi point critique. En champ nul, quand  $T$  diminue, on observe, à haute température une phase désordonnée, dite paramagnétique, sans aimantation ;



lorsque  $T = T_C$ , au point critique, une transition se produit, et pour  $T < T_C$ , on observe une phase ordonnée, dite ferromagnétique, présentant une aimantation spontanée. Il y a une analogie avec la transition liquide-gaz,  $H$  et  $p$  jouant des rôles similaires. Dans le 2ème diagramme si on traverse la frontière ( $H = 0, 0 < T < T_C$ ), on observe un saut de l'aimantation ; ce saut diminue quand le point de franchissement de la frontière se rapproche du point critique ; au point critique, il n'y a plus de saut de l'aimantation .

(iii) Le 3ème diagramme est un diagramme (champ magnétique, température) mais pour un corps qui présente une transition antiferromagnétique (avec une aimantation alternée dans la phase ordonnée) :



On observe sur ce diagramme deux domaines séparés par une ligne (une partie en trait gras, l'autre en trait fin) : quand on franchit la partie grasse, on observe un saut de l'aimantation alternée ; quand on franchit la ligne fine, il n'y a pas de saut. Cette dernière ligne est une ligne de points critiques (puisque'il n'y a pas de saut). La ligne de points critiques a un point d'arrêt, sur la ligne de transition, qu'on appelle un point tricritique.

## 2 - CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE.

Dans la variété des transitions de phases on a cherché une classification en fonction des discontinuités qui apparaissent à la transition :

### \*Classification d'Ehrenfest.

Considérant le potentiel thermodynamique  $G = U - TS + pV$ , Ehrenfest proposa d'appeler transition du premier ordre les transitions s'accompagnant de discontinuités dans les grandeurs physiques, comme l'entropie, qui sont reliées à des dérivées premières du potentiel thermodynamique, et transitions du second ordre les transitions s'accompagnant de discontinuités dans les grandeurs physiques, comme la chaleur spécifique, qui sont reliées à des dérivées secondes du potentiel thermodynamique, les dérivées premières restant continues.

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

Dans le plan des variables intensives ( $p, T$ ), soit une ligne de transition séparant deux phases I et II. En tout point de la courbe, l'équilibre est assuré si :

$$G_I(p,T) = G_{II}(p,T)$$

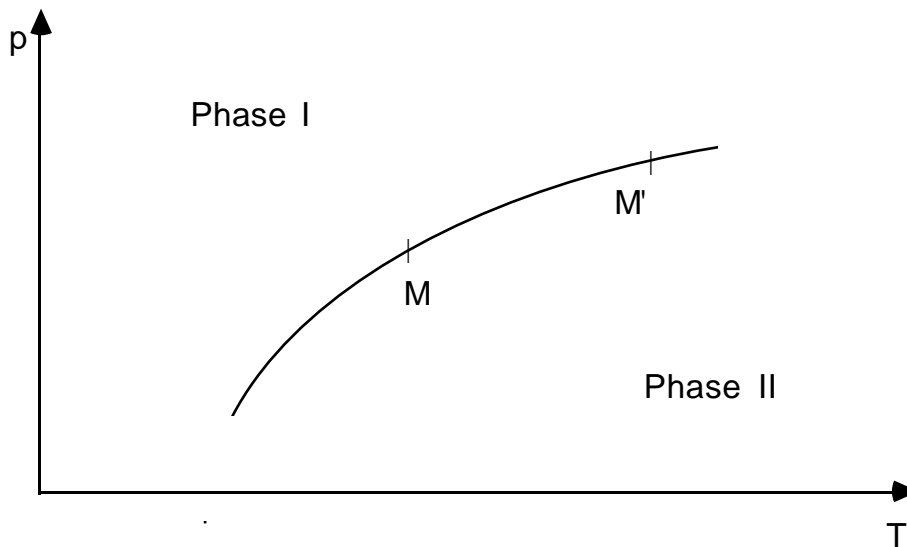
Dans toute évolution le long de la courbe de  $M$  vers  $M'$  voisins on a :

$$dG_I = -S_I dT + V_I dp$$

$$dG_{II} = -S_{II} dT + V_{II} dp$$

et comme  $dG_I = dG_{II}$  :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{courbe}} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T} \times \frac{1}{\Delta V}$$



C'est la relation de Clapeyron, où  $L$  est la chaleur latente de transformation. Nous sommes ici dans le cas d'un changement de phase du 1er ordre puisque les dérivées premières de  $G$  (ici  $S$  et  $V$ ) sont discontinues.

Si, au contraire elles étaient continues, on aurait  $dS_I = dS_{II}$  :

$$dS_I = \frac{1}{T} C_{pI} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T_I} dp$$

$$dS_{II} = \frac{1}{T} C_{pII} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T_{II}} dp$$

D'où une autre relation similaire, mais pour une transition du second ordre :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{courbe}} = \frac{1}{T} \frac{\Delta C_p}{\Delta \left(\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

de même, en écrivant  $dV_I = dV_{II}$  :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{courbe}} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi_T}$$

$$\text{avec } \chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Ces deux équations entraînent l'égalité :

$$TV (\Delta \alpha)^2 = \Delta C_p \Delta \chi_T$$

Cette relation a bien été observée pour la transition Hélium normal - Hélium superfluide dans une certaine gamme de température.

En fait, Ehrenfest pensait à des discontinuités des dérivées du potentiel thermodynamique du type saut, par analogie avec la chaleur latente de la transition liquide - gaz  $\Delta S = L/T$  ; mais dans bien des cas, la chaleur spécifique diverge à la transition, quand celle-ci est du second ordre.

#### \* Classification de Landau :

Une notion très féconde pour classer les transitions fut introduite par L.D. Landau (1937), qui remarqua que le passage d'une phase à l'autre, lors d'une transition sans chaleur latente, s'accompagnait d'un changement de symétrie. A ce changement de symétrie, Landau associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur physique, de caractère extensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. Ainsi dans la phase désordonnée, le laiton  $\beta$  a une structure cubique centrée, tandis que dans la phase ordonnée, sa structure est cubique simple. La phase ordonnée, pour laquelle le degré d'ordre est différent de zéro est moins symétrique que la phase désordonnée : en effet, les deux sous-réseaux cubiques simples, équivalents dans la phase désordonnée ne le sont plus dans la phase ordonnée. On dit que la symétrie a été brisée ou encore qu'il y a eu violation de l'invariance par permutation des deux sous-réseaux. Le paramètre

d'ordre est le paramètre physique nécessaire pour décrire l'ordre caractérisant la phase la moins symétrique, c'est à dire caractérisant la brisure de symétrie.

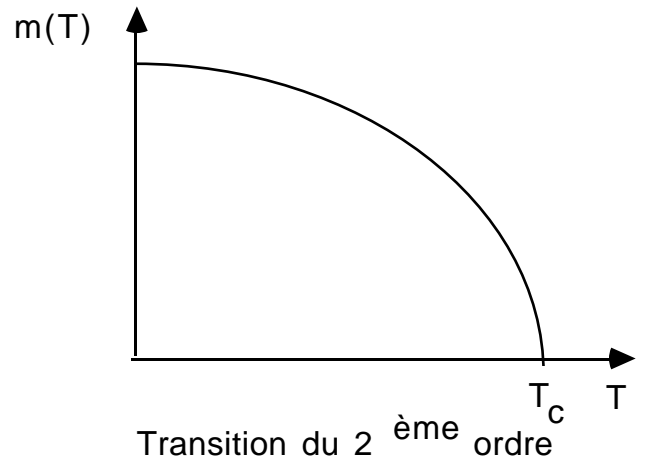
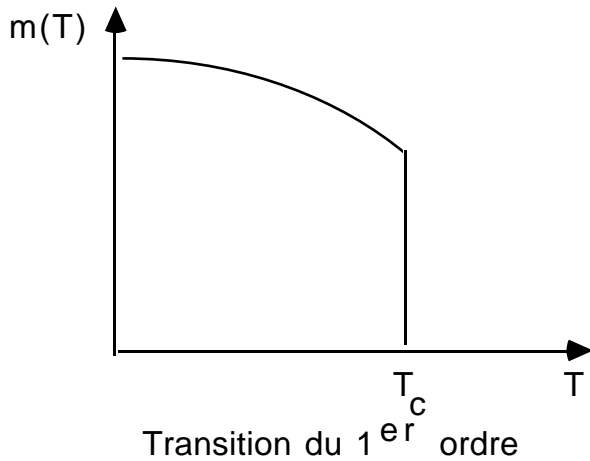
On peut aussi parfois définir un paramètre d'ordre (mais pas toujours) pour certaines transitions avec chaleur latente. C'est le cas par exemple du titanate de Baryum : le paramètre d'ordre de la transition para-ferroélectrique est la polarisation diélectrique. En effet, l'apparition d'une polarisation diélectrique dans la phase basse température brise la symétrie d'invariance par rotation de la phase haute température. Par contre, pour certaines transitions avec chaleur latente non nulle, il est impossible de définir un paramètre d'ordre. C'est le cas, par exemple, pour les transitions entre variétés polymorphes du soufre ou la transition liquide-gaz. Dans le premier cas, les symétries des deux phases sont différentes, mais on ne passe pas d'une phase à l'autre en perdant certains éléments de symétrie, ce qui est la condition nécessaire à la définition d'un paramètre d'ordre. Dans le deuxième cas, les symétries des deux phases sont identiques, et, là encore, il n'y a pas perte de certains éléments de symétrie quand on passe d'une phase à l'autre. Ainsi, dans le cas d'une transition solide-liquide, il est possible de définir un paramètre d'ordre (les composantes de Fourier  $\rho_{\mathbf{q}}$  de la densité où  $\mathbf{q}$  est un vecteur du réseau réciproque du solide), parce que la symétrie de translation continue a été brisée par l'apparition d'un réseau, mais il n'est pas possible de définir un paramètre d'ordre dans le cas d'une transition liquide-gaz, puisque ces deux phases ont les mêmes éléments de symétrie.

La notion de paramètre d'ordre permet de classer les transitions de la manière suivante :

On distingue deux types de transitions :

**1 - Les transitions sans paramètre d'ordre** : les groupes de symétrie des deux phases sont tels qu'**aucun n'est strictement inclus dans l'autre**. Ces transitions sont toujours du premier ordre au sens d'Ehrenfest.

**2 - Les transitions avec paramètres d'ordre** : le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique (phase ordonnée) est un **sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique** (phase désordonnée). Si le paramètre d'ordre est discontinu au point de transition, on dit que la transition est du premier ordre ; si au contraire le paramètre d'ordre est continu, on dit que la transition est du second ordre.



### 3 - LE MODELE DE LANDAU.

Le modèle de Landau est d'abord fondé sur une discussion des propriétés de symétrie des phases. Les arguments de symétrie se révèlent puissants pour déduire, de façon très simple, des propriétés qualitatives importantes des transitions.

Landau suppose que l'énergie libre est une fonction analytique du paramètre d'ordre. Nous verrons comment la forme générale de cette fonctionnelle de l'énergie libre peut se déduire des propriétés de symétrie de la phase de haute température. Dans l'hypothèse de Landau les propriétés du système s'obtiennent par minimisation de cette fonctionnelle par rapport au paramètre d'ordre. Nous verrons que ceci a pour conséquences que, près de la température critique  $T_C$  :

- le paramètre d'ordre se comporte comme  $M(T) \sim (T_C - T)^{1/2}$
- la chaleur spécifique est discontinue
- la susceptibilité relative au paramètre d'ordre se comporte comme

$$\chi(T) \sim \frac{1}{|T_C - T|}$$

Ces résultats sont identiques aux résultats de l'approximation de champ moyen. Cette approche fournit une théorie phénoménologique simple

des transitions de phase. Elle a permis, par exemple à Landau et Ginzburg, dans l'étude de la supraconductivité, de décrire les phénomènes connus à l'époque et d'en prévoir d'autres, bien avant que les mécanismes microscopiques soient compris, en postulant simplement que l'état supraconducteur était caractérisé par un paramètre d'ordre complexe  $\Psi(r)$ , représentant une sorte de "fonction d'onde effective des électrons supraconducteurs".

#### 4 - PHENOMENES CRITIQUES.

Par la suite, le progrès des calculs microscopiques allait poser quelques problèmes. D'abord on commençait à prendre en compte les fluctuations d'énergie (Bethe). Puis, on s'aperçut que la solution exacte du modèle d'Ising à deux dimensions n'était pas en accord avec le comportement critique prévu par Landau. Cette solution exacte donne

$$\begin{aligned} C_V &\sim \text{Log } |T - T_C| \\ m &\sim (T_C - T)^{1/8} \\ \chi &\sim (T_C - T)^{-7/4} \end{aligned}$$

La température critique exacte est plus basse que celle obtenue dans l'approximation du champ moyen :

$$T_C \text{ exacte} \cong 0,57 T_C \text{ Landau}$$

Pour décrire le comportement des grandeurs physiques singulières au voisinage de  $T_C$ , on les représente par une puissance de  $|T - T_C|$ . Chaque grandeur est caractérisée par un exposant critique. On définit les exposants suivants :

$$\begin{aligned} \text{Chaleur spécifique} \quad C &\sim (T_C - T)^{-\alpha'} \quad \text{si } T < T_C \\ &\sim (T - T_C)^{-\alpha} \quad \text{si } T > T_C \end{aligned}$$

$$\text{Paramètre d'ordre} \quad m \sim (T_C - T)^\beta$$

$$\begin{aligned} \text{Susceptibilité relative} \\ \text{au paramètre d'ordre} \quad \chi &\sim (T_C - T)^{-\gamma'} \quad \text{si } T < T_C \\ &\sim (T - T_C)^{-\gamma} \quad \text{si } T > T_C \end{aligned}$$

La théorie de Landau prévoit  $\alpha = \alpha' = 0$  (saut de la chaleur spécifique),  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = \gamma' = 1$ , alors que le modèle d'Ising à deux dimensions correspond à  $\alpha = \alpha' = 0+$  (divergence logarithmique),  $\beta = 1/8$ ,  $\gamma = \gamma' = 7/4$ .

Le modèle d'Ising étant un des rares modèles exactement solubles, on a cherché à déterminer les valeurs des exposants critiques par des méthodes d'approximations successives pour rendre compte de ce que négligeait la théorie de Landau : les fluctuations critiques.



Dans l'étude du comportement critique, Widom a émis **l'hypothèse d'homogénéité** : au voisinage d'un point de transition l'énergie libre est donnée par

$$F(T,m) = (T - T_c)^{2-\alpha} f \left( \frac{m}{(T-T_c)^\beta} \right)$$

Cette forme exprime que la partie singulière de l'énergie libre est une fonction homogène généralisée du paramètre d'ordre  $m$  et de  $T - T_c$ .

Puis Kadanoff proposa **l'hypothèse de similarité** : près de  $T_c$ , si on divise le réseau de spins en blocs dont les dimensions sont grandes devant celles de la maille, mais petites par rapport à la longueur de corrélation, chaque bloc se comporte comme un spin unique. Ceci conduit à la forme de Widom pour l'énergie libre et à une propriété d'homogénéité pour la fonction de corrélation. On en déduit des relations entre exposants critiques, ou **lois d'échelle**.

En 1972, Wilson a montré qu'il était possible d'exprimer certains exposants critiques sous la forme d'une série de puissances de  $\varepsilon = 4 - d$ , où  $d$  est la dimensionnalité d'espace du système.

Dans les paragraphes qui suivent, nous détaillerons davantage l'exposé du modèle de Landau des transitions de phase. Nous discuterons les méthodes d'approximation de type champ moyen. Nous verrons qu'elles portent en elles une contradiction interne. Ces méthodes, qui consistent à **négliger les fluctuations**, prédisent précisément que près du point critique ces dernières deviennent importantes.

Il faudra donc faire appel à des méthodes différentes pour discuter ce qu'on appelle les **phénomènes critiques**.

## II - NOTION DE SYMETRIE BRISEE.

### 1 - QU'EST-CE QUE LA SYMETRIE BRISEE ?

En pratique, l'espace peut presque toujours être considéré comme homogène et isotrope. Les lois qui gouvernent le comportement des électrons et des noyaux ont un très haut degré de symétrie : elles possèdent la symétrie

d'invariance par rotation et par translation correspondant à l'homogénéité et l'isotropie de l'espace. En pratique, elle obéissent également à la symétrie d'inversion spatiale et de renversement du temps.

La matière à assez haute température est à l'état gazeux, et même, à plus haute température, les molécules se dissocient, les atomes s'ionisent. On obtient un mélange gazeux des divers composants élémentaires qui est homogène et isotrope. Un tel état est compatible avec les symétries de base des équations gouvernant le système. La matière froide représente une tout autre situation. Un objet solide présente une propriété qu'on peut appeler la rigidité : non seulement il occupe une position fixe dans l'espace, ce qui constitue une brisure de la symétrie de translation, mais la symétrie de translation est brisée partout à l'intérieur du solide puisque tous les atomes individuels occupent des positions fixées dans l'espace.

On peut distinguer deux types de brisure de symétrie. Le premier type, décrit par la théorie mathématique des 'Catastrophes' de Thom (1975) est induit par les non-linéarités des équations du mouvement ou de l'équation d'état. C'est un passage plus ou moins soudain à un nouveau régime, caractérisé par le déclenchement d'une instabilité dont la réalisation précise est contrôlée par des fluctuations infinitésimales déjà présentes dans le milieu. A ce type de brisure de symétrie on peut rattacher l'instabilité qui a conduit à la formation des amas de galaxies, puis des galaxies, puis des étoiles individuelles. Un autre exemple est l'instabilité de turbulence dans un fluide homogène en mouvement. Dans ces instabilités induites par des effets non linéaires, les équations d'état locales et les propriétés locales restent pour ainsi dire symétriques et homogènes.

Ce n'est pas du tout le cas dans le deuxième type de brisure de symétrie : la transition de phase vers une phase solide met en jeu un changement total des propriétés microscopiques de la matière considérée. Microscopiquement, le solide ne peut plus être décrit dans les mêmes termes. Une description entièrement nouvelle non seulement localement, mais aussi globalement, est nécessaire. (Il faut toutefois signaler que la matière froide peut aussi changer de comportement qualitatif sans brisure de symétrie, même si les cas sont relativement rares).

L'expérience montre donc qu'habituellement, la matière, en se refroidissant, ne conserve pas totalement la symétrie des lois de base de la Mécanique Quantique auxquelles elle obéit sans aucun doute. Les questions qui se posent alors sont : 1 - Pourquoi la symétrie est-elle spontanément brisée

? 2 - De quelle manière ? 3 - Quelles sont les conséquences?

## 2 - POURQUOI LA SYMETRIE EST-ELLE BRISEE ?

L'immense majorité des systèmes physiques réels présentant des interactions entre particules (même répulsives) présente le phénomène d'avoir un état de plus basse énergie qui ne possède pas la symétrie complète de l'espace ou de l'hamiltonien qui décrit leurs interactions. Prenons quelques exemples.

L'hamiltonien du gaz de Fermi sans interaction s'écrit :

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{k})_{\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$$

où les énergies à une particule sont données par

$$\varepsilon(\mathbf{k})_{\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m$$

$\sigma$  étant l'indice de spin de la particule. L'état de plus basse énergie à  $T = 0$  est celui où tous les états en dessous de l'énergie de Fermi  $\varepsilon(k_F) = \mu$  sont occupés :

$$|\psi_0\rangle = \prod_{\substack{\mathbf{k} \\ \varepsilon_{\mathbf{k}} < \mu}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ |\psi_{\text{vide}}\rangle$$

où la densité totale  $N$  détermine  $k_F$  :

$$N = (k_F^3) / 3\pi^2$$

A plus haute température, nous avons un mélange incohérent d'états d'énergie  $\varepsilon(\mathbf{k})$  occupés selon la distribution de Fermi :

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \left[ e^{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) / k_B T} + 1 \right]^{-1}$$

Ces états possèdent toutes les propriétés d'invariance du gaz de Boltzmann, vers lequel on tend pour  $k_B T / \varepsilon_F \rightarrow \infty$ .

Si, maintenant, nous introduisons des interactions entre particules purement répulsives, l'état fondamental est modifié. Dans le cas coulombien d'un potentiel répulsif en  $1/r$ , les forces de Coulomb dominent à très basse densité (car l'énergie potentielle d'interaction  $V_{\text{Coulomb}}$  varie comme  $N^{1/3}$  et doit être comparée à l'énergie cinétique, qui varie comme  $k_F^2 \sim N^{2/3}$ ) et l'on sait d'après Wigner que le fondamental stable quand  $r_s \rightarrow \infty$  où  $r_s$  est défini par :

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = N^{-1} = \frac{3\pi^2}{k_F^3}$$

est le **crystal de Wigner**, un réseau régulier (probablement cubique centré) d'électrons ( voir chapitre VII ). De même, si on comprime un liquide de Fermi avec des coeurs durs répulsifs (un modèle qui peut représenter grossièrement l'Hélium3 ), il formera à suffisamment haute densité un solide régulier, comme  $^3\text{He}$  qui se solidifie sous pression. Le phénomène essentiel, dans l'un et l'autre cas, est que le minimum de l'énergie potentielle d'interaction entre particules, par exemple une interaction de paires :

$$V_{\text{tot}} = \sum_{ij} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

doit se produire pour **une configuration relative unique des particules** :

$$C = \{ r_1, r_2, \dots, r_N \}$$

(et toutes celles qui s'en déduisent par les translations et rotations globales) (dans certains cas, tels que le modèle d'Ising sur un réseau triangulaire, ce minimum ne se produit pas pour une seule configuration mais pour un sous-ensemble restreint de configurations). Dans toutes les situations où l'énergie potentielle domine par rapport à l'énergie cinétique et à l'entropie, un système de particules obéissant à un potentiel simple prendra la structure d'un réseau régulier.

La brisure de symétrie d'un fluide de bosons en interaction faible est tout à fait différente. Contrairement au cas du gaz de Fermi, l'énergie cinétique seule en l'absence d'interaction (cas du gaz parfait) suffit à interdire un fondamental symétrique. Imaginons une boîte contenant  $N$  bosons sans interaction. De nouveau, les niveaux d'énergie des bosons individuels sont  $\varepsilon(\mathbf{k}) = k^2 / 2m$  ; l'état  $k = 0$  est évidemment le plus bas, séparé en énergie du plus proche par un terme d'ordre  $\sim V^{-2/3}$ . Les bosons peuvent tous occuper l'état de plus basse énergie, ce qui correspond à  $\langle a_0^\dagger a_0 \rangle = n_0 = N$ .

Nous obtenons, à première vue une situation hautement symétrique. On peut montrer très simplement que même à  $T \neq 0$ , la plupart des atomes restent dans le fondamental  $\phi_0$ .

En effet, il est facile de montrer que l'inégalité ci-dessous (où la dernière intégrale est convergente) est satisfaite :

$$\sum_{k \neq 0} n_k = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \leq \int \frac{k^2 dk}{\beta \frac{k^2}{2m} - 1}$$

En effet, le potentiel chimique  $\mu$  ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : si  $\mu = E_0$ , énergie de l'état  $\phi_0$ , l'occupation de l'état  $\phi_0$  tend vers l'infini. La situation  $\mu > E_0$  n'a pas de sens car le dénominateur de la distribution de Bose deviendrait négatif pour certains états d'énergie du système. Il faut donc que  $\mu$  soit strictement inférieur à  $E_0$ , ce qui suffit à établir l'inégalité ci-dessus. L'intégrale est une fonction de la température  $f(T / T_B)$ , (où  $T_B$  est la température de condensation de Bose :  $T_B \sim n^{2/3}/m$ ) et qui tend vers 0 quand  $T \rightarrow 0$  comme  $(T/T_B)^{3/2}$ . Puisque l'occupation de la totalité des autres états de  $k \neq 0$ , décroît quand  $T$  décroît, finalement, l'état fondamental doit devenir macroscopiquement occupé.

En fait, cet état n'est pas réellement symétrique. Nous allons montrer qu'il brise une symétrie de jauge. Pour le voir, divisons notre système en  $m$  boîtes de  $N/m$  particules et supposons qu'on puisse décrire chaque boîte comme un gaz de Bose condensé de  $n = N/m$  atomes. Introduisons  $a_0^i$  et  $a_0^{+i}$  les amplitudes de Bose de l'état uniforme dans chaque boîte, et supposons évidemment, que :

$$a_0^{+i} a_0^i = n_0^i, \quad \langle n_0^i \rangle = N/m.$$

Mais,

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_i a_0^i$$

si bien que

$$\begin{aligned} N = \langle a_0^+ a_0 \rangle &= \langle \frac{1}{m} \sum_i a_0^{+i} a_0^i \rangle + \frac{1}{m} \sum_{i \neq j} \langle a_0^{+i} a_0^j \rangle \\ &= \frac{N}{m} + \frac{1}{m} \sum_{i \neq j} \langle a_0^{+i} a_0^j \rangle \end{aligned}$$

Il faut évidemment que le deuxième terme soit beaucoup plus grand que le premier, ce qui implique de fortes **corrélations de phase** entre les différents  $a_0^i$ . On voit clairement que l'état condensé de Bose exige, non seulement que les

cellules individuelles soient condensées, mais aussi qu'il existe de fortes corrélations de phase entre elles. C'est pourquoi on définit la condensation de Bose, non par l'occupation de l'état fondamental, mais par le fait que **l'amplitude de Bose** a une valeur moyenne finie.

On définit l'amplitude du champ de Boson local  $\psi(r)$  et l'amplitude du fondamental

$$a_0^+ = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3r \psi^+(r)$$

$$a_0^{+i} = \frac{1}{\sqrt{V/m}} \int_{\text{cellule } i} d^3r \psi^+(r)$$

On définit l'état fondamental condensé par le fait que  $\langle \Psi^+(r) \rangle = \sqrt{\rho} e^{+i\phi}$  et le complexe conjugué  $\langle \Psi(r) \rangle = \sqrt{\rho} e^{-i\phi}$  aient une valeur finie. En fait, si on définissait la condensation de Bose par la valeur moyenne de  $\langle a_0^+ a_0 \rangle = n_0$ , on perdrait l'information sur la phase, qui est essentielle pour comprendre de nombreuses propriétés physiques.

La phase arbitraire de ce nombre complexe montre que c'est une **symétrie de jauge** qui est brisée dans cet état condensé, de la même façon qu'un réseau brise une **symétrie de translation**.

### Symétrie de jauge :

A chaque fois que l'hamiltonien est tel que le nombre total de particules est conservé, ou que le nombre total d'une sorte particulière de particules est conservé, ou, plus généralement qu'il existe une "charge généralisée" qui est conservée (telle que le nombre de leptons ou de baryons, ou la charge électrique elle-même), l'hamiltonien présentera une propriété d'invariance de jauge. En effet, le champ approprié  $\Psi(r)$  rentrera, dans toute interaction, sous la forme  $\Psi^+(r) \Psi(r) = \rho(r)$ , si bien que multiplier  $\Psi$  partout par un facteur de phase  $e^{i\eta}$  et  $\Psi^+$  par  $e^{-i\eta}$  laisse  $H$  invariant. Ceci est la propriété d'invariance de jauge globale.

**L'invariance de jauge locale**, dans laquelle le facteur de phase  $\eta$  n'est pas nécessairement constant, mais peut être une fonction de  $r$  est une

propriété différente : elle ne se produit que dans le cas de la charge électrique, car pour maintenir l'invariance de jauge, il est nécessaire d'introduire un champ de jauge couplé à la charge conservée, dans ce cas le champ électromagnétique. Les tentatives pour introduire des champs de jauge pour d'autres quantités conservées semblent prometteuses, mais il ne semble pas encore possible de conclure à leur sujet .

A ces deux types de symétrie brisée, **formation de réseau** et brisure de **la symétrie de jauge**, il faut ajouter la brisure de **l'invariance par renversement du temps**, c'est-à-dire **l'ordre magnétique**, qu'il soit ferro ou antiferromagnétique. La ferroélectricité est simplement un abaissement de la symétrie cristalline qui aboutit à la formation d'une polarité, c'est-à-dire à la brisure de la **symétrie d'inversion**.

**Les cristaux liquides** dans la phase **nématique** montrent un quatrième type : la brisure de la symétrie locale de rotation. Il en est de même de  **$^3\text{He}$  liquide** (transition superfluide), mais ceci est relié, comme dans le cas de la condensation de Bose, à la brisure de la symétrie de jauge. La **supraconductivité** est aussi une brisure de la symétrie de jauge.

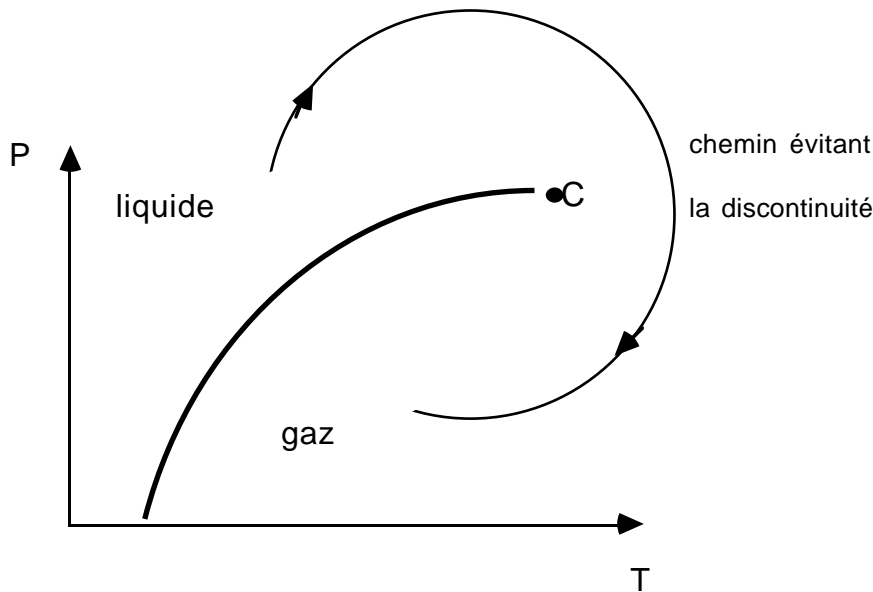
Nous voyons que, de manière très générale, l'état de plus basse énergie d'un système ne possède pas le groupe de symétrie total de son hamiltonien, si bien qu'en l'absence de fluctuations thermiques, le système sera dans un état non symétrique.

### 3 - PROPRIETES LIEES A LA BRISURE DE SYMETRIE.

Une propriété centrale dans l'étude des transitions de phase est que, comme l'a souligné Landau, la symétrie ne peut pas changer graduellement. Un élément de symétrie est ou bien présent ou bien absent. Il ne peut pas croître de façon imperceptible. Ceci signifie par exemple qu'on ne peut pas passer de façon continue d'une phase solide à une phase liquide, comme on le fait du liquide vers le gaz en contournant le point critique.

La transition liquide-gaz est en fait un exemple typique de transition qui ne brise pas de symétrie. Un autre exemple est la transition métal-isolant, dite de Mott, qui est une transition de localisation des états électroniques induite par des effets de corrélation (voir chapitre VII). Dans ces deux cas, un paramètre physique, la densité pour la transition liquide-gaz, le nombre de porteurs libres pour la transition de Mott, présente deux régimes très

différents, quantitativement différents, mais la symétrie des deux phases reste la même.



Dans le cas où la transition de phase brise réellement la symétrie, l'état le moins symétrique est caractérisé par un paramètre d'ordre, par exemple  $\langle \Psi \rangle$  pour le gaz de Bose, l'aimantation  $\langle \mathbf{M} \rangle$  dans le cas du magnétisme. Il s'agit d'une variable additionnelle nécessaire pour spécifier l'état microscopique de la phase de plus basse symétrie. Par exemple, dans un système non magnétique en champ nul,  $\langle \mathbf{M} \rangle$  est nul à cause de la symétrie par renversement du temps. Au contraire, dans l'état magnétique, il faut spécifier la valeur de l'aimantation pour caractériser complètement le système. La brisure de symétrie a introduit une nouvelle variable.

Ceci suffit pour affirmer que l'énergie libre  $F = -k_B T \ln \langle e^{-\beta H} \rangle$  dans le nouveau système est une fonction mathématique différente, (même après avoir éliminé cette nouvelle variable par la condition de minimisation  $\partial F / \partial M = 0$ ), de ce qu'elle était dans l'ancien :

On calcule  $\ln Z$  pour une valeur spécifiée de  $M$ , et on en déduit  $F(V, T, M)$ . Puis on calcule  $F(V, T)$  par la condition  $\partial F / \partial M = 0$ . Au-dessus de  $T_C$ , cette condition est automatiquement satisfaite par raison de symétrie. En dessous de  $T_C$ , cette condition est non triviale et, quand elle est substituée dans  $F(V, T, M)$ , on obtient une nouvelle fonction  $F'(V, T)$ , qui n'est pas analytique à  $T_C$ . Pour fixer les idées supposons, par exemple, que l'énergie libre soit une fonction de  $M$  et de  $T$  de la forme :

$$F(M, T) = a(T - T_C) M^2 + b M^4$$



Après minimisation par rapport à  $M$ , l'énergie libre s'écrit :

$$F(T) = 0 \quad \text{pour } T > T_C$$

$$F'(T) = - (a^2/4b)(T - T_C)^2 \quad \text{pour } T < T_C$$

On voit bien que l'énergie libre n'est pas analytique à  $T_C$ .

Un autre concept lié à celui de brisure de symétrie est celui de **rigidité généralisée**. Par exemple, quand on translate un solide, on translate de la même distance tous les points du solide. C'est une conséquence du fait que l'énergie est minimisée quand la symétrie est brisée de la même façon dans tout l'échantillon.

Pour briser la rigidité complètement (et pas seulement par une petite déformation élastique sous l'effet d'une force extérieure) il est nécessaire de fournir une énergie de condensation d'une partie macroscopique de l'échantillon.

Cette énergie est nécessaire pour engendrer la singularité du paramètre d'ordre qui découle obligatoirement du fait que la symétrie n'est plus brisée partout de la même façon : ainsi, il faut créer une dislocation si on veut déplacer une partie du cristal par rapport à l'autre. En effet, à cause de la brisure de symétrie, il existe plusieurs états (et même une infinité si la symétrie brisée est continue) de même énergie. On peut donc imaginer que l'état arbitrairement choisi ne soit pas le même dans tout le volume de l'échantillon.

Mais pour passer d'un état à un autre état dégénéré d'une région à l'autre de l'échantillon, il faut engendrer une forte variation spatiale du paramètre d'ordre, qui devient **singulier** dans la région de transition entre les deux solutions dégénérées.

On peut généraliser ce concept de rigidité à tous les exemples de symétrie brisée : dans le cas du **ferromagnétisme**, les aimants sont permanents parce qu'on ne peut changer graduellement l'aimantation. Il faut retourner un domaine macroscopique d'un seul coup. La singularité du paramètre d'ordre est la paroi qui sépare deux domaines magnétiques.

Dans le cas de la **supraconductivité**, la phase  $\phi$  du paramètre d'ordre est fixée de façon uniforme par une énergie de rigidité  $\Lambda/2 (\nabla\phi)^2$ . La singularité qui brise la rigidité de phase est la ligne de vortex (ligne de flux dans les supraconducteurs, ligne de tourbillon dans les suprafluides) qui présente de fortes analogies avec la ligne de dislocation du cristal. Ce sont deux défauts

topologiques de même nature.

Dans le tableau ci-contre, nous donnons quelques exemples importants de brisures de symétrie et des propriétés associées .

## exemples de symétries brisées

omène	Phase haute T	Phase basse T	Paramètre d'ordre	Dimensionnalité du paramètre d'ordre	Ordre habituel de la transition	Bosons de Goldstone	Rigidité généralisée	Singularités
lectricité	cristal non polaire	cristal polaire	polarisation	1 ou 3	2 d ou 1 er	—	hysteresis	parois de domaines
agnétisme	paramagnétique	ferromagnétique	aimantation	1 ou 3	renversement 2d du temps	ondes de spin	magnét. permanent hysteresis	parois de domaines
ti-gnétisme	paramagnétique	anti-ferromagnétique	aimantation alternée	1 ou 3	2d renversement du temps	ondes de spin		parois de domaines
onductivité	métal normal	supraconducteur	$\langle \psi \sigma_{\mu\nu} \rangle$	2	2d invariance de jauge	—	supraconductivité	lignes de flux
ium II	liquide normal	suprafluide	$\langle \psi \rangle$	2	2d invariance de jauge	phonons	suprafluidité	lignes de vortex
l liquide tique	liquide normal	liquide orienté	directeur	3	2d	instable à T=0	élasticité	disclinaisons
l liquide ctique	nématique	onde de densité	$\rho(\mathbf{Q})$	> 3	2 d ou 1 er	instable à T=0	élasticité	disclinaisons dislocations
isation	liquide	solide	$\rho_{\mathbf{G}} \forall \mathbf{G}$ du réseau récipro.	3	1 er	phonons	rigidité	dislocations, joints de grains, lacunes
m 3	liquide normal	suprafluide anisotrope	$d_{ij} = \langle \psi \psi_{\mathbf{m}}^{\dagger} \rangle$	18	2 d	oui (complexe)	suprafluidité	lignes de vortex dysgrations
e densité harge	gaz d'électrons normal	onde de densité	$\rho_{\mathbf{G}} \forall \mathbf{G}$ du réseau récipro.	2	1 er	phasons	glissement d'onde de densité	discommensurations dislocations

### III - MODELE DE LANDAU - RECHERCHE DES PARAMETRES D'ORDRE.

La succession des phases, lorsque la température augmente, se comprend par une compétition entre l'énergie  $U$ , qui favorise l'ordre, et l'entropie  $S$ , qui favorise le désordre, dans l'énergie libre  $F = U - TS$ , dont le minimum définit l'équilibre thermodynamique. L'élévation de température donne l'avantage à l'entropie et au désordre. Pour distinguer deux phases, on définit un paramètre d'ordre, nul dans la phase désordonnée, non nul dans la phase ordonnée. Dans le cas d'une transition ferromagnétique, par exemple, le paramètre d'ordre est l'aimantation uniforme. Dans le cas d'une transition antiferromagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation alternée. L'apparition d'une valeur non nulle pour le paramètre d'ordre correspond à une brisure spontanée de symétrie. C'est le cas pour ces deux exemples magnétiques où la symétrie spontanément brisée est une symétrie de rotation : dans la phase haute température, le système est invariant par rotation de l'aimantation autour de trois axes ; dans la phase de basse température, il n'est plus invariant que par rotation autour d'un seul axe, celui de l'aimantation spontanée. Dans le cas d'une transition sans brisure de symétrie, telle que la transition liquide-gaz, n'importe quelle variable thermodynamique pertinente pourra servir à distinguer le degré de différence des deux phases ( par exemple la densité pour la transition liquide-gaz) mais il ne s'agira pas, à strictement parler, d'un paramètre d'ordre au sens de Landau. Dans le cas d'une brisure de symétrie, Landau introduit le paramètre d'ordre  $m$  indiquant le degré de la brisure de symétrie, qui est aussi, habituellement, le degré d'ordre acquis par le système.

Landau suppose alors que l'énergie libre du système peut s'écrire comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre. L'équilibre thermodynamique s'obtient alors par minimisation de cette fonctionnelle par rapport au paramètre d'ordre. La forme générale de cette fonctionnelle peut être écrite à partir des propriétés de symétrie de la phase de haute température. Cependant les arguments de symétrie sont évidemment incapables de nous renseigner sur les coefficients numériques de cette fonctionnelle. Ceux-ci doivent être considérés comme des coefficients phénoménologiques : on les ajuste à partir de certaines données expérimentales, et ces valeurs ajustées permettent alors de prédire les valeurs expérimentales de nouvelles grandeurs.

Voyons de plus près, sur un exemple très simple, comment on peut

choisir les paramètres d'ordre possibles pour décrire un système physique et comment on peut construire une fonctionnelle de Landau de l'énergie libre. Imaginons un cristal magnétique dans lequel on puisse distinguer deux sous-réseaux identiques. On désigne par  $m_1$  et  $m_2$  l'aimantation moyenne par maille cristalline de chacun des deux sous-réseaux. Supposons que les deux aimantations soient parallèles. L'état du système peut être représenté par le vecteur :

$$|m\rangle = |m_1, m_2\rangle$$

Nous postulons les propriétés de symétrie suivantes : en tant que fonction de  $m_1$  et  $m_2$ , l'énergie libre du système  $F(T; m_1, m_2)$  n'est pas modifiée si on permute  $m_1$  et  $m_2$ , ou si on change  $m_1$  et  $m_2$  respectivement en  $-m_1$  et  $-m_2$ . Le groupe de symétrie engendré par ces deux opérations comporte 4 éléments, et dans l'espace vectoriel des états du système, on peut représenter chaque élément par une matrice  $2 \times 2$  :

éléments	représentation
e : identité	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
a : permutation de $m_1$ et $m_2$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
b : renversement de $m_1$ et $m_2$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
ab : produit des deux précédents	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

La température étant fixée, développons l'énergie libre en série de la forme :

$$F(T; m_1, m_2) = F(T; 0, 0) + F_1(T; m_1, m_2) + F_2(T; m_1, m_2) + \dots$$

où  $F_n(T; m_1, m_2)$  est un polynôme homogène de degré  $n$  en  $m_1$  et  $m_2$ .

$F(T; m_1, m_2)$  étant invariante par le groupe de symétrie, il en est de même de tous les polynômes  $F_n(T; m_1, m_2)$ . Comme il est impossible de construire une forme linéaire invariante par rapport à toutes les opérations du groupe de symétrie, le terme  $F_1(T; m_1, m_2)$  est nécessairement identiquement nul. En revanche, il est facile de constater qu'il existe deux formes quadratiques indépendantes, ce qui implique pour  $F_2(T; m_1, m_2)$  une expression de la forme générale :

$$F_2(T; m_1, m_2) = A (m_1^2 + m_2^2) + 2B m_1 m_2$$

où A et B ne dépendent que de la température.

Dans la phase paramagnétique,  $m_1$  et  $m_2$  étant nuls, les conditions de stabilité imposent à la forme quadratique  $F_2(T; m_1, m_2)$  d'être définie positive. A la température de transition vers un état magnétique ordonné, on atteint la limite de stabilité de la phase paramagnétique. La forme quadratique cesse d'être définie positive, une des valeurs propres de la matrice :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix}$$

s'annule. Pour poursuivre la discussion, il convient de mettre  $F_2(T; m_1, m_2)$  sous forme diagonale. On a :

$$F(T; m_1, m_2) = F_0 + (1/2)(A+B) (m_1 + m_2)^2 + (1/2)(A - B) (m_1 - m_2)^2$$

Si à une certaine température  $T_0$  la valeur propre  $A+B$  s'annule, puis devient négative au-dessous de  $T_0$ , tandis que la valeur propre  $A - B$  reste positive, il apparaît un ordre magnétique caractérisé par  $m_1 + m_2 \neq 0$  et  $m_1 - m_2 = 0$ , c'est-à-dire un ordre ferromagnétique. Dans le cas contraire, si c'est  $(A - B)$  qui devient négatif tandis que  $A+B$  reste positif, il apparaît un ordre antiferromagnétique caractérisé par :

$$m_1 - m_2 \neq 0 \quad \text{et} \quad m_1 + m_2 = 0$$

Les paramètres  $m_f = m_1 + m_2$  et  $m_{af} = m_1 - m_2$  sont appelés des **paramètres d'ordre**. Celui qui devient différent de zéro au-dessous du point de transition caractérise le type d'ordre magnétique qui s'établit dans le cristal.  $m_f$  et  $m_{af}$  sont les seuls paramètres d'ordre possibles compatibles avec les hypothèses relatives aux propriétés de symétrie de l'énergie libre. Ils sont déterminés par la diagonalisation de la forme quadratique  $F_2(T; m_1, m_2)$ . La diagonalisation de  $F_2(T; m_1, m_2)$  est liée à la décomposition en représentations irréductibles (unidimensionnelles, dans le cas présent) de la représentation du groupe de symétrie dans l'espace vectoriel à deux dimensions engendré par les vecteurs  $|m_1, m_2\rangle$ . Dans l'exemple considéré ici, le groupe de symétrie possède 4 représentations irréductibles unidimensionnelles distinctes rassemblées dans

le tableau suivant :

	e	a	b	ab
$\tau_0$	1	1	1	1
$\tau_1$	1	-1	-1	1
$\tau_2$	1	-1	1	-1
$\tau_3$	1	1	-1	-1

A la représentation  $\tau_1$ , on associe le paramètre d'ordre  $m_1 - m_2$ . Elle laisse invariante toute fonction de  $m_1$  et  $m_2$  qui n'est pas modifiée si on change  $m_1$  en  $-m_2$  et  $m_2$  en  $-m_1$ . De la même manière, le paramètre d'ordre  $m_1 + m_2$  est associé à la représentation  $\tau_3$ . On a décomposé l'espace vectoriel engendré par les vecteurs  $|1,0\rangle$  et  $|0,1\rangle$  :

$$|m_1, m_2\rangle = m_1 |1,0\rangle + m_2 |0,1\rangle$$

en deux sous-espaces vectoriels irréductibles engendrés respectivement par :

$$\frac{m_1 + m_2}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right\rangle$$

et

$$\frac{m_1 - m_2}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right\rangle$$

De façon plus générale, considérons un système thermodynamique dont l'énergie libre  $F$  est une fonction de la température  $T$  et de paramètres extensifs  $x_i$  qui sont définis de façon à être nuls dans la phase de plus haute symétrie. En tant que fonction des  $x_i$ , l'énergie libre  $F$  est invariante par les opérations de symétrie du groupe  $G_0$  de la phase la plus symétrique. Un état du système peut être représenté par le vecteur :

$$|x\rangle = |x_1, x_2, \dots\rangle$$

Si à chaque élément  $g$  du groupe  $G_0$ , on associe une application de l'espace des états  $E$  dans lui-même, on définit une représentation linéaire de  $G_0$ . Si  $E$  admet une base finie comportant  $n$  vecteurs, chaque élément  $g$  de  $G_0$  peut être représenté par une matrice de rang  $n$   $\mathbf{M}(g)$ , et quels que soient  $g_1$  et

$g_2$  appartenant à  $G_0$ , on a :

$$\mathbf{M}(g_1) \mathbf{M}(g_2) = \mathbf{M}(g_1 g_2)$$

La représentation linéaire ainsi définie est dite de degré  $n$ . La représentation  $\mathbf{M}(g)$  est en général réductible, c'est-à-dire qu'il existe un changement de base tel que la matrice  $\mathbf{M}$  puisse se mettre sous la forme :

$$\left( \begin{array}{c|c|c} \mathbf{M}_1 & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} & \mathbf{M}_2 & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \dots 0 \end{array} & \mathbf{M}_3 \end{array} \right)$$

Si chaque bloc  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3, \dots$  ne peut pas à nouveau se décomposer de la même façon, on a défini une représentation irréductible. On a décomposé l'espace vectoriel  $E$  en sous-espaces invariants irréductibles  $E_1, E_2, E_3, \dots$ . Dans la nouvelle base, on définit de nouvelles variables  $m_j^\alpha$  qui s'exprime linéairement en fonction des anciennes variables  $x_i$ . Pour  $j$  fixé, les divers  $m_j^\alpha$  appartiennent à l'espace invariant irréductible  $E_j$  de dimension  $n_j$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, n_j$ ). La représentation  $\tau_j(g)$  induite par  $\mathbf{M}(g)$  dans  $E_j$  est irréductible et on a :

$$\mathbf{M}(g) = \tau_1(g) \oplus \tau_2(g) \oplus \dots$$

Si  $\tau_j(g)$  n'est pas la représentation identique, on ne peut pas construire d'invariants linéaires à partir des  $m_j^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, n_j$ ). En conséquence, tant que le système a la symétrie  $G_0$ , tous les paramètres  $m_j^\alpha$  sont nuls.

Inversement si un des paramètres  $m_j^\alpha$  devient différent de zéro, ceci implique que le système n'a plus la symétrie  $G_0$ . Il y a eu violation de symétrie. La symétrie du système se trouve réduite. On dit encore que la symétrie a été brisée et qu'il y a eu transition.

On appelle paramètre d'ordre une grandeur telle que  $m_j^\alpha$ . S'il existe une température  $T_0$  telle que  $m_j^\alpha$  soit nul pour  $T > T_0$  et qu'il soit différent de zéro pour  $T < T_0$ , on dit que  $T_0$  est la température de transition.

Si la fonction  $m_j^\alpha(T)$  est continue en  $T_0$ , la transition est dite du



deuxième ordre. Si, au contraire  $m_j^\alpha(T)$  est discontinue en  $T_0$ , la transition est dite du premier ordre.

La recherche des divers paramètres d'ordre possibles se ramène donc à la décomposition de l'espace vectoriel  $E$  en sous-espace invariants irréductibles. Les seuls paramètres d'ordre possibles sont liés aux représentations irréductibles du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique de l'énergie libre en tant que fonction d'un certain nombre de paramètres variationnels. Ce résultat suppose, d'une part, l'existence d'une énergie libre variationnelle fonction de divers paramètres extensifs et, d'autre part, l'existence d'un développement analytique en puissances de ces paramètres.

Il faut avoir présent à l'esprit qu'un paramètre d'ordre n'est pas simplement une quantité qui est nulle dans une phase et non nulle dans une autre. A la rupture de symétrie est toujours associée une amplification des fluctuations. Dans le cas d'une assemblée de  $N$  spins  $s \{ S_i ; i = 1 \dots N \}$  localisés aux noeuds d'un réseau, décrite par un hamiltonien invariant par rotation, le ferromagnétisme est caractérisé par le paramètre d'ordre :

$$M = \langle \sum_i S_i^z \rangle$$

car la fluctuation :

$$\langle (\sum_i S_i^z)^2 \rangle$$

diverge au point de Curie, tandis que le paramètre :

$$Q = \langle (\sum_i S_i^z)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \rangle$$

qui, comme  $M$  devient proportionnel à  $N$  au-dessous du point de Curie n'est pas un paramètre d'ordre satisfaisant car la fluctuation correspondante ne diverge pas.

#### IV - MODELE DE LANDAU - ORDRE DES TRANSITIONS.

L'ordre des transitions est lié au changement de symétrie qui l'accompagne. Cependant l'ordre n'est pas toujours entièrement déterminé par

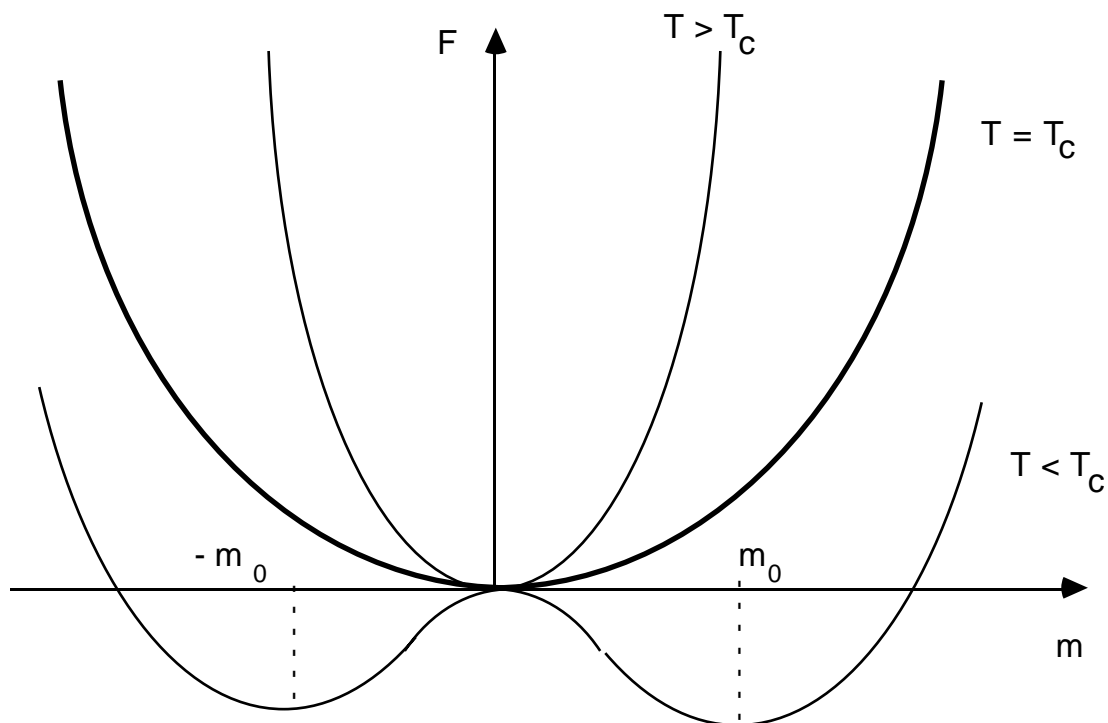
le changement de symétrie. Lors d'une transition entre deux phases caractérisées par leurs groupes de symétrie, nous savons dans quels cas il est possible de définir un paramètre d'ordre  $m$  nul dans la phase la plus symétrique et non nul dans la phase la moins symétrique. La fonction  $m(T)$  est solution de l'équation de minimisation de l'énergie libre  $F(T ; m)$  :

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 0$$

On suppose ici que tous les paramètres autres que  $m$  ont été éliminés lors de minimisations préliminaires et que  $F$  n'est fonction que de  $T$  et  $m$ .

Si on représente graphiquement les variations de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre pour diverses valeurs de la température, on est amené à distinguer deux familles de courbe :

La famille du premier type est caractéristique des transitions du deuxième ordre :



la fonction  $m(T)$  est continue au point de transition  $T_0$ . Les conditions de stabilité de l'équilibre thermodynamique imposent au voisinage de  $T_c$  :

$$\text{pour } T > T_c \left( \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \right)_{m=0} > 0$$

$$\text{pour } T < T_c \left( \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_{m=0} < 0$$

Si la concavité à l'origine est une fonction continue de la température, on a donc :

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_{m=0} = 0 \quad \text{à } T = T_c$$

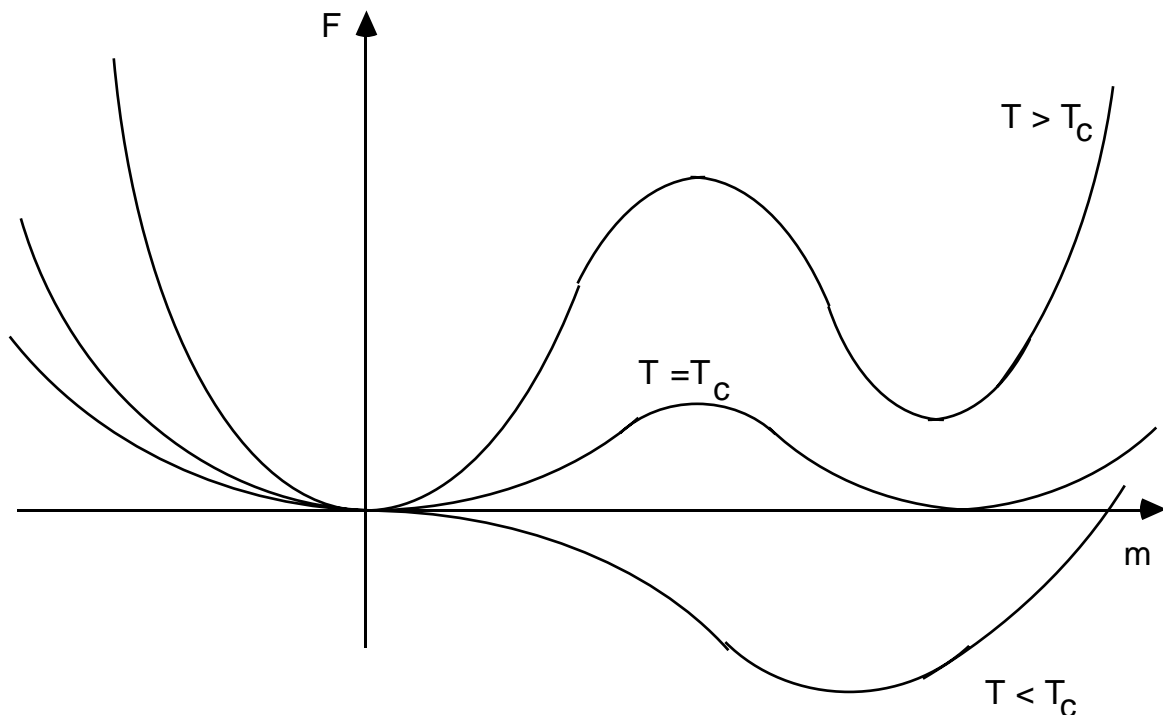
Cette condition permet de déterminer la température de transition  $T_c$ .

La famille du deuxième type est caractéristique des transitions du premier ordre :

la fonction  $m(T)$  est discontinue au point de transition  $T_c$ . Au voisinage de  $T_c$ , la fonction  $F(T; m)$  possède, outre le minimum à  $m = 0$ , un autre minimum et un maximum pour des valeurs finies de  $m$ .

Pour  $T > T_c$ , le minimum le plus bas est à  $m = 0$ . Pour  $T = T_c$ , les deux minimums sont à la même hauteur et il y a **coexistence des deux phases**.

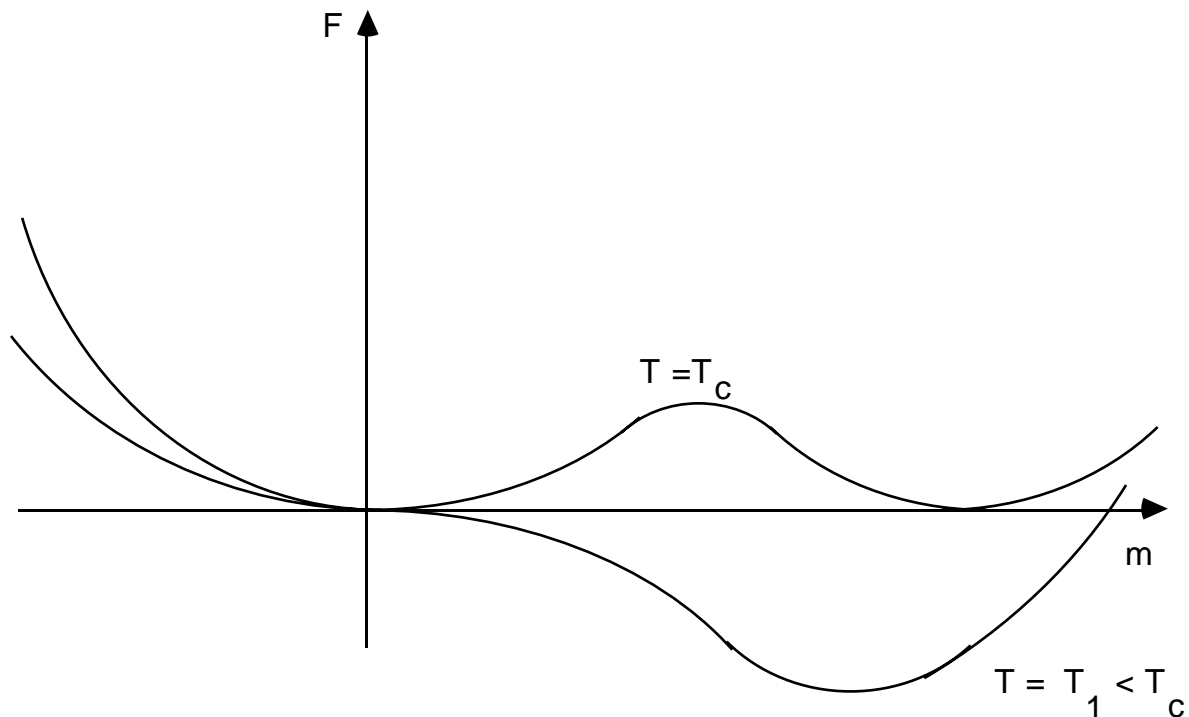
Cette propriété est caractéristique des transitions du premier ordre. Pour  $T < T_c$ , le minimum le plus bas est pour  $m$  fini. A  $T = T_c$ ,  $m$  passe donc de la valeur zéro à une valeur finie.



Variations de l'énergie libre de Landau dans le cas d'une transition du premier ordre

Il est possible d'établir une condition suffisante pour que la famille de courbes représentant les variations de l'énergie libre  $F(T ; m)$  soit du premier ordre :

En effet, si le développement en puissances de  $m$  de  $F(T ; m)$  contient un terme en  $m^3$ , à la température  $T_1$  pour laquelle  $(\partial^2 F / \partial m^2)_{m=0} = 0$ , la courbe a l'allure indiquée sur la figure ci-dessous. A cette température  $T_1$ , l'état stable correspond à une valeur finie de  $m$  et on observera nécessairement une transition du premier ordre à une température  $T_c$  supérieure à  $T_1$ .

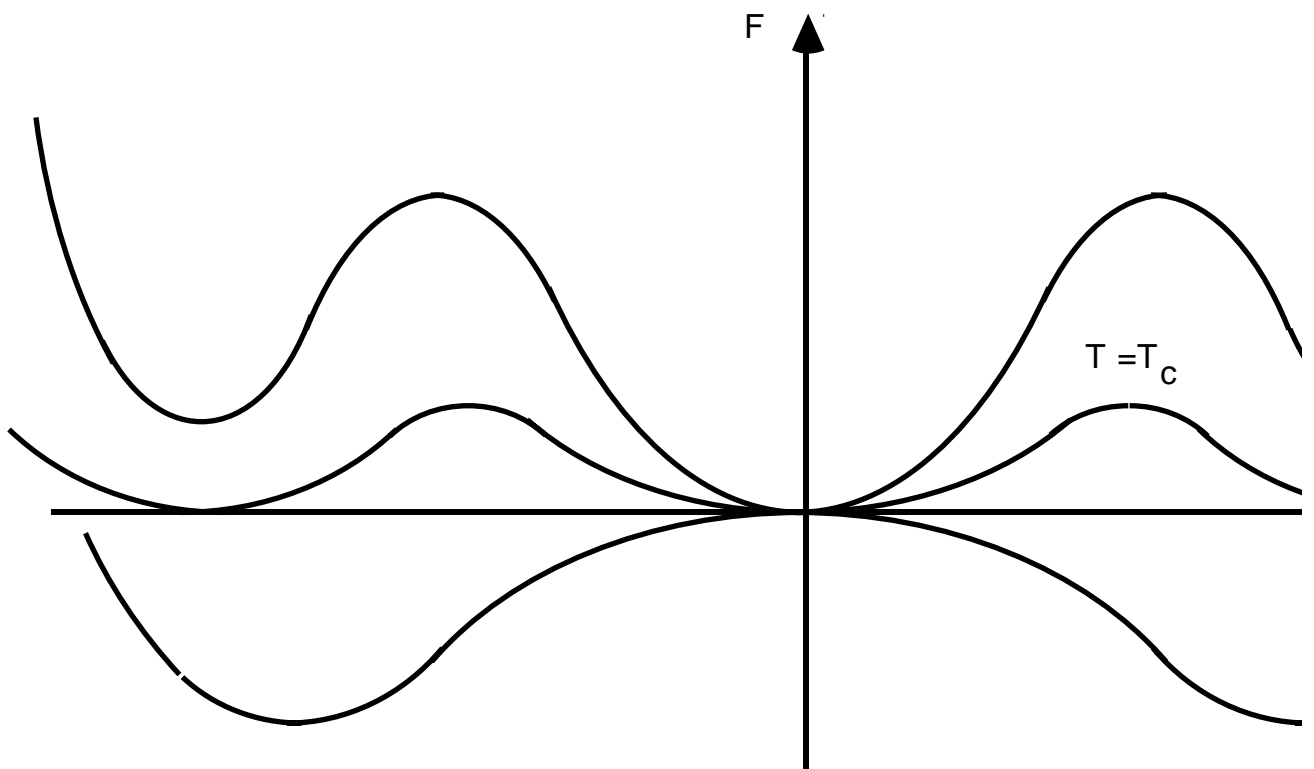


Pour qu'une transition puisse être du deuxième ordre, il est donc **nécessaire** que le développement en puissances de  $m$  de l'énergie libre ne contienne pas de termes en  $m^3$ . L'existence ou la non-existence d'un terme en  $m^3$  peut se prévoir par des considérations de symétrie. Par exemple, pour un système magnétique, où le paramètre d'ordre est l'aimantation, l'invariance par renversement du temps implique qu'il n'y a pas de puissances impaires de  $m$  dans le développement de l'énergie libre. Les transitions magnétiques pourront être du second ordre. Mais cette condition **nécessaire** n'est pas suffisante.

Par exemple, en l'absence de terme impair, mais avec un terme en  $m^4$  négatif, on obtient les familles de courbes données ci-dessous. Dans ce cas

encore la transition est du 1er ordre.

Contrairement au cas précédent ce sont des considérations quantitatives qui permettent alors de prévoir le signe du terme en  $m^4$  et donc l'ordre de la transition. Ce signe résulte en général d'une compétition entre entropie et termes d'interaction. Citons le cas de la transition magnétique de  $\text{He}^3$  solide. L'absence de terme de puissance impaire, liée à l'invariance par renversement du temps, autorise une transition du second ordre. Toutefois, cette transition est en fait du premier ordre, car un échange à 4 spins exceptionnellement fort induit un terme en  $m^4$  négatif dans l'énergie libre, car il domine, à basse température, le terme en  $m^4$  positif dû à l'entropie.



Variations de l'énergie libre de Landau quand le terme en  $m^4$  est négatif  
(en l'absence de terme cubique)

## CHAPITRE IV

### APPROXIMATIONS DE CHAMP MOYEN.

#### I- METHODES D'APPROXIMATIONS VARIATIONNELLES.

La plupart des transitions ne peuvent se décrire que dans le cadre de théories approchées. Très souvent, il s'agit d'une variante de la méthode du champ moléculaire. On peut développer une formulation de cette méthode qui met en lumière son caractère variationnel.

La méthode variationnelle est une méthode d'approximation bien connue en mécanique quantique; elle est fondée sur la propriété suivante: pour toute fonction d'onde d'essai  $|\psi_\alpha\rangle$ , la valeur moyenne de l'hamiltonien :

$$E_\alpha = \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle$$

est toujours supérieure ou égale à l'énergie du fondamental exacte  $E_0$ . La meilleure estimation variationnelle de  $E_0$  sera donc obtenue à partir de la fonction d'onde  $|\psi_\alpha\rangle$  qui minimise  $E_\alpha$ . Il existe un équivalent de cette méthode variationnelle en mécanique statistique.

Si un système est en équilibre thermodynamique, la valeur moyenne d'une grandeur physique, représentée par un opérateur  $\mathbf{A}$  est donnée par :

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{Tr } \rho \mathbf{A}$$

où  $\rho$  est l'opérateur densité tel que  $\text{Tr } \rho = 1$ .

On s'intéresse aux systèmes en équilibre avec un thermostat. L'expression de  $\rho$  s'obtient en minimisant l'énergie libre ( voir chapitre I ) :

$$\beta F = \beta \text{Tr } \rho \mathbf{H} + \text{Tr } \rho \text{Ln } \rho$$

On en déduit :

$$\rho = \frac{\exp - \beta \mathbf{H}}{\text{Tr } \exp - \beta \mathbf{H}}$$

$$F = - (1/\beta) \text{Ln Tr exp} - \beta \mathbf{H}$$

Comme on ne sait pas calculer exactement la fonction de partition  $Z = \text{Tr exp} - \beta \mathbf{H}$ , on se contente d'une expression approchée  $F_V$  de l'énergie libre obtenue à partir d'un opérateur densité approximatif  $\rho_0$

$$\beta F_V = \beta \text{Tr } \rho_0 \mathbf{H} + \text{Tr } \rho_0 \text{Ln } \rho_0$$

En vertu de l'inégalité :

$$- \text{Tr } \rho_0 \text{Ln } \rho_0 \leq - \text{Tr } \rho_0 \text{Ln } \rho$$

valable quel que soit  $\rho_0$  si  $\rho$  est l'opérateur densité exact (voir chapitre I), on a

$$- \text{Tr } \rho_0 \text{Ln } \rho_0 \leq \text{Tr } \rho_0 [\text{Ln } Z + \beta \mathbf{H}]$$

d'où :

$$\beta F = - \text{Ln } Z \leq \text{Tr } \rho_0 \text{Ln } \rho_0 + \beta \text{Tr } \rho_0 \mathbf{H} = \beta F_V$$

où  $F$  est l'énergie libre exacte et  $F_V$  l'énergie libre variationnelle :

$$\beta F \leq \beta F_V$$

L'énergie libre approximative est toujours plus grande que l'énergie libre exacte. La meilleure énergie libre approximative sera celle qui minimise  $\beta F_V(\rho_0)$  par rapport aux paramètres de  $\rho_0$ .

Au lieu de raisonner sur **un opérateur densité approché**  $\rho_0$ , il est parfois plus commode de raisonner sur **un hamiltonien approché**  $\mathbf{H}_a$  qui permet de définir un opérateur densité par la relation. Ce cas est bien sûr différent du cas précédent. En effet, ici on connaît de façon exacte l'hamiltonien  $\mathbf{H}$  (alors qu'on ne connaissait pas exactement  $r$ ). Par contre, évidemment on ne sait pas le résoudre. C'est pourquoi nous allons utiliser un hamiltonien approché, qui lui sera exactement soluble. A cet hamiltonien approché, correspond un opérateur densité  $\rho_a$ , défini par :

$$\rho_a = \frac{1}{Z_a} \exp - \beta \mathbf{H}_a$$

On définit  $F_a$ , l'énergie libre correspondant à cet hamiltonien approché :

$$F_a = - kT \text{Ln } Z_a \quad \beta F_a = - \text{Ln Tr } e^{-\beta \mathbf{H}_a}$$

Dans ce cas, on peut écrire :

$$-\text{Tr } \rho_a \text{Ln } \rho_a = \text{Ln } Z_a + \beta \text{Tr } \rho_a \mathbf{H}_a$$

Notre énergie libre variationnelle ne sera pas  $F_a$ , mais  $F_V$  définie par :

$$\beta F_V = \beta F_a + \beta \text{Tr } \rho_a (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)$$

ou de façon équivalente :

$$F_V = F_a + \langle \mathbf{H} - \mathbf{H}_a \rangle_a$$

où  $\langle \mathbf{A} \rangle_a = \text{Tr } \rho_a \mathbf{A}$  est défini comme la valeur moyenne de l'opérateur  $\mathbf{A}$  calculée à partir de l'hamiltonien approché  $\mathbf{H}_a$  et donc de l'opérateur densité correspondant  $\rho_a$ .

En effet ce choix de  $F_V$  permet de conserver la propriété  $F_V \geq F$ . Ceci peut se démontrer en utilisant la propriété vérifiée par tout opérateur hermitique  $X$  :

$$\langle \exp X \rangle \geq \exp \langle X \rangle$$

Pour la démontrer, on peut partir de la définition de l'exponentielle d'un opérateur :

$$\exp (X - \langle X \rangle) = 1 + (X - \langle X \rangle) + (X - \langle X \rangle)^2 / 2 + \dots$$

On en déduit, en prenant la valeur moyenne définie à partir de tout opérateur densité:

$$\langle \exp (X - \langle X \rangle) \rangle \geq \langle 1 + (X - \langle X \rangle) \rangle,$$

inégalité vraie pour tout scalaire réel  $X$ , mais aussi, à condition de prendre la valeur moyenne des deux membres pour tout opérateur hermitique  $X$ )

Donc :

$$\text{Tr } [\rho_a \exp -\beta (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)] \geq \exp[-\text{Tr } \rho_a \beta (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)]$$

et en supposant pour simplifier que  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{H}_a$  commutent :

$$\text{Ln } \frac{\text{Tr } \exp -\beta \mathbf{H}}{\text{Tr } \exp -\beta \mathbf{H}_a} \geq -\text{Tr } \rho_a \beta (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a)$$

d'où la propriété variationnelle annoncée :

$$F \leq F_V = F_0 + \text{Tr } \rho_a (\mathbf{H} - \mathbf{H}_a).$$

## II- METHODE DE BRAGG ET WILLIAMS - CHAMP MOLECULAIRE.



Ce sont ces considérations générales qui forment la base des méthodes du **champ moléculaire** et de **Bragg et Williams**, que nous allons discuter maintenant. Historiquement, ce sont les premières méthodes qui ont permis de rendre compte des transitions du deuxième ordre. Nous allons montrer que ce sont deux aspects de la théorie générale précédente.

Langevin avait donné une théorie élémentaire du paramagnétisme et avait découvert qu'en présence d'un champ magnétique  $H$  suffisamment petit, l'aimantation  $M$  de moments magnétiques indépendants était donnée par une expression de la forme  $M(T) = C H / T$  où  $C$  est la constante de Curie et  $T$  la température. Pour rendre compte du ferromagnétisme, il fallait introduire l'effet des interactions entre "aimants atomiques", négligées dans la théorie de Langevin.

P. Weiss supposa qu'il était possible, en première approximation, d'en tenir compte en ajoutant au champ  $H$  appliqué le champ  $H_m$  (champ moléculaire) créé par les voisins. Ceci donne :

$$M = \frac{C (H + H_m)}{T}$$

En outre, il postula que ce champ moléculaire était de la forme  $H_m = K M$ . Cette hypothèse devait rendre compte de la nature coopérative de l'ordre. On a alors :

$$M \left(1 - \frac{KC}{T}\right) = \frac{CH}{T}$$

c'est-à-dire :

$$M = \frac{CH}{T - T_c}$$

où  $T_c = KC$  est la température d'apparition d'une aimantation spontanée ( $M$  finie quand  $H \rightarrow 0$ ). Voyons ceci plus précisément.

On considère une assemblée de spin d'Ising (pour simplifier) sur un réseau de Bravais. Nous écrivons, après un changement de variables :

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j$$

L'interaction est supposée ferromagnétique ( $J > 0$ ),  $\sigma_i = \pm 1$ . La sommation est limitée aux premiers voisins.

#### \*Première méthode : Bragg et Williams

On considère un opérateur densité approché :

$$\rho_o \text{ tel que } \rho_o = \prod_i \rho_{i_o}$$

Cette approximation consiste à **découpler les sites**. ( Dans la suite, tous les sites  $i$  sont équivalents ). On impose les contraintes :

$$\text{Tr } \rho_{i_o} = 1 \quad \text{et} \quad \text{Tr } \rho_{i_o} \sigma = m$$

D'où

$$\rho_{i_o} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+m) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1-m) \end{pmatrix}$$

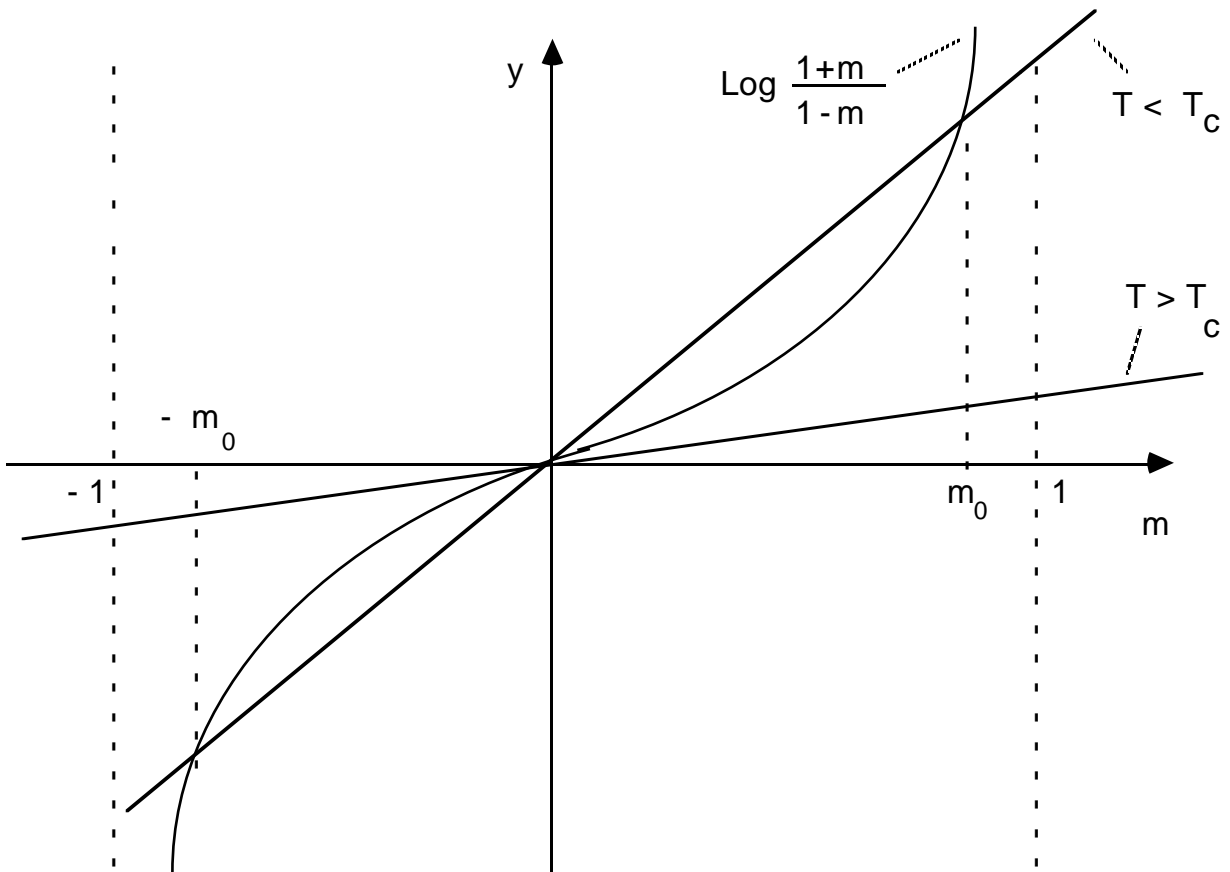
$m$  est le paramètre d'ordre caractérisant  $\rho_o$ . L'énergie libre variationnelle s'écrit :

$$\frac{1}{N} \beta F = \frac{1+m}{2} \text{Log} \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \text{Log} \frac{1-m}{2} - \frac{1}{2} J z \beta m^2$$

où  $z$  est le nombre des sites voisins d'un site donné. En écrivant  $\partial F / \partial m = 0$ , on obtient :

$$\beta J z m = \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1+m}{1-m}$$

On peut discuter graphiquement l'existence des solutions :



intersection de la courbe  $y = \text{Ln}(1+m)/(1-m)$  avec la droite  $y = \beta J z m$

Le comportement à l'origine de:  $(1/2) \text{Ln} (1+m) / (1-m)$  est  $\sim m$ .

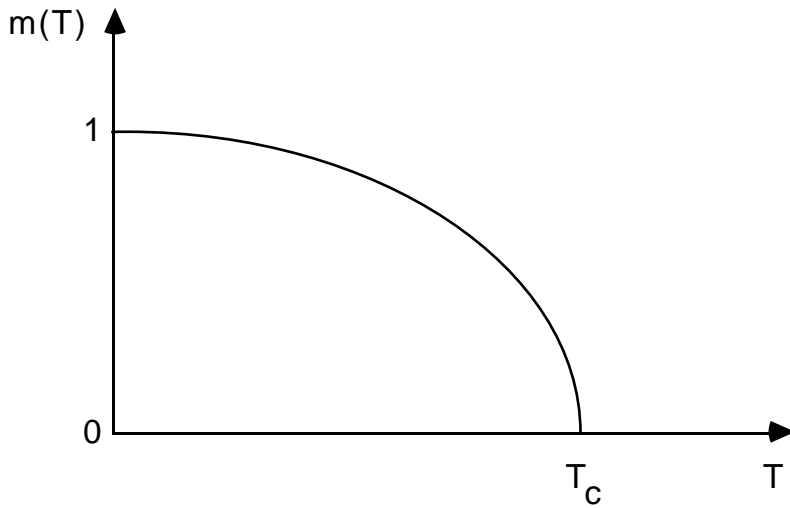
Donc si  $\beta J z < 1$ , la seule solution est  $m = 0$ .

Si  $\beta J z > 1$ , il y a trois solutions possibles  $m = 0$  et  $m = \pm m_0$

$\beta J z = 1$  est le point de transition.

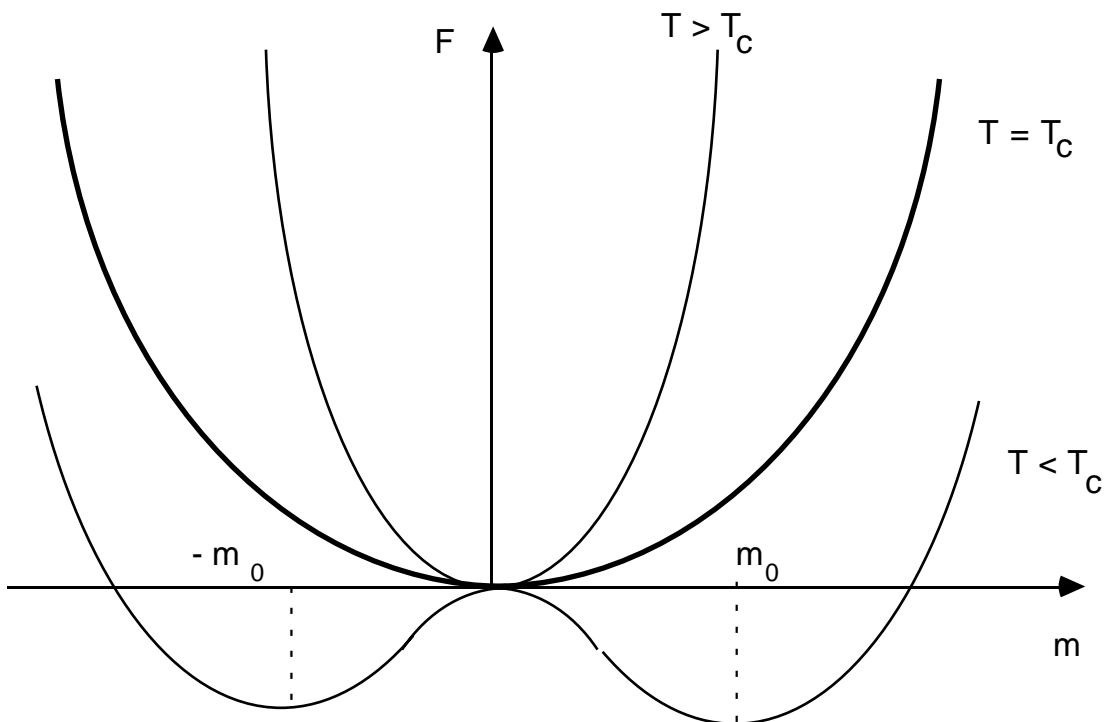
Ceci définit la température de transition :  $T_c = Jz / k$ .

La discussion de la stabilité de ces diverses solutions permet de déduire la courbe donnant les variations de  $m = m(T)$ .



Si on veut étudier le voisinage de  $m = 0$ , on peut développer l'énergie libre autour de ce point :  $F$  est une fonction paire de  $m$ . On a :

$$\beta F = -\text{Log}2 + (1 - J\beta z) \frac{m^2}{2} + \frac{m^4}{12} + O(m^6)$$



En posant  $Jz = k_B T_C$ , on observe les différents comportements de  $\beta F$  pour  $T > T_C$  et  $T < T_C$ .

On en déduit aussi le comportement de  $m$ , à partir de  $\partial F / \partial m = 0$  :

$$\frac{T - T_C}{T} m + \frac{m^3}{3} = 0$$

Les solutions correspondantes sont :

$$m = 0 \quad \text{et} \quad m_0^2 = 3 (T_C - T) / T$$

La solution non nulle donne un comportement parabolique.

On peut aussi introduire un champ magnétique  $h$ . Il faut alors minimiser le potentiel thermodynamique  $F - m h$  :

$$\frac{\partial F}{\partial m} = h = k (T - T_c) m + \frac{k T_c}{3} m^3$$

Donc, si on définit la susceptibilité :

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

$$k_B (T - T_c) \chi + k_B T_c m_0^2 \chi = 1$$

Si  $T > T_c$ , on est dans la phase désordonnée (paramagnétique) :  $m_0 = 0$

$$\chi = \frac{1}{k_B (T - T_c)}$$

Si  $T < T_c$ , on est dans la phase ferromagnétique :  $m_0 \neq 0$

$$\chi = \frac{1}{2k_B (T_c - T)}$$

Dans les deux cas,  $\chi$  diverge quand  $T \rightarrow T_c$ , comme :

$$\frac{1}{k_B |T - T_c|}$$

On peut calculer la chaleur spécifique (à champ constant) :

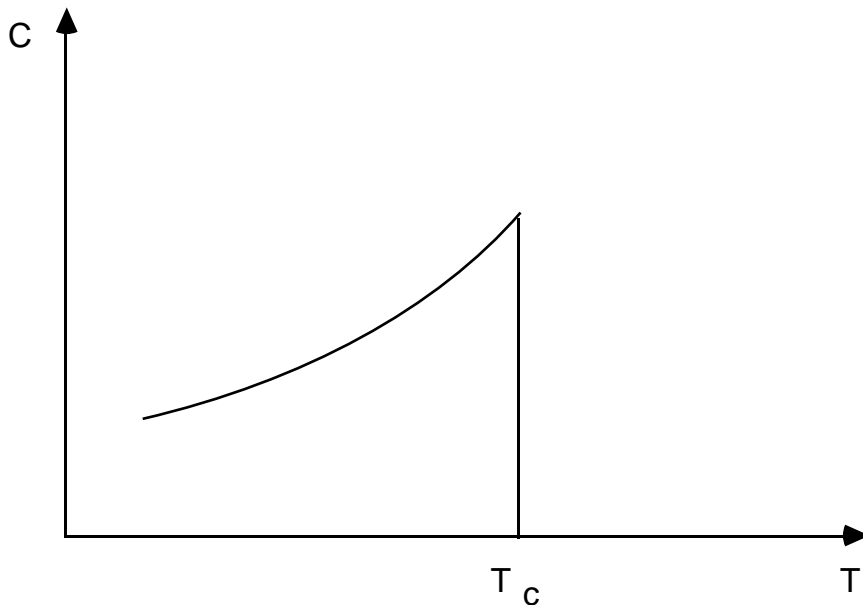
$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial m} \frac{dm}{dT}$$

Dans la phase paramagnétique :  $m \equiv 0$ , donc  $C = 0$ .

Dans la phase ferromagnétique :  $m_0 \neq 0$

$$C = \frac{1}{2} k_B T_c \frac{dm_0^2}{dT}$$

On prévoit donc une discontinuité de la chaleur spécifique à la transition.



On retrouve partiellement les résultats prévus par la théorie d'Ehrenfest. Mais  $\chi$ , qui est une dérivée seconde du potentiel thermodynamique  $G = F - mh$ , n'est pas discontinue, mais infinie. On notera la continuité de l'entropie  $S$ , ce qui implique qu'il n'y a pas de chaleur latente. Tous ces résultats se retrouvent facilement par la deuxième méthode.

**\*Deuxième méthode : Champ moyen.**

C'est la propriété de découplage :

$$\rho_o = \prod_i \rho_{i0}$$

qui a permis d'effectuer très simplement les calculs.

Cette fois-ci, on suppose que :

$$\rho_{i0} = \frac{1}{Z_{i0}} \exp + \beta h \sigma_i$$

c'est-à-dire que le système est décrit par un **hamiltonien approché  $H_a$** , donc par l'opérateur densité :

$$\rho_a = \frac{1}{Z_a} \exp - \beta H_a$$

avec

$$H_a = -h \sum_i \sigma_i$$

Le paramètre variationnel est ici le "**champ moyen**"  $h$ .

Il s'agit encore d'une méthode qui découple les spins et par

conséquent néglige toute corrélation, puisque l'hamiltonien à N corps est approché par une somme d'hamiltonien à un spin. Il y a donc, comme dans la méthode précédente une factorisation de la fonction de partition à N spins. C'est bien cette propriété de découplage qui rend les méthodes équivalentes.

La fonction de partition du site i correspondant à cet hamiltonien approché s'écrit :

$$Z_{ia} = \exp \beta h + \exp -\beta h = 2 \operatorname{ch} \beta h$$

$$\text{d'où : } \frac{1}{N} F_v = -\frac{1}{\beta} \operatorname{Ln} 2 \operatorname{ch} \beta h - \frac{1}{2} J z m^2 + h m$$

Le premier terme correspond à  $F_0$  ; les deux suivants correspondent à  $\langle H - H_0 \rangle_0$ , en gardant les notations du paragraphe précédent .

On a posé :

$$m = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z_0} \operatorname{Tr} \sigma e^{\beta h \sigma}$$

$$= \operatorname{th} \beta h$$

**On doit minimiser cette fois-ci  $F_v$  par rapport à  $h$  :**

Il vient :

$$- \operatorname{th} \beta h - J z m \frac{\partial m}{\partial h} + m + h \frac{\partial m}{\partial h} = 0$$

**D'où l'équation de self consistance que doit vérifier le champ moyen :**

$$h = J z \operatorname{th} \beta h \quad \text{avec } m = \operatorname{th} \beta h$$

Si on écrit cette équation en fonction de  $m$ , on retrouve la même condition que dans la méthode de Bragg-Williams :

$$\beta J z m = \operatorname{arg} \operatorname{th} m$$

Remarquons qu'on peut traiter de façon élémentaire le problème précédent en disant que H se comporte comme :

$$- \sum_i h_i \sigma_i, \quad \text{où } h_i = \sum_{j \text{ v } i} \sigma_j$$

et on fait l'approximation :

$$h_i = \sum_{j \text{ v } i} \langle \sigma_j \rangle$$

qui doit être indépendant de  $i$ , d'où  $h = J z \langle \sigma \rangle$  . Mais nous savons qu'en présence d'un champ extérieur effectif  $h$ , des spins indépendants soumis à ce champ effectif acquièrent un moment moyen :

$$\langle \sigma \rangle = \operatorname{th} \beta h$$

Par conséquent :

$$\langle \sigma \rangle = \operatorname{th} [ \beta J z \langle \sigma \rangle ]$$

On doit résoudre une équation dite de "**self-consistence**" : on a remplacé le problème de spins en interactions par un problème de **spins indépendants placés dans le champ moyen des autres spins**. Ce champ moyen, qui détermine l'aimantation moyenne, est lui-aussi fixé par cette aimantation moyenne. D'où le problème de self-consistence à résoudre. Cette méthode de champ moyen self-consistent est complètement équivalente à la méthode variationnelle.

Il est toujours important, quand on utilise une méthode d'approximation variationnelle, de comprendre le sens physique de l'approximation utilisée, notamment pour en déterminer la limite de validité. Or ce sens physique n'est pas toujours transparent. Dans le cas présent, l'approximation variationnelle résulte du choix de l'opérateur densité d'essai ou de l'hamiltonien d'essai. Dans l'un et l'autre cas (Bragg-Williams et champ moyen), ce choix revient à découpler les variables de spin en les traitant comme indépendantes, puisque on factorise les opérateurs densité des différents spins (Bragg-williams) ou qu'on remplace un hamiltonien de spins couplés par une somme d'hamiltoniens à un spin (champ moyen). Il existe une autre façon, évidemment équivalente, de caractériser cette approximation : le champ moyen est une approximation de plus bas ordre en fluctuations, c'est à dire en écart à la valeur moyenne. En effet, développons l'hamiltonien en puissances de termes fluctuatifs en écrivant :

$$\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)$$

où le terme entre parenthèse décrit l' écart à la valeur moyenne, supposé petit en valeur relative. L'hamiltonien s'écrit :

On voit alors que la méthode variationnelle de champ moyen est également une méthode de linéarisation de l'hamiltonien qui consiste à négliger les termes quadratiques en fluctuations. Décrire les spins comme des variables indépendantes est équivalent à traiter au plus bas ordre les fluctuations par rapport à la moyenne.

Bien entendu, la linéarisation de l'hamiltonien qui résulte du fait qu'on néglige les termes quadratiques en fluctuations aboutit à un problème de self-consistence. En effet l'hamiltonien linéarisé dépend de la valeur moyenne de l'aimantation  $\langle \sigma_i \rangle$ , qui elle-même doit dépendre de l'hamiltonien approché. Il faut que cette interdépendance préserve la cohérence interne de la théorie.

Comme

$$\langle \sigma_i \rangle = \text{th } \beta h_i$$

et que

$$h_i = z J \langle \sigma_i \rangle$$

on aboutit bien à l'équation de self consistence du cham moyen :

$$\langle \sigma \rangle = \text{th} [ \beta J z \langle \sigma \rangle ]$$



### III- THEORIE THERMODYNAMIQUE DE LANDAU.

Il faut bien distinguer la méthode d'analyse des transitions de phase "à la Landau" de ce qu'on appellera par la suite l'approximation de Landau, qui n'est rien d'autre qu'une version de l'approximation de champ moyen.

La méthode d'analyse "à la Landau" repose :

1) sur une analyse des propriétés de symétrie de la phase haute température et la recherche des paramètres d'ordre possibles. Ces paramètres d'ordre sont des variables extensives, nulles par symétrie dans la phase haute température, mais qui deviennent nécessaires pour décrire la phase basse température et la brisure spontanée de symétrie. Bien évidemment, cette analyse ne s'applique pas aux cas des transitions de phase sans paramètre d'ordre, tels que celui de la transition liquide-gaz.

2) sur l'hypothèse de l'existence d'une fonctionnelle de l'énergie libre : le paramètre d'ordre  $m(\mathbf{r})$  est a priori une fonction de l'espace. La donnée de cette fonction suffit à décrire une "configuration" donnée et l'énergie libre qu'il convient de lui associer. Il faut bien comprendre que cette énergie libre n'est pas l'énergie libre du système à l'équilibre thermodynamique, mais celle qu'il aurait si le paramètre d'ordre était fixé de cette façon.

3) sur l'hypothèse que cette fonctionnelle est analytique, donc développable en puissances de  $m$  pour  $m$  suffisamment petit. Il faut souligner que cette hypothèse n'a rien de trivial, puisque précisément la signature de la transition de phase est la présence de singularités de dérivées de l'énergie libre au point critique. On suppose donc que ces singularités ne sont pas dues à des singularités de la fonctionnelle  $F(m)$ , qui reste analytique, mais sont tout entières contenues dans les singularités du comportement de  $m(T)$ . Comme nous l'avons discuté plus haut, ces singularités sont associées à la brisure de symétrie.

C'est dans ce cadre théorique général "à la Landau" que nous nous plaçons pour introduire une approximation de type "champ moyen", habituellement dénommée "approximation de Landau", que l'on peut présenter comme une approximation du col dans le calcul de la fonction de partition.

#### **Approximation du col**

La fonction de partition dans l'ensemble canonique s'écrit:

$$Z_c = \text{Tr} \exp -\beta H$$

qu'il est commode de réécrire

$$Z = \sum_{\{c\}} e^{-\beta E(c)}$$

Dans cette somme sur toute les configurations  $c$  on regroupe ensemble toute celles qui ont même énergie  $E$

$$Z = \sum_{\{c\}} W(c) e^{-\beta E(c)}$$

où la nouvelle somme ne porte maintenant que sur les configurations d'énergie distincte.  $W(E)$  est le nombre de configurations microscopiques du système d'énergie  $E$ . Ce nombre est relié à l'entropie microcanonique du système :

$$W(E) = \exp S(E) / k_B$$

D'où

$$Z = \sum_{\{c\}} e^{-\beta [E(c) - T S(c)]}$$

On écrit  $F$  comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  donnant la densité d'énergie libre correspondant à la valeur de la fonction  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . Les configurations  $C(E)$  sont supposées entièrement déterminées par la donnée des fonctions  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ . On écrit alors

$$Z = \int D \mathbf{m} \left\{ \exp -\beta \int_{\Omega} d^d r F(\mathbf{m}) \right\}$$

### a)-cas d'une transition du deuxième ordre.

Dans l'approximation de Bragg et Williams, l'énergie libre d'un système magnétique décrit par le hamiltonien d'Heisenberg est une fonction analytique de  $T$  et de l'aimantation  $m$ . Au voisinage de la température de transition  $T_0$ ,  $m$  est petite et il suffit de considérer les premiers termes du développement en puissances de  $m$  :

$$F(T, m) = F(T, 0) + \frac{1}{2} a (T - T_0) m^2 + \frac{b}{4} m^4$$

où

$$a = \left( \frac{\partial^3 F}{\partial m^2 \partial T} \right)_{\substack{m=0 \\ T=T_0}} = 4 k_B / N$$

$$b = \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^4 F}{\partial m^4} \right)_{\substack{m=0 \\ T=T_0}} = \frac{16 k_B T_0}{3 N^3}$$

$m$  est compris entre  $-N/2$  et  $+N/2$  et  $T_0 = zJ/4k_B$ .

Ceci définit, dans ce cas particulier très simple, ce qu'on appelle, de façon générale, pour une transition du second ordre donnée caractérisée par un paramètre d'ordre  $m$ , la fonctionnelle de Landau de l'énergie libre  $F(T,m)$ , fonctionnelle analytique de  $m$  et de  $T$  au voisinage du point de transition. La valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre  $m_0$  est déterminée par la minimisation de  $F(T,m)$ . Puis on fait l'approximation que que la fonction de partition du système à l'équilibre, qui devrait s'écrire comme une intégrale fonctionnelle sur  $m(\mathbf{r})$ , se réduit simplement à :

$$Z = \int D \mathbf{m} \exp - \beta \int_{\Omega} d^d r F(\mathbf{m}) \cong \exp - \beta F(\mathbf{m}_0)$$

où  $\mathbf{m}_0$  est la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre. Il s'agit donc d'une approximation du col qui **néglige complètement les fluctuations par rapport à la valeur d'équilibre  $\mathbf{m}_0$** . On conçoit que cette approximation devienne de plus en plus mauvaise à mesure que l'on s'approche de la température critique. En effet, le minimum de  $F(\mathbf{m}_0)$  devient de moins en moins marqué et les fluctuations de plus en plus importantes.

De façon évidemment équivalente, l'approximation consiste à dire que l'énergie libre du système physique à l'équilibre se réduit à la valeur de la fonctionnelle  $F(\mathbf{m}_0)$  calculée pour la valeur de  $m(\mathbf{r})$  qui minimise la fonctionnelle.

Dans ce paragraphe où nous discutons le cas d'une transition du second ordre, nous supposons que le développement de l'énergie libre ne contient que des termes de puissances paires du paramètre d'ordre et que le terme d'ordre 4 est positif.

Dans ces conditions on peut écrire :

$$F(T,m) = F(T,0) + \frac{1}{2} a(T-T_0)m^2 + \frac{1}{4} b m^4$$

Le signe de  $a$  détermine le domaine de stabilité de la phase ordonnée. Si  $a > 0$ , la phase ordonnée est stable pour  $T < T_0$ . En outre, la stabilité de l'équilibre exige que  $b$  soit positif.

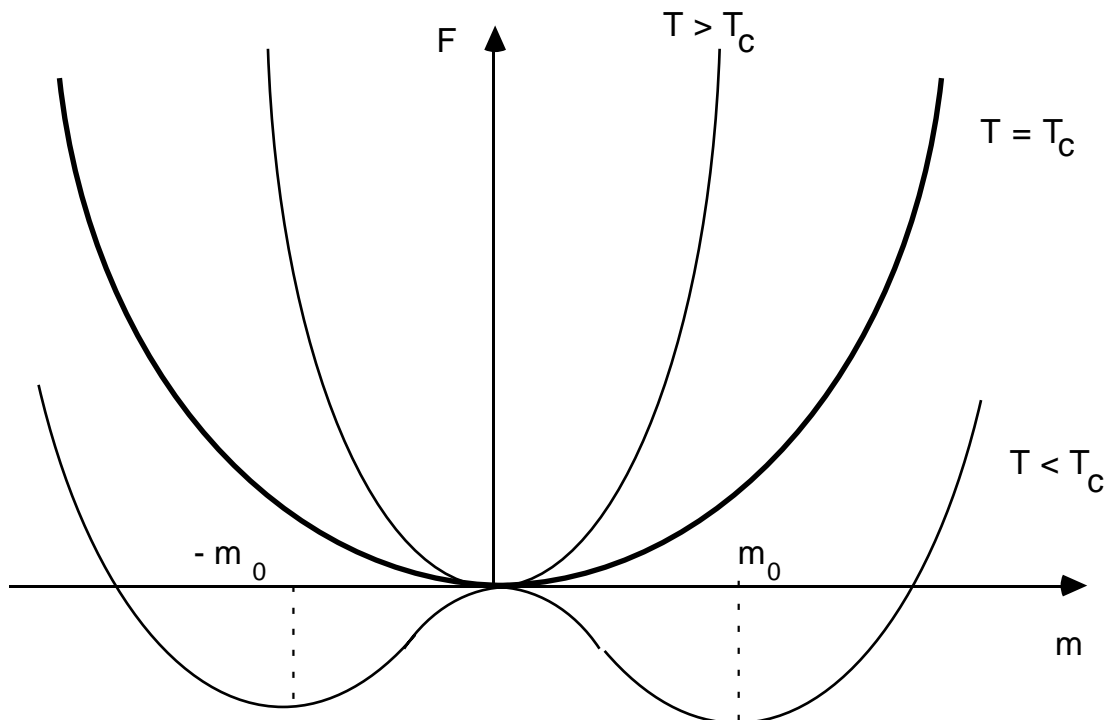
#### \*Paramètre d'ordre.

La valeur de  $m$  qui minimise l'énergie libre est solution de l'équation :

$$a(T - T_0) m + b m^3 = 0$$

Si  $T > T_0$ , la seule solution est  $m = 0$ . Le paramètre d'ordre est nul. Nous sommes

dans la phase désordonnée.



Si  $T < T_0$ , il y a 3 solutions :

$$m = 0 \quad \text{et} \quad m = \pm \sqrt{\frac{a(T_0 - T)}{b}} = \pm m_0$$

La solution  $m = 0$  est à rejeter, car elle correspond à un équilibre instable. La solution stable correspond à une valeur non nulle du paramètre d'ordre. Nous sommes dans la phase ordonnée.

Ceci constitue le premier résultat de la théorie de Landau : au voisinage de la température de transition  $T_0$ , le paramètre d'ordre varie en  $(T_0 - T)^{1/2}$ .

Au voisinage de  $T_0$ , l'énergie libre est invariante quand on change  $m$  en  $-m$ , d'où les deux solutions équivalentes  $\pm m_0$ . En réalité ces deux états sont identiques. Le système peut être décomposé en sous-systèmes pour chacun desquels  $m$  a un signe défini. Un tel sous-système constitue un domaine.

#### \*Chaleur spécifique.

On peut calculer la chaleur spécifique par dérivation :

$$C = T \, dS / dT$$

où l'entropie  $S$  est donnée par :

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\partial F(T,0)}{\partial T} - \frac{1}{2} a m^2$$

Dans la phase désordonnée  $m = 0$  et au voisinage de  $T_0$ , la chaleur spécifique s'écrit :

$$C = - T \left( \frac{\partial^2 F(T,0)}{\partial T^2} \right)_{T=T_0}$$

Dans la phase ordonnée, il faut tenir compte du terme en  $m^2$  dans l'entropie, et au voisinage de  $T_0$ , la chaleur spécifique est donnée par :

$$C = - T \left( \frac{\partial^2 F(T,0)}{\partial T^2} \right)_{T=T_0} + \frac{a^2 T_0}{2b}$$

A la température de transition  $T_0$ , la chaleur spécifique est discontinue.

$$C(T_{0-}) - C(T_{0+}) = \frac{a^2 T_0}{2b} > 0$$

**\*Susceptibilité relative au paramètre d'ordre.**

Soit  $h$  le paramètre intensif conjugué de  $m$ . Pour calculer la susceptibilité isotherme :

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

il faut connaître la fonction  $m = m(T,h)$ . On raisonne sur le potentiel thermodynamique

$$G = F(T,m) - h m.$$

Par minimisation de  $G$  :

$$a(T - T_0) m + b m^3 - h = 0$$

dont la solution est  $m(T,h)$ . En dérivant par rapport à  $h$ , on obtient :

$$a(T - T_0) \chi_T + 3 b m^2 \chi_T - 1 = 0$$

Dans la phase désordonnée,  $m = 0$  et au voisinage de  $T_0$  :

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

Dans la phase ordonnée,  $m$  n'est pas nul. Au voisinage de  $T_0$  et dans la limite  $h \rightarrow 0$  :

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

Donc au voisinage de  $T_0$ , la susceptibilité se comporte comme  $1/|T_0 - T|$ . On

retrouve la loi de Curie-Weiss.

A  $T = T_0$ , la susceptibilité isotherme n'est pas définie et, en revenant à l'équation de minimisation, on trouve que pour  $T=T_0$ ,  $m$  se comporte comme  $h^{1/3}$ .

En réalité, à part certains cas comme celui des supraconducteurs usuels, l'expérience ne confirme pas, en général, la valeur de ces indices critiques.

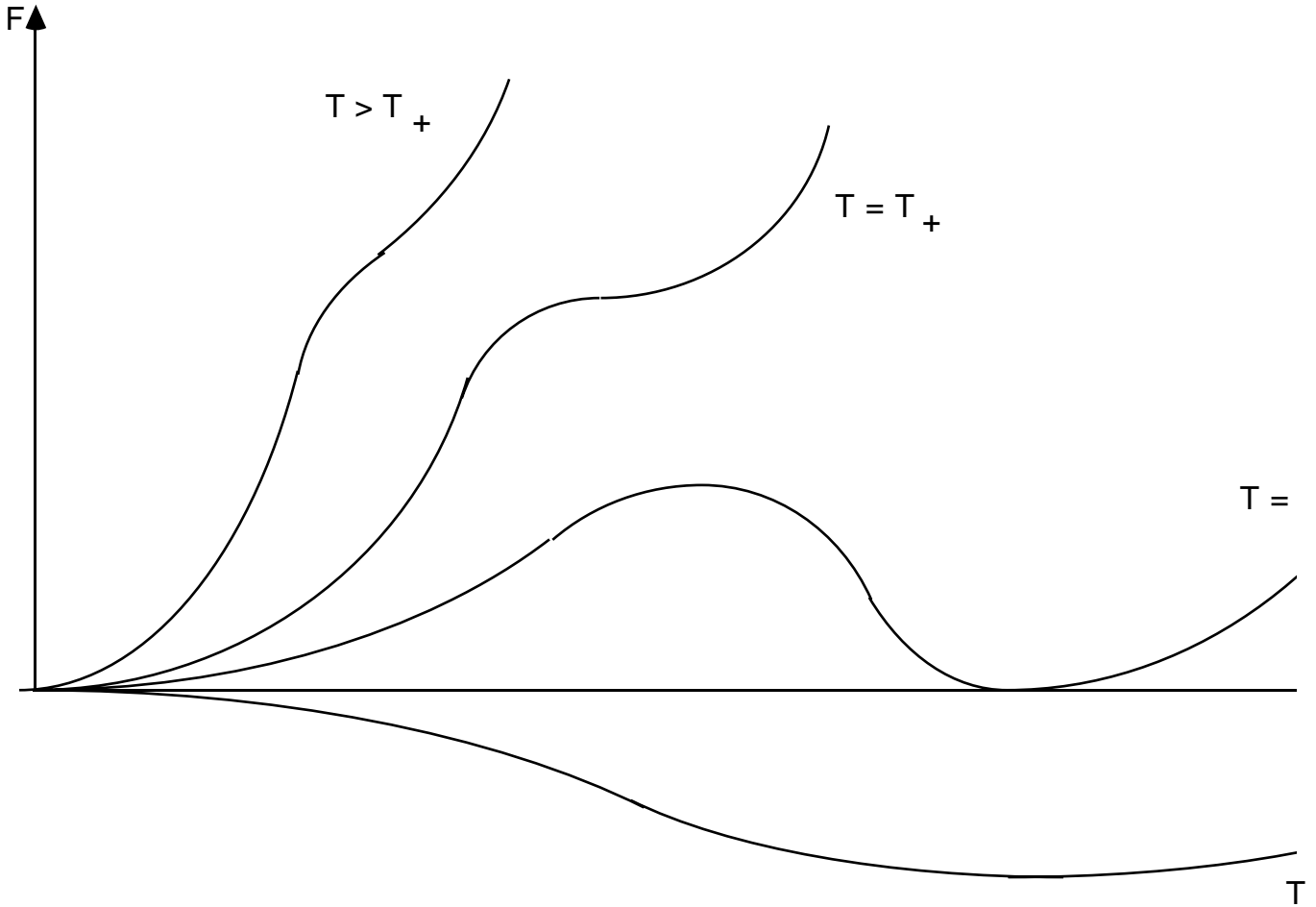
### **b)-Cas d'une transition du premier ordre.**

En principe, la méthode de Landau ne s'applique qu'aux transitions du second ordre au voisinage du point critique, dans la région où le paramètre d'ordre reste suffisamment petit pour que le développement de l'énergie libre en puissances du paramètre d'ordre reste valable. En réalité, on peut l'étendre au cas des transitions très faiblement du premier ordre, c'est à dire où la discontinuité du paramètre d'ordre reste très faible. En fait, nous supposerons que le comportement qualitatif reste valable même quand la discontinuité du paramètre d'ordre est plus importante, ce qui est vérifié pour les propriétés très générales que nous dérivons ici. Bien entendu, les résultats quantitatifs ne doivent pas être pris au pied de la lettre.

Nous discuterons dans ce paragraphe le cas d'une transition du premier ordre induite par un terme d'ordre 3 dans le développement de l'énergie libre. On obtient des résultats analogues dans le cas où le premier ordre est induit par un terme d'ordre 4 négatif.

Le développement de l'énergie libre s'écrit ici :

$$F(T,m) = (1/2) a_1 m^2 + (1/3) a_2 m^3 + (1/4) b m^4$$



Nous supposons que le coefficient du terme d'ordre 2 change de signe et que, suffisamment près de la transition, celui varie linéairement avec  $T$  :

$$a_1 = a' (T - T_0) \quad \text{avec } a' > 0$$

La stabilité de l'équilibre impose  $b > 0$ . Par ailleurs, nous supposons que  $a_2 < 0$ .

Ceci permet de se restreindre aux valeurs positives de  $m$ . (Evidemment, dans le cas contraire,  $m < 0$ ).

A l'équilibre, la condition de minimisation de l'énergie libre  $\partial F / \partial m = 0$  nous permet de calculer  $m(T)$  à toute température :

$$0 = a_1 m + a_2 m^2 + b m^3$$

Cette équation présente dans le cas général, trois solutions réelles ou complexes :

$$\text{soit } \begin{cases} m_1 = 0 \\ m_2 = \frac{-a_2 \pm \sqrt{a_2^2 - 4a_1 b}}{2b} \end{cases}$$

Discutons les différents cas selon les valeurs de  $T$ .

$$\text{Pour } T > T_0 + \frac{a_2^2}{4ba}, = T_+ :$$

la seule solution réelle est  $m_1 = 0$

**Pour  $T_+ > T > T_0$  :**

il apparaît trois solutions réelles, dont une instable. Parmi les deux autres,  $m_1 = 0$  et  $m_2 \neq 0$ , l'une est stable, car elle correspond au minimum absolu de l'énergie libre, l'autre est métastable, car elle correspond à un minimum relatif. Les deux solutions correspondent à des énergies libres égales pour une température  $T_c$  donnée par :

$$T_c = T_0 + \frac{2}{9} \frac{a_2^2}{ba}$$

**Au-dessus de  $T_c$  ,**

la solution stable est  $m_1 = 0$ . En-dessous de  $T_c$  , c'est  $m_2 \neq 0$  qui devient stable, et  $m_1 = 0$  qui est métastable.

**Pour  $T < T_0$  :**

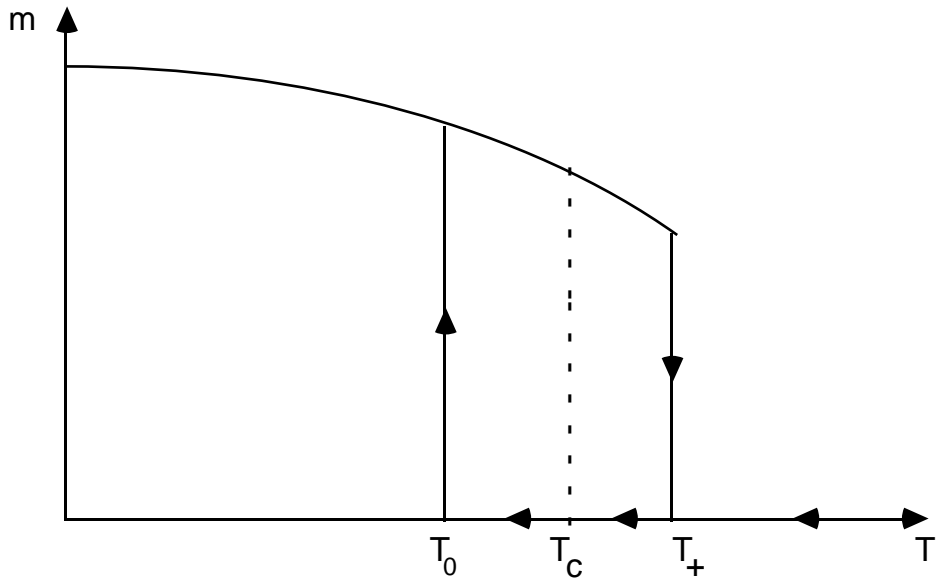
la seule solution stable est  $m_2$

Si on est constamment à l'équilibre thermodynamique, on prévoit donc le comportement du paramètre d'ordre en fonction de la température schématisé en pointillé dans la figure ci-dessous.

En réalité, en raison des barrières de potentiel séparant les solutions  $m_1$  et  $m_2$  , il existe une certaine cinétique de mise à l'équilibre thermodynamique. Si l'évolution de la température est rapide par rapport à cette cinétique, le système restera dans l'état métastable. Ainsi, lors d'un refroidissement très rapide, le système restera dans l'état  $m_1$  jusqu'à  $T = T_0$  , température où il basculera dans le seul état stable  $m_2$  , jusqu'à  $T = 0$ . De même, si le système est réchauffé très rapidement, il restera dans l'état  $m_2$  , non seulement jusqu'à  $T_c$  , mais jusqu'à  $T_+$  , où il basculera dans l'état  $m_1$  . Ceci est une source d'hysteresis (en fait nous avons décrit ici le cycle d'hysteresis maximum, schématisé dans la figure ci-dessus, en supposant une évolution en température infiniment rapide devant la cinétique de mise à l'équilibre du système)

variations de  $m$  dans une transition du premier ordre





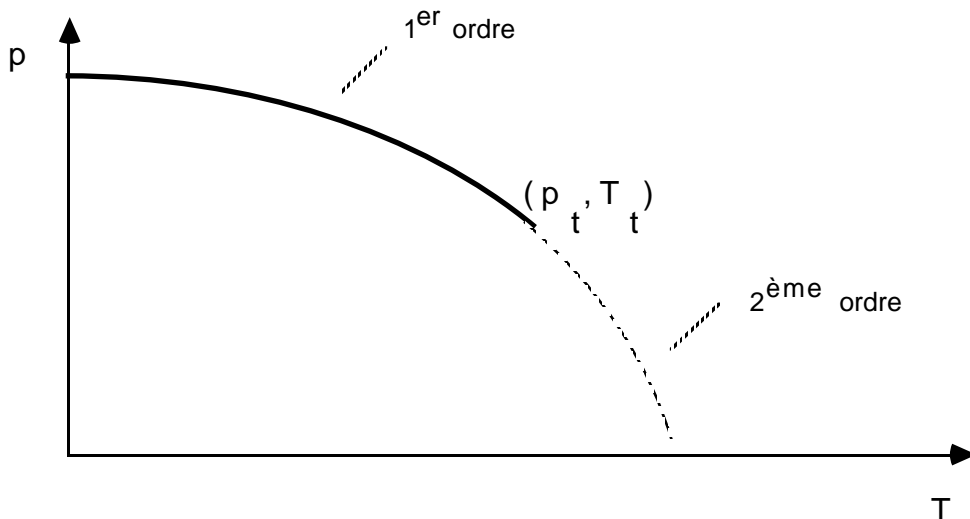
### c)-Cas tricritique.

Dans ce paragraphe, nous supposons qu'il n'existe pas de terme impair dans le développement de l'énergie libre. La transition peut être du second ordre. Comme d'habitude, le coefficient du terme d'ordre 2 s'annule pour une certaine température :

$$F(T,m) = \frac{1}{2} a m^2 + \frac{b}{4} m^4 + \frac{c}{6} m^6$$

La stabilité de l'équilibre impose  $c < 0$ .

Le fait nouveau est que le coefficient  $b$ , qui habituellement varie peu au voisinage de la transition, peut lui aussi s'annuler et changer de signe sous l'effet d'un paramètre extérieur comme, par exemple, la pression.



- Pour  $b > 0$ , la transition est du second ordre.

- Pour  $b < 0$ , on a une transition du premier ordre.

Le point où, sous l'effet de la pression et de la température, on parvient à annuler simultanément les coefficients  $a(p,T)$  et  $b(p,T)$  est un point de transition tricritique. Cette condition très particulière vient de ce que pour  $b > 0$ , la ligne de transition est du deuxième ordre et pour  $b < 0$ , du premier ordre.

Dans ce cas tricritique, on obtient, dans le modèle de Landau, les indices critiques suivants :

pour la chaleur spécifique,  $\alpha' = 1/2$  pour  $T < T_C$ ,  $\alpha = 0$  pour  $T > T_C$ ; pour le paramètre d'ordre,  $\beta' = 1/4$ ; pour la susceptibilité  $\gamma = 1$  et pour  $\delta$ , défini par  $m \sim h^{1/\delta}$ ,  $\delta = 5$ .

#### **IV THEORIE D'ORNSTEIN-ZERNIKE. APPROXIMATION GAUSSIENNE.**

La théorie thermodynamique de Landau prévoit une divergence en  $|T-T_0|^{-1}$  de la susceptibilité relative au paramètre d'ordre. Ce résultat compromet la cohérence interne de la théorie : celle-ci suppose que les fluctuations sont négligeables et trouve qu'en réalité elles jouent un rôle important. On cherche donc une théorie aussi simple que celle de Landau mais qui tienne compte des fluctuations du paramètre d'ordre.

Si on veut décrire, même de façon approchée, les fluctuations, nous devons prendre en compte des configurations où les degrés de liberté mis en jeu dans la transition ( les spins dans le cas magnétique) sont corrélés sur un volume fini (dont la taille divergera à  $T_C$ ). Nous devons donc prendre en compte dans le calcul de la fonction de partition des configurations où le paramètre d'ordre varie spatialement. Puisque le paramètre d'ordre est maintenant une fonction de la position  $m(\mathbf{r})$ , il faut donc prendre en compte, dans l'expression de l'énergie libre le coût d'énergie de ces variations. On considère une énergie libre de la forme :

$$F = \int_{\Omega} d^3r \left\{ \frac{1}{2} a'(T-T_0) m^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} b m^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} c |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\}$$

$\Omega$  est le volume du système. Cette expression qu'on appelle 'fonctionnelle de Landau-Ginzburg' est construite dans le même esprit que l'énergie libre de Landau :

on suppose qu'au voisinage du point de transition, seuls les termes de plus bas degré en  $m$  et  $\nabla m$  sont à prendre en considération. C'est le terme en gradient qui induit, à l'équilibre thermodynamique un état uniforme. Il trouve son origine dans la portée finie des interactions.

A la température  $T$  et en présence d'un champ non uniforme  $h(\mathbf{r})$ , le paramètre d'ordre est solution de l'équation de minimisation  $\delta F/\delta m(\mathbf{r}) = 0$ .

### Longueur de corrélation.

$F$  est une densité d'énergie libre par unité de volume. Elle prend une valeur  $F(\mathbf{r})$  en chaque point. On cherchera **les fluctuations** de  $m$  dans la phase haute température où  $\langle m \rangle = 0$  avec  $h = 0$ . La fonction de partition s'écrit comme une intégrale fonctionnelle :

$$Z = \int \exp - \beta F(m) D m$$

où :

$$F = \int_{\Omega} d^3r \left\{ \frac{1}{2} a'(T-T_0) m^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} b m^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} c |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\}$$

Cette intégrale fonctionnelle est en général impossible à calculer. On fait alors l'approximation de négliger le terme en  $m^4$ , de sorte que l'intégrale fonctionnelle se factorise en produit d'intégrales gaussiennes : **c'est l'approximation gaussienne**. Cela revient à prendre en compte les fluctuations harmoniques autour du minimum de l'énergie libre. Trop près du point critique, l'approximation harmonique deviendra mauvaise, car le terme en  $m^4$  deviendra important. On sortira de la limite de validité de l'approximation.

On est plus exigeant que dans le paragraphe précédent. La forme de  $F$  est plus riche. Elle donne des informations sur les corrélations spatiales.

Nous introduisons la transformée de Fourier du paramètre d'ordre :

$$m_k = \int_{\Omega} e^{-ik \cdot r} m(r) d^3r$$

et nous écrivons l'énergie libre en fonction de ces composantes de Fourier  $m_k$  :

$$F = \Omega F_0 + \frac{1}{\Omega} \sum_k m_k m_{-k} \left( \frac{a}{2} + \frac{c}{2} k^2 \right)$$

On définit la fonction de corrélation :

$$G(k) = \langle m_k m_{-k} \rangle$$

et la susceptibilité relative au paramètre d'ordre :

$$\chi_{mm}(k) = \left( \frac{\partial m_k}{\partial h_k} \right)_{h=0}$$

$h_k$  est le champ couplé à  $m_k$

Le lien entre  $G(k)$  et  $\chi_{mm}(k)$  est une version restreinte du théorème de fluctuation-dissipation .

Ecrivons la fonction de partition :

$$Z = \int e^{-\beta F} \prod_k d m_k = \prod_k \int \exp \left\{ -\frac{1}{2\Omega k_B T} (a + c k^2) |m_k|^2 \right\} d m_k$$

Le calcul de  $G(k)$  s'effectuant en écrivant que :

$$G(k) = \langle |m_k|^2 \rangle = \frac{\prod_{k'} \int |m_k|^2 \exp\{\dots\} d m_k}{\prod_{k'} \int \exp\{\dots\} d m_k}$$

$\langle \dots \rangle$  est une moyenne d'ensemble sur toutes les configurations  $\{m_k\}$ . Les termes correspondant à  $k' \neq k$  se simplifient au numérateur et au dénominateur. Le seul terme restant au numérateur se calcule aisément par une intégrale gaussienne.

$\langle |m_k|^2 \rangle$  est l'écart quadratique moyen de  $m_k$ , le dénominateur servant à normer la probabilité :

$$G(k) = \langle |m_k|^2 \rangle = \frac{\Omega k_B T}{a + c k^2}$$

Le calcul de la susceptibilité relative au paramètre d'ordre  $\chi_{mm}(k)$  se fait en ajoutant un champ  $h(r)$  couplé à  $m(r)$ . Il faut alors ajouter dans l'énergie libre le terme d'énergie induit par le champ :

$$-\int d^3r h(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} m_{-\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}$$

$$\langle m_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\int m_{\mathbf{k}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\Omega k_B T} (a+k^2 c) |m_{\mathbf{k}}|^2 - \frac{h_{\mathbf{k}} m_{-\mathbf{k}}}{\Omega k_B T} \right\} d m_{\mathbf{k}}}{\int \exp \{ \dots \} d m_{\mathbf{k}}}$$

On retrouve à nouveau le calcul d'une intégrale gaussienne, mais translatée en  $m_{\mathbf{k}}$ . Il suffit d'effectuer le changement de variable :

$$m_{\mathbf{k}} \rightarrow m_{\mathbf{k}} - \frac{h_{\mathbf{k}}}{a + ck^2}$$

La moyenne gaussienne de la nouvelle variable étant nulle, on trouve pour la moyenne de  $m_{\mathbf{k}}$  :

$$\langle m_{\mathbf{k}} \rangle = h_{\mathbf{k}} \frac{1}{a + ck^2}$$

ce qui donne pour la susceptibilité :

$$\chi_{mm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{a + ck^2}$$

Ceci vérifie bien le théorème de fluctuation dissipation :

$$G(\mathbf{k}) = \Omega k_B T \chi_{mm}(\mathbf{k})$$

On peut caractériser les fluctuations spatiales dans l'espace direct à l'aide de la fonction de corrélation :

$$G(\mathbf{r}) = \langle m(0) m(\mathbf{r}) \rangle$$

Le système étant invariant par translation, on définit la transformée de Fourier :

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d^3k}{8\pi^3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{k})$$

Le calcul de la transformée de Fourier s'effectue très simplement. **A trois dimensions :**

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int d^3k \frac{k_B T / c}{k^2 + \kappa^2(T)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$= \frac{k_B T}{c} \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi r} = \frac{k_B T_c}{c} \kappa g(\kappa r)$$

où la fonction  $g(x)$  est définie par :

$$g(x) = \frac{e^{-x}}{4\pi x}$$

et la quantité  $\kappa$  par :

$$\kappa^2 = a / c$$

Nous supposons que le paramètre d'ordre est écrit en variable réduite de sorte que  $G(r)$ , définie comme une quantité sans dimension, est homogène à un nombre.  $\kappa(T)$  est homogène à l'inverse d'une longueur. Nous posons :

$$\kappa(T) = \frac{1}{\xi(T)} \quad \text{où } \xi(T) \text{ est la longueur de corrélation.}$$

$\xi(T)$  croît comme  $[(T-T_c)/T_c]^{-1/2}$  quand  $T \rightarrow T_c^+$

$G(r)$ , qui traduit les corrélations du paramètre d'ordre, a donc une portée de plus en plus grande lorsque  $T \rightarrow T_c^+$ . On définit un nouvel indice critique :

$$\xi(T) = [(T - T_c) / T_c]^{-1/2} = (t)^{-\nu}$$

Dans cette approximation de champ moyen,  $\nu = 1/2$

L'introduction du terme en  $\nabla m$  tient à la portée des interactions. Il permet de calculer les fluctuations du paramètre d'ordre. Le paramètre d'ordre  $m$  est maintenant une variable aléatoire qui peut être différente de sa valeur moyenne  $\langle m \rangle$ . Pour  $T > T_c$ ,  $\langle m \rangle = 0$ , mais les fluctuations existent. Pour  $T < T_c$ ,  $\langle m \rangle \neq 0$ ; c'est une grandeur thermodynamique dont les fluctuations existent aussi. La forme du terme  $(c/2) |\nabla m|^2$  limite l'amplitude des fluctuations pour  $T \neq T_c$ .

### Validité de l'approche - Critère de Landau-Ginzburg.

Dans un premier temps, on a négligé le terme d'ordre 4  $(b/4) m^4$ , en supposant le paramètre d'ordre, mais aussi ses fluctuations suffisamment faibles : c'est l'approximation gaussienne. Or, si  $\langle m^2 \rangle$  augmente quand  $T \rightarrow T_c$ , il arrivera un moment où l'amplitude des fluctuations sera tellement grande que le terme en  $m^4$  deviendra plus important que le terme en  $m^2$ . Les calculs précédents cessent d'être valables. On sortira du domaine de validité de la théorie de Landau. On trouve la limite de validité (en ordre de grandeur) en prenant pour critère :

$$(1/2) a \langle m^2 \rangle = (b/4) \langle m^4 \rangle$$

Dans le deuxième membre, on fait l'approximation  $\langle m^4 \rangle \cong \langle m^2 \rangle^2$ , qui deviendrait exacte si les fluctuations étaient réellement indépendantes. Cette approximation est justifiée ici, puisqu'on cherche, en ordre de grandeur, la limite de validité de l'approximation de découplage des fluctuations.

Exprimons les conditions correspondantes sur l'écart à la température critique  $T - T_c$ . De façon équivalente, nous écrivons :

$$a G(r) \equiv b G^2(r)$$

Nous obtenons le critère de Landau-Ginzburg en écrivant  $G(r)$  sous forme d'une quantité sans dimension :

$$G(r) = \frac{k_B T_c}{c} \kappa g(x)$$

Le critère de validité de l'approximation gaussienne est :

$$a > b \frac{k_B T_c}{c} \kappa$$

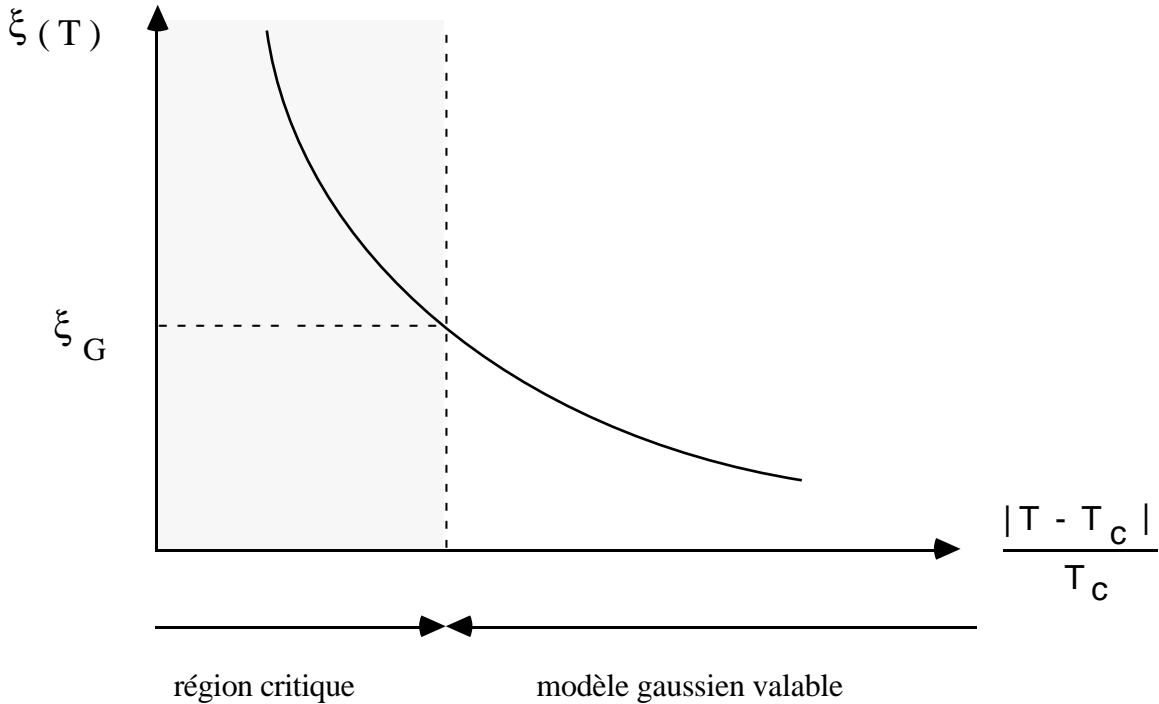
$$\text{soit :} \quad \xi(T) < \xi_G$$

où nous avons introduit une nouvelle longueur :

$$\xi_G = \left( \frac{b k_B T_c}{c^2} \right)^{-1}$$

$\xi_G$  est une longueur caractéristique du système, liée aux interactions entre fluctuations : elle traduit la portée de ces interactions. Tant que  $\xi(T) < \xi_G$ , la taille des régions corrélées restera plus petite que la portée des interactions entre fluctuations. On pourra alors, en moyennant sur ces fluctuations, négliger ces interactions : la théorie de Landau restera valable. Inversement, si  $\xi(T) > \xi_G$ , on ne pourra plus les négliger. Les interactions entre fluctuations deviendront au contraire très importantes. On rentrera dans le domaine des fluctuations critiques, où l'approximation gaussienne n'est plus valable.

Cette analyse explique le comportement comparé de la transition supraconductrice et de la transition suprafluide de l'Hélium 4 liquide. Nous verrons plus loin que ces deux transitions devraient présenter les mêmes propriétés critiques, car elles appartiennent à la même classe d'universalité. Expérimentalement, si les indices critiques de la transition suprafluide s'écartent de la valeur de champ moyen, ce n'est pas le cas pour les transitions des supraconducteurs connus. La différence provient des ordres de grandeurs de  $\xi_G$ . Dans l'hélium liquide  $\xi_G$  est reliée à la portée des interactions entre atomes, typiquement la distance interatomique, soit quelques angströms, alors que dans les supraconducteurs,  $\xi_G$ , de l'ordre du rayon des paires de Cooper, est très grand devant la distance moyenne entre électrons : le champ moyen, dans ce cas, reste très bon jusqu'à des températures très proches de  $T_c$ . La région critique est si étroite qu'elle ne peut pas être mise en évidence expérimentalement.



Nous avons dérivé le critère de validité de l'approximation gaussienne en supposant que la dimension d'espace était 3. Rien n'empêche de le faire pour une dimension d'espace  $d$  quelconque. Dans ce cas, il suffit d'écrire :

$$a G_d(r) > b (G_d(r))^2$$

où

$$G_d(r) = \int \frac{d^{(d)}k}{(2\pi)^d} \frac{k_B T_c / c}{k^2 + \kappa^2(T)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

soit en posant  $q = k / \kappa$ ,

$$G_d(r) = \frac{k_B T_c}{c} [\kappa(T)]^{d-2} g_d(\kappa r)$$

$g_d(\kappa r)$  est un nombre sans dimension.

Le critère de Ginzburg s'écrit alors :

$$a > b \frac{k_B T_c}{c} \kappa^{d-2}$$

C'est-à-dire, en posant

$$\frac{b k_B T_c}{c^2} = (\xi_d)^{d-4}$$

$$\left[ \frac{\xi_d}{\xi(T)} \right]^{d-4} < 1$$



On obtient alors le résultat important que les corrections au modèle gaussien sont d'autant plus importantes que la dimension d'espace est plus basse. Pour  $d = 1$ , elles sont tellement importantes qu'elles interdisent la possibilité d'une phase ordonnée. Pour  $d \geq 4$ , on prévoit au contraire que le comportement critique est correctement donné par le modèle gaussien. Ce résultat, qui pourrait paraître inutile sur le plan pratique (en réalité, il est souvent utile, dans de nombreux problèmes physiques, de considérer des dimensions d'espace supérieures à 3), est au contraire important. A partir de la solution exacte pour  $d = 4$ , on a pu obtenir des solutions numériques approchées en écrivant des développements en puissance de  $\varepsilon = 4 - d$ .

## CHAPITRE V

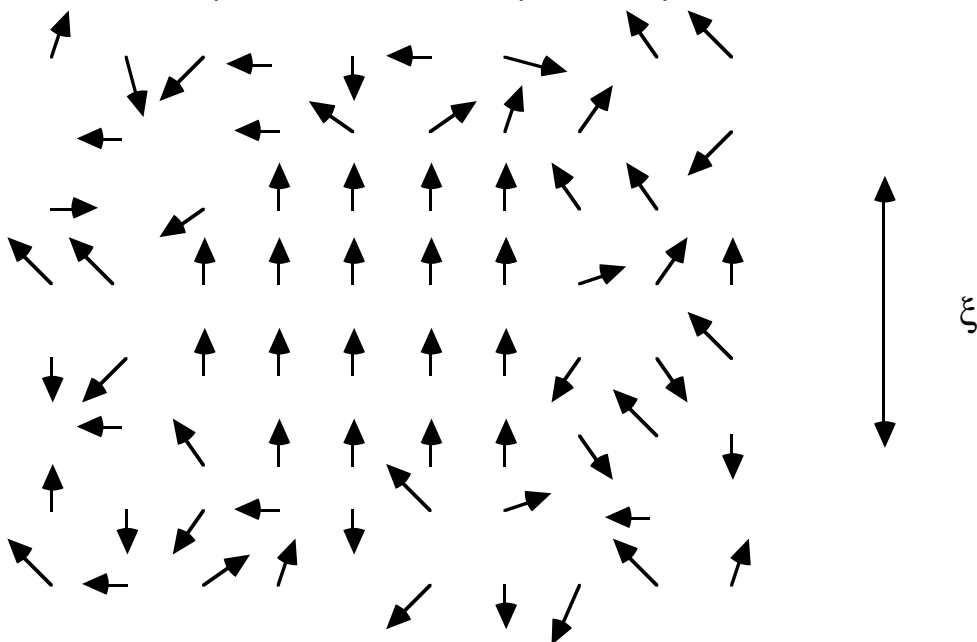
### PHENOMENES CRITIQUES.

#### I - GÉNÉRALITÉS

##### Comportement critique

Au voisinage d'un point de transition, un système possède deux phases de stabilité voisine. Ceci entraîne l'existence de **fluctuations**. Ces fluctuations gouvernent, en général, le comportement du système au voisinage de la transition. Ainsi, pour une transition liquide-gaz, le phénomène caractéristique de l'opalescence critique.

Considérons le cas d'un corps ferromagnétique. Pour  $T > T_C$ , la phase stable est une phase désordonnée. Cependant si  $T$  est proche de  $T_C$ , la phase ordonnée a une stabilité comparable et il apparaît, par fluctuations, des zones localement ordonnées pendant un certain laps de temps. On est alors tenté



de définir, physiquement pour ces fluctuations une **longueur de corrélation**  $\xi$ ,

donnant leur taille moyenne et un **temps de corrélation**  $\tau$  donnant leur durée de vie moyenne.

Cette longueur  $\xi$  et ce temps  $\tau$  deviennent de plus en plus grands au fur et à mesure que l'on s'approche du point de transition, et ceci entraîne l'importance de plus en plus marquée des phénomènes critiques associés à ces fluctuations. La longueur de corrélation  $\xi$  gouverne **les phénomènes critiques statiques** tandis que le temps  $\tau$  gouverne **les phénomènes critiques dynamiques**.

Nous discuterons d'abord les phénomènes statiques. Tous les autres paramètres étant fixés,  $\xi$  est fonction de la température  $T$ .  $\xi(T)$  croît lorsque  $T$  s'approche du point critique  $T_C$  ( $T \rightarrow T_C$ ). La question est :  $\xi$  diverge-t-elle à  $T_C$  ?

Si  $\xi \rightarrow \infty$  quand  $T \rightarrow T_C$ , le régime de fluctuations se développe complètement près de  $T_C$  ; sinon le régime avorte, la transition de phase se produisant prématurément. Cette classification recouvre très largement la **classification à la Landau** pour l'ordre des transitions. Si la transition est du second ordre à la Landau (pas de saut du paramètre d'ordre) la longueur de corrélation diverge à  $T_C$ , et il y a un régime de fluctuations complètement développé. Si la transition est du premier ordre à la Landau (saut du paramètre d'ordre), en règle générale, la longueur de corrélation est finie à  $T_C$ , et il y a avortement, plus ou moins prématuré, du régime de fluctuations. Il y a toutefois quelques cas particuliers où la correspondance entre classifications ne s'applique pas strictement : en fait, du point de vue de l'étude des phénomènes critiques, la classification la plus intéressante est celle fondée sur le comportement de la longueur de corrélation.

On peut distinguer deux types de mesures :

- **les mesures thermodynamiques** déterminant des grandeurs macroscopiques : chaleur spécifique, aimantation, susceptibilité uniforme, etc ...

- les mesures déterminant des grandeurs liées **corrélations microscopiques** entre différents points, telles que  $\Gamma(\mathbf{R}, t) = \langle M(\mathbf{R}, t) M(0, 0) \rangle$  ou des fonctions de corrélation d'ordre supérieur. Les expériences de diffusion de rayons X, de neutrons etc ... apportent des informations directes sur  $\Gamma(\mathbf{q}, \omega)$ , transformée de Fourier de  $\Gamma(\mathbf{R}, t)$ . Les singularités des grandeurs thermodynamiques et des fonctions de corrélation ont même origine physique dans le développement des fluctuations critiques. La connexion est assurée par le théorème de fluctuation-dissipation.

**Les propriétés critiques statiques** concernent les grandeurs **thermodynamiques** et les fonctions de corrélation prises en temps égaux. **Les propriétés critiques dynamiques** comprennent les **dépendances en temps** (ou en fréquence) des fonctions de corrélation.

### Exposants critiques

On observe au voisinage d'un point critique (transition du deuxième

ordre) des comportements en lois de puissance avec des exposants non nécessairement entiers. C'est ainsi qu'en-dessous de  $T_C$ , le paramètre d'ordre démarre en  $(T_C - T)^\beta$ , et qu'au dessus de  $T_C$ , par exemple, la chaleur spécifique varie en  $(T - T_C)^{-\alpha}$ , la longueur de corrélation en  $(T - T_C)^{-\nu}$ , et la susceptibilité (cas magnétique) en  $(T - T_C)^{-\gamma}$ . Les exposants,  $\alpha, \beta, \gamma, \nu$  et d'autres, définis au voisinage d'un point critique, appelé **exposants critiques** sont mesurés expérimentalement avec une précision qui exclut le doute : les valeurs sont en général non entières. Il s'agit d'un comportement singulier parce qu'il implique que **les grandeurs thermodynamiques, les fonctions de corrélations** sont des fonctions **non analytiques**, non régulières, de leurs variables (température, champ conjugué au paramètre d'ordre, distances, ...).

Le tableau ci-dessous donne la définition des exposants critiques, leurs valeurs dans l'approximation de champ moyen et leurs valeurs exactes dans le cas exactement soluble du modèle d'Ising à deux dimensions (on a posé dans ce tableau  $t = (T - T_C) / T_C$ ).

exposants	définition	champ moyen	Ising d = 2
$\alpha$ $\alpha'$	$C = \begin{cases} C_+ t^{-\alpha} \\ C_- (-t)^{-\alpha'} \end{cases}$	$\alpha = \alpha' = 0$ discontinuité	$\alpha = \alpha' = 0$ divergence logarithmique
$\beta$	$M = (-t)^\beta$	$\beta = 1/2$	$\beta = 1/8$
$\gamma$ $\gamma'$	$\chi = \begin{cases} \chi_+ t^{-\gamma} \\ \chi_- (-t)^{-\gamma'} \end{cases}$	$\gamma = \gamma' = 1$	$\gamma = \gamma' = 7/4$
$\delta$	$t=0 \quad H \sim M^\delta$	$\delta = 3$	$\delta = 15$
$\nu$ $\nu'$	$\xi = \begin{cases} \xi_+ t^{-\nu} \\ \xi_- (-t)^{-\nu'} \end{cases}$	$\nu = \nu' = 1/2$	$\nu = \nu' = 1$
$\eta$	$\langle S(x) S(0) \rangle \sim \frac{1}{x^{d-2+\eta}}$	$\eta = 0$	$\eta = 1/4$

## Universalité

Ce qu'on trouvera de remarquable, c'est que ce comportement, pour singulier qu'il soit, présente des caractères de grande simplicité. Les exposants critiques ne prennent pas n'importe quelle valeur. On peut regrouper les différents systèmes physiques, présentant les transitions de phase les plus variées, en un petit nombre de groupes, qu'on appellera **classes d'universalité**, caractérisés par un certain **ensemble de valeurs des exposants**. C'est-à-dire que si un système appartient à une classe d'universalité donnée, tous les exposants critiques de ce système sont ceux de la classe d'universalité, et ceci indépendamment de l'infinie diversité des paramètres qui peuvent décrire ce système physique particulier, mais qui ne sont pas pertinent pour définir la classe d'universalité.

On observe, de plus, entre les exposants critiques des relations très simples du type  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ , appelées **lois d'échelle**, qui présentent un **caractère d'universalité** encore plus grand.

Le tableau précédent d'exposants critiques appelle deux commentaires :

1 - l'universalité des exposants critiques dans l'approximation de champ moyen est totale. Leurs valeurs sont indépendantes du système physique étudié.

2 - Ces valeurs de champ moyen sont en général inexactes, comme le montre la comparaison avec la solution exacte du modèle d'Ising à deux dimensions, ou encore le fait qu'il n'existe pas de transition de phase à température finie à une dimension.

L'universalité du champ moyen est trop forte.

On voit bien que la dimension d'espace joue un rôle important, à travers l'exemple du modèle d'Ising, dont on connaît les solutions exactes à une et à deux dimensions. Ceci est en contradiction avec l'universalité trop forte du champ moyen, approximation dans laquelle la dimension d'espace ne joue aucun rôle.

Il existe peu de modèles de mécanique statistique exactement solubles. Le modèle sphérique est l'un de ces modèles où il est possible de calculer de façon exacte les propriétés critiques en dimension d'espace arbitraire. Ce modèle est défini de la façon suivante : par l'hamiltonien de couplage

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j$$

entre les spins  $S_j$ , situés aux noeuds d'un réseau. Sur chaque site  $i$  du réseau est

défini un spin  $S_i$  peut varier continûment de  $-\infty$  à  $+\infty$ , mais on impose la contrainte sur l'ensemble du réseau que :

$$\sum_{i=1}^N S_i^2 = N .$$

Dans la limite où le nombre de spins tend vers l'infini ( $N \rightarrow \infty$ ) la fonction de partition est donnée exactement par la méthode du col. En effet,

$$Z = \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dS_i e^{-\beta H} \delta\left(\sum_{i=1}^N S_i^2 - N\right) = \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dS_i e^{-\beta H} \int d\alpha e^{i\alpha \left\{ \sum_{i=1}^N S_i^2 - N \right\}}$$

Comme  $J_{ij}$  ne dépend que de la distance entre  $i$  et  $j$ ,

$$J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad \text{est proportionnel à } N$$

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , on peut donc utiliser la méthode du col. Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , il existe donc une solution exacte du modèle sphérique à toute dimension. Les exposants critiques calculés ainsi sont donnés dans le tableau ci-dessous.

La contrainte sur les spins

$$\sum_{i=1}^N S_i^2 = N .$$

peut se traduire par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange qui établit entre ce modèle sphérique et le modèle Gaussien une relation du type transformation de Legendre. En fait, il existe un isomorphisme entre un modèle de type "échange entre spins classiques" dont le nombre de composantes du paramètre d'ordre  $n \rightarrow \infty$  et le modèle sphérique. Ainsi, pour le modèle sphérique, on part d'un modèle de spins à une seule composante et on aboutit à une valeur effective infinie pour  $n$ , nombre de composantes du paramètre d'ordre. Comparons les exposants critiques obtenus par calculs numériques pour le cas  $n = 1$  avec les résultats exacts du modèle sphérique :

**calcul numérique**

**Modèle sphérique**

**Modèle sphérique**

$n = 1, d = 3$	$d \geq 4$	$2 < d < 4$
$\alpha = 0,12 \pm 0,02$	exposants	$\alpha = \alpha' = (d - 4)/(d - 2)$
$\beta = 0,32 \pm 0,02$	de champ	$\beta = 1/2$
$\gamma = 1,24 \pm 0,01$	moyen	$\gamma = 1/(d/2 - 1)$
$\eta = 0,04 \pm 0,02$		

Le cas  $n \rightarrow \infty$  montre que le champ moyen est exact pour  $d \geq 4$  comme le laissait prévoir le critère de Ginzburg, mais inexact pour  $d < 4$ . Le cas  $n = 1$  montre également que le champ moyen ne donne pas les bons indices critiques, mais aussi que ces **indices critiques dépendent de n**.

L'universalité prévue par le champ moyen, où le comportement ne dépend ni de  $n$  ni de  $d$  est trop forte.

En fait le comportement critique dépend de  $n$  et de  $d$  : ceci définit une classe d'universalité. Le comportement ne dépend pas du détail des interactions, de la géométrie du réseau etc ... (En réalité, cette affirmation est un peu trop schématique : la classe d'universalité peut ne pas dépendre que de  $n$  et de  $d$ , mais aussi de la symétrie et de la portée des interactions. Sur cette question, on pourra consulter les références générales données au début du volume.) Encore faut-il préciser les quantités qui sont universelles et celles qui ne le sont pas : la température critique, par exemple, dont la valeur précise est influencée par les moindres détails ne l'est pas. Les préfacteurs  $\chi_+$ ,  $\chi_-$  ne le sont pas non plus. Les quantités dont le comportement est universel sont :

- les exposants critiques
- les fonctions de corrélation
- les équations d'état.

Plus précisément, on définit une fonction de corrélation à deux spins  $G_2 = \langle S(x) S(0) \rangle = G_2(x, T, H, \text{réseau})$ . Cette fonction  $G_2$  est universelle quand on a effectué les changements d'échelle sur  $x$ ,  $T$  et  $H$  qui en font des variables sans dimension. De même, pour l'équation d'état  $f(T, H, M) = 0$  : à des changements d'échelle près  $f$  est la même pour tout système de  $n$  et  $d$  donnés. Soit l'équation d'état

$$f(t, H, M) = 0$$

Cette équation doit rester vérifiée si on fait le changement d'échelle

$$\begin{aligned}
 & t \rightarrow t' = \lambda t \\
 \text{c'est-à-dire également} & \quad H \rightarrow H' = \lambda^{\beta\delta} H \\
 & \quad M \rightarrow M' = \lambda^{\beta} M \\
 & \quad f(t', H', M') = 0
 \end{aligned}$$

Si on choisit  $\lambda$  tel que  $M' = 1$ , c'est-à-dire :

$$\lambda^{\beta} = \frac{1}{M}, \quad \text{on a } t' = \frac{t}{M^{1/\beta}}, \quad H' = \frac{H}{M^{\delta}}$$

L'équation d'état s'écrit

$$\frac{H}{M^{\delta}} = g\left(\frac{t}{M^{1/\beta}}\right)$$

La fonction  $g$  est universelle.

L'existence d'une telle loi au voisinage du point critique a été vérifiée avec une grande précision et il apparaît que la fonction  $g(x)$  présente des caractères d'universalité étendus, analogues à ceux des exposants critiques.

## II - LOIS D'ECHELLE - HYPOTHESE D'HOMOGENEITE

De plus on a observé expérimentalement des relations entre indices critiques, ce qu'on appelle les lois d'échelle :

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \alpha' & \gamma &= \nu (2 - \eta) \\
 \gamma &= \gamma' & \alpha + 2 & \beta + \gamma = 2 \\
 d\nu &= 2 - \alpha \\
 \delta &= \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta}
 \end{aligned}$$

Il existe donc 7 relations entre ces 9 exposants critiques.

On ne sait pas démontrer de façon générale ces relations. Ce qu'on sait faire, à partir des principes généraux (convexité de  $F$  ...), c'est démontrer certaines inégalités.

Par contre, si on fait l'hypothèse que la partie singulière de l'énergie libre  $G(t, H)$  et de la fonction de corrélation  $\Gamma(t, R)$  sont des fonctions homogènes de leurs variables, on peut démontrer que ces lois d'échelles sont automatiquement vérifiées, ainsi que la loi d'états correspondants pour l'équation d'état.



Une fonction de  $p$  variables  $f(x_1, x_2 \dots x_p)$  est dite homogène de degré  $n$ , par rapport à la variable  $x_1$  si  $f(\lambda x_1) = \lambda^n f(x_1)$ . Nous faisons d'abord une **hypothèse d'homogénéité de la partie singulière de l'énergie libre**

$$F(\lambda t, \lambda^b m) = \lambda^{2-a} F(t, m)$$

Cherchons d'abord à relier les valeurs des exposants  $a$  et  $b$  à des indices critiques usuels (de la chaleur spécifique, du paramètre d'ordre...). Pour cela, plaçons nous à  $m = 0$ , et prenons pour facteur d'échelle  $\lambda = t^{-1}$ . On obtient alors :

$$F(t, m) \sim t^{2-a}$$

ce qui montre qu'en fait  $a = \alpha$ , exposant critique de la chaleur spécifique.

Si maintenant on fixe la valeur du facteur d'échelle  $\lambda$  à  $m^{-1/b}$ , on obtient :

$$F(t, m) = F(t/m^{1/b}, 1) m^{(2-\alpha)/b}$$

Puisque  $m \sim t^\beta$ , où  $\beta$  est l'exposant critique du paramètre d'ordre, on doit avoir  $b=\beta$ . Si on fixe la valeur du facteur d'échelle  $\lambda$  à  $|t|^{-1}$ , où  $t = (T-T_C) / T_C$  est l'écart relatif à la température critique :

$$F(T, m) = |t|^{2-\alpha} F(\pm 1, \frac{m}{|t|^\beta})$$

Plaçons nous d'abord dans le cas  $t > 0$  (phase désordonnée) et  $h = 0$  (champ couplé au paramètre d'ordre nul).

Par dérivation, on obtient facilement des propriétés d'homogénéité pour les dérivées secondes de  $F(t, m)$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [F(x = \lambda t, y = \lambda^\beta m)] = \lambda^{-\alpha} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [F(t, m)] \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} [F(x = \lambda t, y = \lambda^\beta m)] = \lambda^{2-\alpha-2\beta} \frac{\partial^2}{\partial m^2} [F(t, m)] \end{array} \right.$$

Faisons d'abord  $m = 0$  et  $\lambda = t^{-1}$ .

On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \sim t^{-\alpha} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \sim t^{2-\alpha-2\beta} \end{array} \right.$$

ce qui montre que  $\alpha$  est bien l'exposant critique de la chaleur spécifique. De plus, puisque la susceptibilité  $\chi$  est donnée par :

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = - \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \right) \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)^2 \sim t^{-\gamma}$$

d'où,  $\frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \sim t^{+\gamma}$ , où  $\gamma$  est l'exposant critique de la susceptibilité,

la **loi d'échelle** suivante est vérifiée:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

De même, on obtient, pour  $t = 0$  :

$$F(0, \lambda^\beta m) = \lambda^{2-\alpha} F(0, m)$$

c'est-à-dire :

$$F(0, m) \sim m^{(2-\alpha)/\beta}.$$

En présence d'un champ  $h$  couplé au paramètre d'ordre, la valeur de  $m$  s'obtient par minimisation du potentiel thermodynamique  $F(0, m) - mh$ , c'est-à-dire :

$$\frac{\delta}{\delta m} [F(0, m) m^{(2-\alpha)/\beta} - m h] = 0$$

ce qui donne :

$$h \sim m^{(2-\alpha-\beta)/\beta}.$$

L'indice critique est défini par :  $h \sim m^\delta$ . Il doit donc vérifier la loi d'échelle :

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2.$$

Nous allons également faire l'hypothèse de propriétés d'homogénéité de la fonction de corrélation. Nous avons calculé la fonction de corrélation à deux spins dans le modèle gaussien. Cette approximation nous avait conduit à l'expression d'Ornstein - Zernike :

$$g_{0z}(t, R) = R^{2-d} e^{-R/\xi}$$

Cette valeur approchée possède la propriété d'homogénéité suivante :

Si on change  $t$  en  $\lambda^{-2} t$ , et  $R$  en  $\lambda R$ , nous obtenons la transformation suivante :

$$\begin{aligned} t \rightarrow \lambda^{-2} t &\Rightarrow \xi \rightarrow \lambda \xi \\ R \rightarrow \lambda R &\Rightarrow R/\xi \rightarrow R/\xi \end{aligned}$$

Le rapport  $R/\xi$  reste invariant. Dans l'approximation gaussienne, la fonction de corrélation présente la propriété d'homogénéité suivante :

$$g(\lambda^{-2}t, \lambda R) = \lambda^{2-d} g(t, R)$$

Nous généralisons ce résultat du modèle gaussien en admettant qu'au voisinage de  $T_C$ , la forme asymptotique pour  $R \rightarrow \infty$  est une fonction homogène généralisée telle que

$$g(\lambda^{-\frac{1}{x}} t, \lambda R) \equiv \lambda^{2-d-y} g(t, R)$$

La forme d'Ornstein - Zernike correspond aux valeurs de champ moyen des exposants critiques

$$x = 1/2 \quad \text{et} \quad y = 0$$

Considérons, par exemple :  $t = 0$  et  $\lambda = R^{-1}$

$$g(0, R) = g(0, 1) R^{2-d-y} \sim \frac{1}{R^{d-2+y}}$$

Ceci montre que  $y = \eta$ , où  $\eta$  est l'exposant critique habituel de la fonction de corrélation.

Considérons maintenant :  $\lambda = t^x$ .

On obtient :

$$g\left(1, \frac{R}{t^{-x}}\right) = t^{x(2-d-\eta)} g(t, R)$$

Ce comportement de la fonction de corrélation implique que  $\xi \sim t^{-x}$ , où  $\xi$  est la longueur de corrélation. Ceci montre que  $x = \nu$ , où  $\nu$  est l'exposant critique habituel de la longueur de corrélation.

Introduisons maintenant la variable champ magnétique  $h$ . Nous généralisons la propriété d'homogénéité de la fonction de corrélation de la façon suivante :

$$g\left(\lambda^{-\frac{1}{\nu}} t, \lambda^{-\frac{1}{\nu_0}} h, \lambda R\right) \equiv \lambda^{2-d-\eta} g(t, h, R)$$

Si on fait  $t=0$  et  $\lambda = [h]^{-\nu_0}$ , dans l'identité précédente, on obtient :

$$g(0, h, R) = [h]^{-\nu_0(d-2-\eta)} g(0, 1, R / [h]^{-\nu_0})$$

d'où on tire  $\xi \sim [h]^{-\nu_0}$ .

Ces deux derniers résultats nous montrent que ce n'est que par l'intermédiaire de la longueur de corrélation  $\xi$  que les fonctions  $g(t,0,R)$  et  $g(0,h,R)$  dépendent respectivement de  $t$  et de  $h$ . En tant que fonction de  $\xi$  et de  $R$ , la fonction de corrélation est une fonction homogène. Elle satisfait à l'identité

$$g(\lambda \xi, \lambda R) \equiv \lambda^{2-d-\eta} g(\xi, R)$$

qui implique :

$$g(\xi, R) = R^{2-d-\eta} g(1, R/\xi)$$

Si on fait  $h = 0$  et  $\lambda = (-t)^\nu$  dans  $g(\lambda^{1/\nu} t, \lambda^{-1/\nu} h, \lambda R) \equiv \lambda^{2-d-\eta} g(t, h, R)$

on démontre facilement que  $\xi \sim (-t)^{-\nu}$

c'est-à-dire:  $\nu = \nu'$

Nous ne donnerons pas ici les démonstrations détaillées de toutes les lois d'échelle qu'on peut déduire des propriétés d'homogénéité de l'énergie libre et de la fonction de corrélation. Les lois suivantes se démontrent très simplement de manière similaire :

$$(2 - \eta) \nu = \gamma \quad \nu (d - 2 + \eta) = 2\beta \quad d \nu = 2 - \alpha$$

$$\delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta} \quad \gamma = \frac{2}{d - 2 + \eta}$$

Les lois d'échelle permettent de calculer tous les exposants critiques que nous avons définis dès qu'on en connaît trois. Les exposants que l'on sait calculer exactement, comme ceux du modèle d'Ising bidimensionnel et ceux du modèle sphérique satisfont aux lois d'échelle. Les exposants obtenus par les développements en série sont en général en bon accord avec les valeurs calculées à partir des lois d'échelle. Les exposants du modèle de Landau satisfont aux lois d'échelle, à l'exception de celles où figure la dimensionnalité d'espace. Ceci n'est pas surprenant, car l'énergie libre de Landau satisfait les propriétés d'homogénéité qui sont à la base des lois d'échelle. Cependant nous savons que la théorie de Landau n'est plus cohérente pour  $d < 4$  puisqu'elle revient à négliger les contributions des fluctuations qui deviennent divergentes quand  $T \rightarrow T_c$ .

Néanmoins, nous connaissons, grâce à la théorie de Landau, les exposants exacts pour  $d = 4$ . Nous pouvons donc les calculer pour  $d < 4$  par une série de perturbation en puissances de  $\varepsilon = 4 - d$ . La méthode repose sur deux hypothèses :

1 - L'universalité : il nous suffit; pour calculer ce développement en puissances de  $\varepsilon$  de choisir le modèle le plus simple pour représenter une classe d'universalité donnée, sans s'embarrasser de tous les détails d'un système donné qui compliqueraient les calculs.

2 - l'homogénéité : il nous suffit, grâce aux lois d'échelle de calculer trois indices critiques pour les déterminer tous.

Les bases physiques sont les suivantes : Au voisinage d'un point critique, les propriétés d'homogénéité des diverses grandeurs physiques sont étroitement reliées à des propriétés **d'invariance dans une certaine transformation d'échelle**. En effet l'identité d'homogénéité :

$$F(\lambda t, \lambda^\beta m) = \lambda^{2-\alpha} F(t, m)$$

peut s'interpréter comme une propriété d'invariance de l'énergie libre dans la transformation d'échelle suivante :

$$t' = \lambda t$$

$$m' = \lambda^\beta m \quad \text{soit} \quad F(t, m) \equiv F'(t', m')$$

$$F' = \lambda^{\alpha-2} F$$

La partie singulière de l'énergie libre est **le point fixe** de cette transformation. La raison physique est que les singularités du comportement critique sont tout entières associées à la divergence de la longueur de corrélation. On fait l'hypothèse que, près du point critique, la seule échelle de longueur pertinente est la longueur de corrélation  $\xi$ . Il existe bien sûr d'autres échelles de longueur dans le problème détaillé, telles que les distances interatomiques, mais elles ne sont pas pertinentes pour la détermination des propriétés critiques.

La transformation d'échelle indiquée ci-dessus est définie par le facteur d'échelle de l'écart à la température critique  $t' = \lambda t$ . Il lui correspond évidemment un facteur d'échelle pour la longueur de corrélation  $\xi' = \lambda^\nu \xi$ . Cette transformation établit donc une correspondance entre un problème de longueur de corrélation donnée et un problème de longueur de corrélation plus petite. Le cas où la longueur de corrélation est strictement infinie au départ, c'est-à-dire le cas d'un point critique, et en

conséquence, le reste au cours de la réduction correspond au cas du point fixe.

L'hypothèse d'homogénéité permet de dériver les relations entre exposants critiques et s'avère un outil indispensable pour la compréhension des phénomènes critiques. Toutefois, elle ne permet pas de donner la valeur numérique de chaque exposant. Pour cela, il faut faire appel à une méthode plus puissante, la méthode du groupe de renormalisation.

### III - INTRODUCTION AU GROUPE DE RENORMALISATION

Dans un système physique à l'approche d'une transition de phase, le nombre de degrés de liberté interagissant effectivement entre eux est fourni par le nombre de degrés de liberté contenus dans un volume dont le rayon est de l'ordre de la longueur de corrélation. Les méthodes d'approximation les plus courantes, négligeant les corrélations entre un grand nombre de particules, sont valables lorsque la longueur de corrélation est petite. En pratique, on sait traiter de façon simple les corrélations à deux particules. Le problème à trois particules est déjà beaucoup plus difficile. Ce type de méthodes est voué à l'échec quand la longueur de corrélation est grande.

D'où l'idée de réduction du nombre de degrés de liberté : on cherche à établir une correspondance entre un problème de longueur de corrélation donnée et un problème de longueur de corrélation plus petite. Le groupe de renormalisation établit ainsi des correspondances entre systèmes de longueurs de corrélation différentes. Si la chaîne de correspondance aboutit à un système soluble, par quelque méthode, on peut obtenir, en remontant la chaîne, la solution du système de départ. Dans le cas des transitions de phase, la solution du comportement critique est obtenue en étudiant les petites déviations autour du cas particulier du point critique, où la longueur de corrélation reste infinie dans les opérations de réduction.

Lorsqu'on parle de réduire la longueur de corrélation, le langage fait penser à une opération de symétrie : la dilatation (dilatation de l'unité de longueur, contraction de la longueur de corrélation). On peut dire qu'au point critique un système est invariant par dilatation et qu'au voisinage du point critique, la symétrie de dilatation est brisée, d'autant plus qu'on s'écarte davantage du point critique.

Si on connaît l'expression de l'énergie libre  $F$ , ce qui, en général, n'est

évidemment pas le cas, on peut trouver le point fixe de la transformation :

$$t' = \lambda t$$

$$m' = \lambda \beta m$$

$$F' = \lambda^{\alpha-2} F$$

et en déduire les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de la transformation, c'est-à-dire les exposants critiques de la chaleur spécifique et du paramètre d'ordre. Prenons par exemple l'énergie libre d'une assemblée de spins 1/2 localisés aux noeuds d'un réseau de Bravais dans l'approximation de Bragg - Williams (voir page 119).

En gardant les mêmes notations :

$$\Delta F = -\frac{1}{2} J z m^2 + \frac{1}{2} k_B T [(1+m) \text{Ln}(1+m) + (1-m) \text{Ln}(1-m)]$$

où  $\Delta F(T, m) = F(T, m) - F(T, 0)$

Au voisinage de  $T = T_c = J z / 4k_B$  et de  $m = 0$ , on peut écrire :

$$\Delta F = 2 k_B (T - T_c) m^2 + \frac{4}{3} k_B T_c m^4 + \dots$$

Lorsqu'on effectue la transformation

$$t' = \lambda t \quad m' = \lambda \beta m \quad \Delta F' = \lambda^{\alpha-2} \Delta F, \quad \text{où } t = T - T_c$$

On obtient :

$$\Delta F'(t', m') = 2 k_B \lambda^{\alpha+2\beta-1} t m^2 + \frac{4}{3} k_B T_c \lambda^{\alpha+4\beta-2} m^4 + \dots$$

La condition pour qu'on tende vers un point fixe quand  $m \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow 0$  s'écrit donc

$$\alpha + 2\beta = 1$$

$$\alpha + 4\beta = 2$$

ce qui entraîne

$$\alpha = 0 \quad \beta = 1/2.$$

On retrouve les exposants du modèle de Landau et ce résultat ne dépend que des propriétés d'analyticité de l'énergie libre au voisinage du point de transition. Lorsque l'énergie libre est inconnue, la méthode est inapplicable, mais l'idée de base du calcul précédent va nous permettre de définir le groupe de renormalisation.

On peut présenter la méthode du groupe de renormalisation de la façon suivante : Considérons à  $d$  dimensions, un système cubique de côté  $L$ , de volume  $L^d$ , représenté par un hamiltonien de Landau-Ginzburg. Un système de taille  $L_s$  (avec  $s > 1$ ) contient  $s^d$  fois autant de particules que le système de taille  $L$  et par conséquent  $s^d$  fois autant de degrés de liberté. Par exemple, le nombre de composantes de Fourier est  $(L/a)^d$  à  $d$ -dimensions ( $a$  est la longueur de la maille) , car il est déterminé, à partir des conditions aux limites périodiques par :

$$k_i = (2\pi/L) n_i \quad n_i = 1, 2 \dots n_0 = L/a \\ i = 1, 2 \dots d$$

La condition  $n_i \leq n_0 = L/a$  est équivalente à la condition  $|k| < \Lambda$ . Dans un système de taille  $L_s$ , la limite supérieure pour  $n$  est  $L_s/a$ . Si nous imposons une restriction sur  $k$  (ou sur  $n$ )

$$|k| < \frac{\Lambda}{s} \quad \left( \text{ou } n \leq \frac{n_0}{s} \right)$$

au lieu de :

$$|k| < \Lambda \quad (\text{ou } n \leq n_0)$$

nous retrouvons à nouveau le même nombre de composantes que dans le système de taille  $L$ . La procédure mathématique pour arriver à ce résultat est d'intégrer sur les composantes de Fourier  $m_k$  du paramètre d'ordre dans la tranche  $\Lambda/s < k < \Lambda$ . Le nouvel hamiltonien  $H_{L_s}$  du système de taille  $L_s$  est défini par :



$$\exp - H_{L_s} / k_B T = \int \dots \int \exp - H_L / k_B T \prod_{\frac{\Lambda}{s} < k < \Lambda} d m_k$$

où  $H_{L_s}$  est une fonction des  $m_k$  avec ( $k < \Lambda/s$ ).

Cette opération dans l'espace des  $k$  est équivalente à l'opération dans l'espace réel schématisée dans la figure ci-dessous : la figure a) représente le système de taille  $L$  et la figure b) celui de taille  $L_s$ . Ici  $s = 3$ . Si on oublie le réseau de lignes pointillées, le nombre de degrés de liberté est inchangé. Supposons qu'en a), chaque maille élémentaire contienne 1 spin. Dans la figure b), on remplace  $s^d$  spins dans une maille de longueur  $s a$  par leur moyenne définie par

$$\sigma_i = \frac{1}{s^d} \sum_{\text{maille}} \sigma_{mi}$$

où les  $\sigma_{mi}$  sont les spins appartenant à la  $i$ ème maille. On pose

$$\exp - (H_{L_s} / k_B T) = \sum_{\{\sigma_m\}} \dots \sum \exp(-H_L / k_B T) \delta(\sigma_i - \frac{1}{s^d} \sum \sigma_{mi})$$

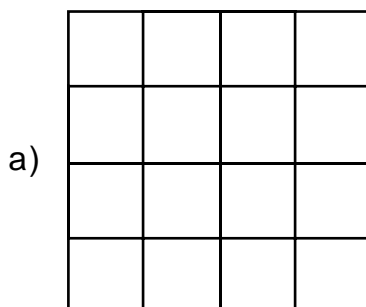
On peut écrire cette transformation de façon formelle :

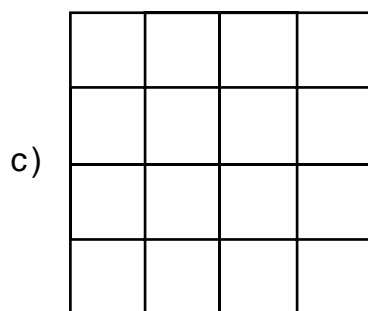
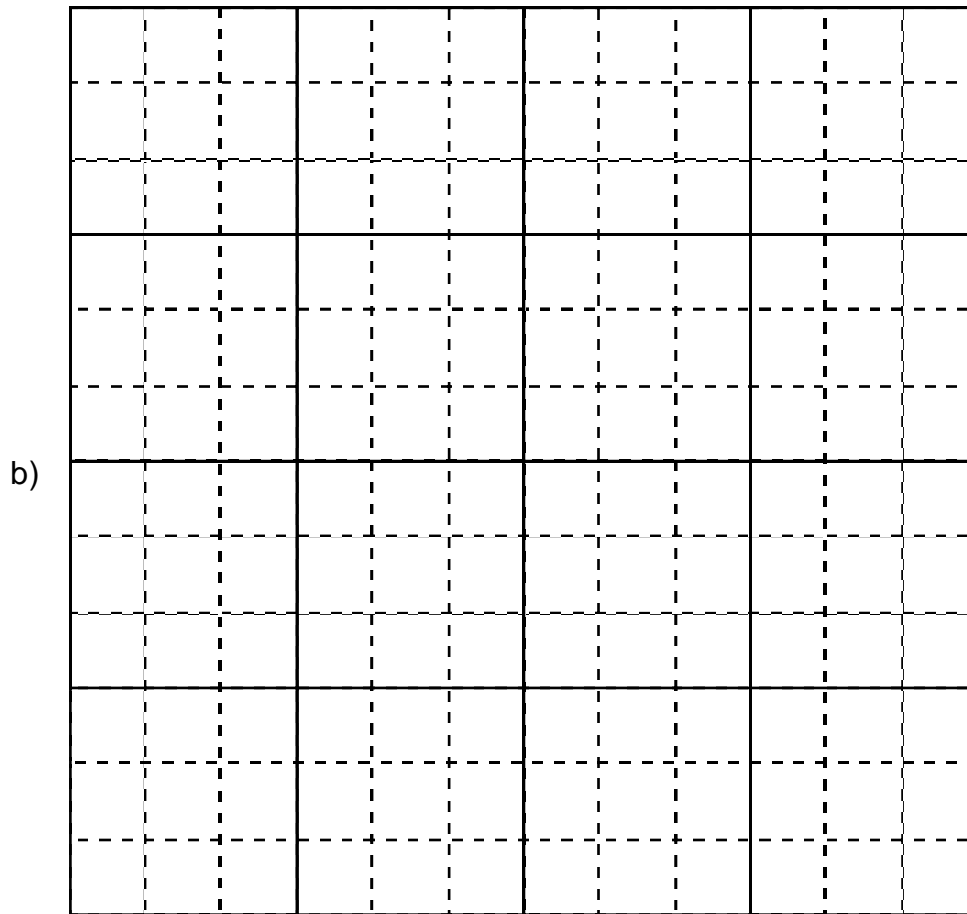
$$H_{L_s} = K_s H_L$$

C'est ce qu'on appelle **la transformation de Kadanoff**. Dans cette transformation, la longueur de la maille est multipliée par  $s$ . Ensuite, on réduit cette longueur pour revenir à la taille initiale. C'est la transformation b)  $\rightarrow$  c) schématisée ci-dessus. Il faut opérer une transformation sur les longueurs :

$$l' = l/s \quad \text{ou bien} \quad l \rightarrow s l'$$

Mais aussi, dans le même temps, il faut opérer une transformation sur la densité spin :  $\sigma' = \lambda_s \sigma$  où on peut écrire  $\lambda_s$  sous la forme  $s^m$ . C'est





l'ensemble de la **transformation de Kadanoff** et de la **transformation d'échelle sur les longueurs** (contraction) **et sur les spins** qui constitue le groupe de renormalisation. Nous verrons plus loin, sur un exemple précis que cette transformation sur les spins est absolument nécessaire et qu'elle doit faire partie de la transformation de renormalisation.

L'hamiltonien résultant  $H_S$  peut s'écrire :

$$H_S = R_S H$$

La transformation  $R_S$  est généralement non linéaire mais présente la propriété :

$$R_{SS'} = R_S R_{S'}$$

$R_S$  forme un semi-groupe ( $R_S$  ne forme pas un groupe car une transformation de renormalisation n'est pas inversible : l'intégration sur les degrés de liberté est irréversible. En l'absence de l'existence d'éléments inverses, il n'y a pas de structure de groupe).

En général l'hamiltonien transformé n'a pas la même forme fonctionnelle que l'hamiltonien de départ.

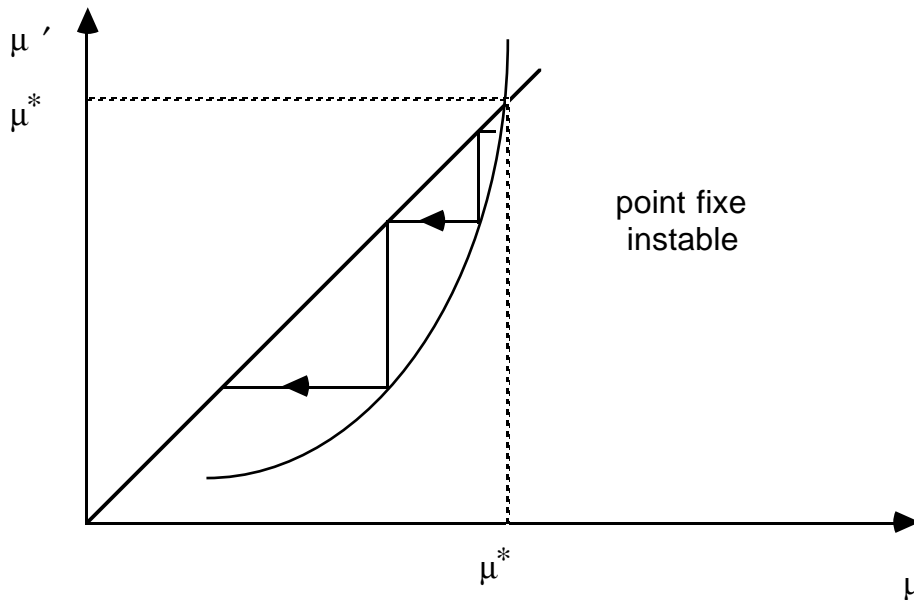
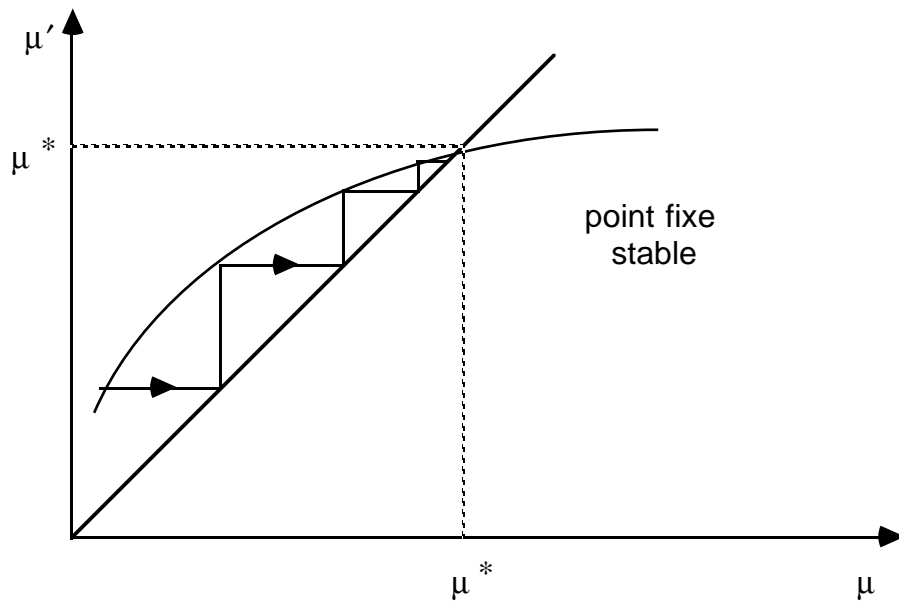
La relation de semi-groupe implique que répéter la transformation un grand nombre de fois revient à prendre la limite  $s \rightarrow \infty$ . Supposons qu'il existe  $H^*$  tel que :

$$\lim_{S \rightarrow \infty} R_S H = H^*$$

$H^*$  est donc un hamiltonien invariant. Au point critique, on peut supposer qu'un tel hamiltonien invariant existe. C'est la façon dont on s'approche de  $H^*$  qui révélera toutes les propriétés universelles inhérentes à l'existence du point critique. Considérons, pour fixer les idées, un hamiltonien de Landau-Ginzburg décrit par 3 paramètres  $a, b$  et  $c$ , dénotés par un vecteur  $\mu$ , qu'on appellera  $\mu^*$  dans l'hamiltonien invariant  $H^*$ .  $\mu$  est transformé en  $\mu'$  par  $R_S$  et  $\mu^*$  est un point fixe de la transformation. Considérons pour simplifier le cas où  $\mu$  est un scalaire. La relation entre  $\mu'$  et  $\mu$  est représentée par la figure ci-dessous. Supposons que  $\mu$  soit proche de  $\mu^*$  et posons  $\mu - \mu^* = \delta\mu$ . On linéarise l'équation de renormalisation :

$$\delta \mu' = R_s^L \delta \mu$$

où  $R_s^L$  est une matrice 3 x 3 dans le cas de l'hamiltonien de Landau-Ginzburg à 3 paramètres. Supposons que cet opérateur linéaire possède des valeurs propres



$\lambda_j(s)$  auxquelles sont associées des vecteurs propres  $e_j$  et que ceux-ci constituent une base. La relation

$$R_{s_1}^L R_{s_2}^L (e_j) = R_{s_1 s_2}^L (e_j)$$

implique :

$$\lambda_j(s_1) \lambda_j(s_2) = \lambda_j(s_1 s_2)$$

ce qui implique que  $\lambda_j(s)$  soit de la forme

$$\lambda_j(s) = s^{\nu_j}$$

Les indices  $j$  sont choisis de façon à ordonner les valeurs propres par valeurs décroissantes

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots$$

$s$  étant plus grand que 1, on en déduit :

$$y_1 \geq y_2 \geq \dots$$

Au voisinage de  $\mu^*$  la renormalisation du vecteur propre  $e_j$  se réduit à une multiplication par  $s^{y_j}$ . Les vecteurs propres sont appelés **des champs d'échelle**.

Si on écrit

$$\delta\mu = \sum_j x_j e_j$$

on a

$$\delta\mu' = \sum_j s^{y_j} x_j e_j$$

Cette formule permet, suivant les valeurs de l'exposant  $y_j$  de classer les champs  $e_j$  et les variables conjuguées  $x_j$ .

Si l'exposant  $y_j$  est positif, le champ  $e_j$  et la variable  $x_j$  sont dits **pertinents**.

Si l'exposant  $y_j$  est négatif, le champ  $e_j$  et la variable  $x_j$  sont dits **non-pertinents**.

Si l'exposant  $y_j$  est nul, le champ  $e_j$  et la variable  $x_j$  sont dits **marginiaux**.

Pour comprendre le sens de cette classification, supposons que l'exposant  $y_1$  soit positif et que tous les autres exposants soient négatifs. Lorsque  $s$  tend vers l'infini, on constate que  $\delta\mu'$  tend vers zéro si  $e_1 = 0$ , tandis que si  $e_1 \neq 0$ , il n'en est plus de même. Lorsqu'un champ pertinent n'est pas nul,  $\mu$  ne tend pas vers le point fixe  $\mu^*$  et on ne peut pas observer les phénomènes critiques associés à ce point. Pour pouvoir observer ces phénomènes critiques, il faut donc satisfaire certaines conditions, dites **conditions de criticalité**, qui se traduisent par l'annulation des champs pertinents.

Le nombre de champs pertinents est en général petit. Pour une transition du deuxième ordre ordinaire, les conditions de criticalité sont l'annulation du **champ h, conjugué du paramètre d'ordre**, et de l'écart de température  $t$ .

Les exposants  $y_j$  qui permettent de classer les champs et les variables conjuguées sont reliés aux exposants critiques.

Au voisinage du point fixe  $\mu^*$ , l'hamiltonien effectif  $H$  étant déterminé par les champs  $e_j$ , la partie singulière du potentiel thermodynamique par unité de volume est une fonction  $F(e_1, e_2, \dots)$  de ces champs. Lorsqu'on effectue une transformation du groupe de renormalisation, la première opération de la transformation laisse la fonction de partition inchangée puisqu'il s'agit simplement d'une trace partielle (alors que la fonction de partition est la trace totale). Cette

première opération laisse donc l'énergie libre  $F$  inchangée. Dans la seconde partie de la transformation, c'est à dire la contraction des longueurs,  $F$ , qui est une densité d'énergie libre, se transforme comme l'inverse d'un volume :

$$F'(e_1', e_2', \dots)' = s^d F(e_1, e_2, \dots)$$

où les fonctions  $F$  et  $F'$  sont en fait identiques.

On a donc

$$F(e_1, e_2, \dots) = s^{-d} F(s^{y_1} e_1, s^{y_2} e_2, \dots)$$

Si le champ  $e_1$  représente l'écart de température  $t$ , en choisissant  $s$  tel que :

$$s^{y_1} t = 1, \text{ il vient}$$

$$F(t, e_j) = t^{d/y_1} F(1, t^{-y_j/y_1} e_j)$$

$$= t^{2-\alpha} F(1, t^{-\Delta_j} e_j)$$

d'où :  $2 - \alpha = d/y_1$

$$\Delta_j = y_j/y_1$$

La formule de transformation de la longueur de corrélation étant :

$$\xi' = \xi/s$$

On peut écrire de la même façon :

$$\xi(t) = s \xi(s^{y_1} t)$$

Cette loi implique :

$$\xi \approx t^{-1/y_1}$$

c'est-à-dire :  $y_1 = 1/\nu$ .

En combinant ce résultat avec celui déjà obtenu pour l'exposant  $\alpha$ , on retrouve la loi d'échelle :

$$d\nu = 2 - \alpha .$$

On voit donc comment la méthode du groupe de renormalisation permet, par le calcul des exposants  $y_j$ , le calcul des exposants critiques.

On peut voir aisément que la loi de transformation des spins est reliée à l'exposant  $\eta$  de la fonction de corrélation. En effet, si on applique la renormalisation

des spins :

$$\sigma' = \lambda(s) \sigma$$

au comportement à grande distance de la fonction de corrélation de l'aimantation :

$$\text{Pour } r \gg sa, \quad G(r/s, \mu') \cong \lambda^2(s) G(r, \mu)$$

La relation de semi-groupe impose pour  $\lambda$  la forme fonctionnelle :

$$\lambda(s) = s^{d_\varphi}$$

Au point fixe :

$$G\left(\frac{r}{s}, \mu^*\right) = s^{2d_\varphi} G(r, \mu^*)$$

On choisit pour facteur d'échelle  $s = r/b$ , où  $b$  est une longueur grande devant le paramètre de réseau :

$$G(r, \mu^*) = \left(\frac{b}{r}\right)^{2d_\varphi} G(b, \mu^*)$$

de sorte que :

$$2d_\varphi = d - 2 + \eta$$

#### IV - EXEMPLE DU MODÈLE GAUSSIEN

Pour illustrer la méthode du groupe de renormalisation, considérons le cas très simple du **modèle gaussien**. Ce modèle est même tellement simple qu'il est directement soluble sans approximation. L'intérêt de la méthode du groupe de renormalisation, sera donc, ici, seulement de nature pédagogique, pour illustrer de façon simple comment la procédure de renormalisation permet de calculer les exposants critiques. En fait, ce modèle est même trop simple, ce qui conduit à des propriétés spécifiques de la renormalisation qui ne sont pas du tout générales, mais très particulières de ce modèle précis.

Dans ce modèle et dans un espace de dimension  $d$ , l'hamiltonien effectif est donné par :

$$\beta H = \int_{\Omega} d^d \mathbf{R} \left[ \frac{1}{2} r_0 \|\mathbf{S}(\mathbf{R})\|^2 + \frac{1}{2} c \|\mathbf{grad} \mathbf{S}(\mathbf{R})\|^2 \right]$$

On définit la transformée de Fourier  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$  du spin  $\mathbf{S}(\mathbf{x})$

$$\mathbf{S}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \frac{d^d x}{L^{\frac{d}{2}}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{S}(\mathbf{x})$$

La fonctionnelle de l'énergie libre s'écrit en fonction de ces transformées de Fourier :

$$\beta H = \sum_{\mathbf{k} < \Lambda} \frac{1}{2} (r_0 + c k^2) \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{-\mathbf{k}} + \text{constante}$$

et la fonction de partition :

$$Z = \int \prod_{\mathbf{k} < \Lambda} d\mathbf{S}(\mathbf{k}) \exp - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < \Lambda} (r_0 + c k^2) \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{-\mathbf{k}}$$

La transformation du groupe de renormalisation comporte trois étapes :

1) La première est une intégration sur les composantes de Fourier de vecteurs d'onde tels  $\mathbf{k}$  que  $\Lambda/s \leq k \leq \Lambda$ . Cette intégration partielle n'offre aucune difficulté car  $\exp - \beta H'$  s'écrit sous la forme d'un produit d'intégrales.

2) une dilatation des longueurs :

$$x' = x/s \quad k' = s k$$

3) une renormalisation des spins :

$$\mathbf{S}'(\mathbf{x}) = s^{d_{\phi}} \mathbf{S}(\mathbf{x})$$

ce qui d'après la définition de la transformation de Fourier :

$$\mathbf{S}'(\mathbf{k}') = \int_{\Omega} \frac{d^d x'}{L'^{\frac{d}{2}}} e^{i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} \mathbf{S}'(\mathbf{x}') = s^{-\frac{d}{2}} \int_{\Omega} \frac{d^d x}{L^{\frac{d}{2}}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} s^{d_{\phi}} \mathbf{S}(\mathbf{x})$$

conduit à :

$$\mathbf{S}'(\mathbf{k}') = s^{d_{\phi} - \frac{d}{2}} \mathbf{S}(\mathbf{k})$$

L'hamiltonien renormalisé  $H'$  vérifie donc :

$$\exp - \beta H'(s') = \int \prod_{\frac{\Lambda}{s} \leq k < \Lambda} d\mathbf{S}(\mathbf{k}) \exp - \beta H(s)$$



$$\beta H' = \sum_{k < \frac{\Lambda}{s}} \frac{1}{2} (r_0 + c k^2) \mathbf{S}_k \mathbf{S}_{-k} = \sum_{k' < \Lambda} \frac{1}{2} s^{d-2d_\varphi} (r_0 + c s^{-2} k'^2) \mathbf{S}'(k') \mathbf{S}'(-k')$$

On voit donc que **l'hamiltonien renormalisé a la même forme que l'hamiltonien initial** . :

$$\beta H' = \sum_{k' < \Lambda} \frac{1}{2} (r'_0 + c' s^{-2} k'^2) \mathbf{S}'(k') \mathbf{S}'(-k')$$

avec :

$$\begin{cases} r'_0 = s^{d-2d_\varphi} r_0 \\ c' = s^{d-2d_\varphi-2} c \end{cases}$$

Cette propriété, qui simplifie considérablement la procédure de renormalisation, est très particulière de ce modèle. En général, l'hamiltonien transformé n'a pas la même forme que l'hamiltonien initial.

Cette transformation présente **deux points fixes possibles** :

1°) **le point fixe "trivial"** :

$r_0$  quelconque avec  $d - 2d_\varphi = 0$ , mais  $c = 0$ . Ce cas correspond à une longueur de corrélation nulle. Il n'est donc pas physiquement intéressant pour les propriétés critiques. En fait, dans ce cas,  $c$  est un champ d'échelle non pertinent et le point fixe correspond à un ensemble de sites découplés. Ce cas correspond à la limite d'une température tendant vers l'infini.

2°) **le point fixe "gaussien"** :

$r_0 = 0$ , avec  $c$  quelconque et la condition  $d - 2 - 2d_\varphi = 0$ . Ce cas correspond au contraire à une longueur de corrélation infinie et représente donc le point fixe intéressant du point de vue des phénomènes critiques. Le point critique correspond à la température qui annule  $r_0$ . On peut alors linéariser la dépendance en température de  $r_0$  :

$$r_0 = r_1 (T - T_0), \quad T_0 \text{ étant la température critique.}$$

Étant donné la relation donnée ci-dessus reliant  $d_\varphi$  et l'exposant critique  $\eta$ , la condition de point fixe correspond ici à :

$$\eta = 0$$

La relation de transformation de  $r_0$  se réduit alors à :

$$r'_0 = s^2 r_0$$

Avec les notations de ce chapitre (page 161), ceci correspond à un exposant  $y_1$  du champ d'échelle  $r_0$ , proportionnel à  $t$ , qui apparaît donc comme un champ d'échelle pertinent :

$$y_1 = 2, \text{ c'est-à-dire à } \nu = 1/y_1 = 1/2.$$

Les résultats  $\nu = 1/2$  et  $\eta = 0$  avaient déjà été obtenus au chapitre IV, par un calcul direct de la fonction de corrélation, puisque ce modèle simple est directement soluble, sans qu'il soit bien sûr nécessaire d'utiliser le groupe de renormalisation.

Cependant, la phase basse température ( $r_0 < 0$ ) n'est pas définie pour le modèle gaussien. Lorsque  $r_0 < 0$ , certaines intégrales gaussiennes sur  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$  ne sont pas convergentes. En effet, il est physiquement évident que le modèle gaussien devient instable pour  $r_0 < 0$ . Si on voulait alors rétablir une phase physiquement stable, il faudrait inclure un terme en  $\mathbf{S}^4$  positif, qui est précisément négligé dans le modèle gaussien.

Il est instructif de rajouter un terme en  $k^4$  dans l'hamiltonien :

$$\beta H = \sum_{\mathbf{k} < \Lambda} \frac{1}{2} (r_0 + c k^2 + \frac{w_0}{2} k^4) \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \mathbf{S}_{-\mathbf{k}}$$

Dans la transformation du groupe de renormalisation, le champ d'échelle  $w_0$  se transforme, au voisinage du point fixe gaussien, en :

$$w'_0 = s^{-2} w_0$$

$w_0$  est donc un champ d'échelle non pertinent. Le résultat est intéressant, car il explique la restauration de l'invariance par rotation au point critique. En effet, en développant l'hamiltonien du modèle correspondant sur réseau, on voit apparaître un terme violant l'invariance par rotation :

$$-\frac{1}{12} \sum_{i=1}^d k_i^4$$

Ce terme n'étant pas pertinent, n'affecte pas les propriétés à longue distance des fonctions de corrélations, qui sont donc invariantes par rotation.

## V - AU-DELA DU MODELE GAUSSIEN

On remarque aussi que le paramètre  $c$  ne joue aucun rôle : on peut le fixer à sa valeur  $c = 1$ . On peut même aller plus loin en exigeant que, dans le cas de

l'hamiltonien général discuté ci-dessous, **le coefficient du terme en (gradientS)<sup>2</sup> reste toujours fixé à 1/2 dans toutes les itérations des transformations du groupe de renormalisation.**

Cette condition est certainement compatible avec l'existence d'un point fixe: un des paramètres de l'hamiltonien reste fixé et égal à 1/2. Dans le cadre des théories perturbatives, elle conduit effectivement à un point fixe. D'autres choix pourraient conduire à d'autres points fixes, mais on ne sait rien à l'heure actuelle, ni de leur existence éventuelle, ni de leur utilité possible en physique.

Les résultats du modèle gaussien sont en réalité d'origine purement dimensionnelle. En effet, exiger  $\eta = 0$  (ou  $d_\varphi = d/2 - 1$ ) est équivalent à demander que le coefficient du terme en  $(\nabla\varphi)^2$  reste inchangé et égal à 1/2 dans une transformation du groupe de renormalisation. Pour que ceci soit réalisé, il faut que le changement d'échelle de longueur soit compensé par le changement de normalisation du champ:

$$\int d^d x' (\nabla' \varphi')^2 = \int d^d x s^{-d+2+2d_\varphi} (\nabla \varphi)^2 = \int d^d x (\nabla \varphi)^2$$

Ceci revient à dire que si l'on attribue la dimension -1 à une longueur ( $\mathbf{x}' = s^{-1} \mathbf{x}$ ), on doit attribuer une dimension  $d_\varphi = d/2 - 1$  au champ  $\varphi$ . Mais l'invariance de H peut être retrouvée par simple analyse dimensionnelle : en effet H ayant dimension zéro, est indépendant de l'unité de longueur. Si l'on veut que H ait dimension zéro, il est nécessaire d'attribuer au champ une dimension  $d/2 - 1$

La dimension  $d_\varphi^0 = d/2 - 1$  est appelée **dimension normale (ou canonique) du champ**: c'est celle que l'on obtient par analyse dimensionnelle.

En général, pour un hamiltonien non gaussien,  $d_\varphi$  ne sera pas égal à  $d_\varphi^0$  (de façon équivalente  $\eta$  sera différent de 0);  $d_\varphi$  est alors appelée **dimension anormale du champ**. Cette dimension anormale a une origine dynamique et elle dépend du point fixe considéré.

L'invariance d'échelle naïve correspond à un comportement déterminé uniquement par l'analyse dimensionnelle: par exemple  $G(\mathbf{k})$  ayant dimension  $-2$  doit être proportionnel à  $k^{-2}$ ; c'est effectivement le résultat du modèle gaussien lorsque  $T = T_C (= T_0)$ .

Il sera intéressant pour la suite de déterminer les dimensions normales des

constantes de couplage  $r_0, u_0, u_6, v_0$ , etc. , (notées  $[r_0], [u_0]$ , etc. ) qui apparaissent dans l'hamiltonien :

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} c (\nabla \varphi)^2 + \frac{1}{2} r_0 \varphi^2 + \frac{1}{4!} u_0 \varphi^4 + \frac{1}{6!} u_6 \varphi^6 + \frac{1}{4!} v_0 \varphi^2 (\nabla \varphi)^2 + \dots \right\}$$

Ces dimensions normales sont obtenues très simplement en remarquant que  $[H]=0$  et  $[\varphi] = d\varphi^0 = d/2 - 1$  . On trouve:

$$[r_0] = 2 \quad [u_0] = 4 - d$$

$$[u_6] = 6 - 2d \quad [v_0] = 2 - d.$$

### Point fixe gaussien

Examinons maintenant le hamiltonien général  $H$  (ci-dessus. Ce hamiltonien comprend des termes en  $\varphi^2, \varphi^4$  etc. qui se réfèrent à un seul site. Ces termes sont simples dans l'espace des  $x$ . Inversement le terme en  $(\nabla \varphi)^2$  couple des sites différents : ce terme au contraire est simple dans l'espace de Fourier : il est diagonalisé par une transformation de Fourier. Dans le cas du hamiltonien gaussien, les modes normaux sont découplés.

Au contraire le terme en  $\varphi^4$  est compliqué dans l'espace de Fourier, car il couple les modes normaux entre eux. Il n'est pas possible de trouver un espace où tous les termes sont simples, et c'est pourquoi on doit avoir recours à des méthodes approchées pour traiter le hamiltonien de Ginzburg-Landau. Nous nous limiterons dans un premier temps au hamiltonien suivant :

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} c (\nabla \varphi)^2 + \frac{1}{2} r_0 (\varphi)^2 + \frac{1}{4!} u_0 \varphi^4 \right\}$$

La méthode standard est le **développement perturbatif en puissances de  $u_0$** . Le hamiltonien  $H$  est décomposé en un terme gaussien  $H_0$  et un terme "d'interaction"  $V$ :

$$H = H_0 + V \quad \text{où} \quad V = \frac{u_0}{4!} \int d^d x \varphi^4(x)$$

De même pour appliquer la renormalisation de l'hamiltonien, on devra avoir recours à cette séparation pour faire l'intégration sur les  $d\varphi(\mathbf{k})$ .

Écrivons:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \varphi_1(\mathbf{x}) + \varphi_2(\mathbf{x}),$$

où  $\varphi_1(\mathbf{x})$  a des composantes de Fourier dans le domaine  $0 \leq k \leq \Lambda/s$  et  $\varphi_2(\mathbf{x})$  dans  $\Lambda/s \leq k \leq \Lambda$ . La mesure d'intégration dans la renormalisation de  $H$  est donc  $D\varphi_2(\mathbf{x})$ ; il convient également de remarquer que  $\varphi_1(\mathbf{x})$  et  $\varphi_2(\mathbf{x})$  sont découplés dans  $H_0$ . À une constante multiplicative près et omettant pour le moment les dilatations, on obtient :

$$\exp - H'_1 = \exp - H_0(\varphi_1) \frac{\int D\varphi_2 \exp \{ - H_0(\varphi_2) - V(\varphi_1, \varphi_2) \}}{\int D\varphi_2 \exp (- H_0(\varphi_2))}$$

Si l'on se limite au premier ordre en  $u_0$ , le nouveau hamiltonien  $H'_1$  sera:

$$H'_1 = H_0(\varphi_1) + \frac{\int D\varphi_2 \exp \{ - H_0(\varphi_2) \} V(\varphi_1, \varphi_2)}{\int D\varphi_2 \exp (- H_0(\varphi_2))} + O(u_0^2)$$

Le hamiltonien  $H_0(\varphi_2)$  est gaussien, et  $V(\varphi_1, \varphi_2)$  est un polynôme en  $\varphi_2$ . Il s'agit donc d'évaluer la valeur moyenne d'un polynôme avec une distribution de probabilité gaussienne. En fait, nous aurons seulement besoin de  $\langle \varphi_2(\mathbf{x}), \varphi_2(\mathbf{y}) \rangle_0$ , où l'indice 0 indique que la moyenne est prise en utilisant le hamiltonien gaussien  $H_0$ . Pour évaluer cette valeur moyenne, on remarque que l'on connaît déjà le résultat lorsque l'intégration sur  $k$  va de 0 à  $\Lambda$ ; dans ce cas  $\langle \varphi_2(\mathbf{x}), \varphi_2(\mathbf{y}) \rangle_0$  est la fonction de corrélation du modèle gaussien (voir chapitre IV):

$$G_0(x-y) = \langle \varphi_2(x) \varphi_2(y) \rangle_0^G = \int_{k < \Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})}}{\mathbf{k}^2 + r_0}$$

Dans le cas présent, l'intégration sur  $k$  est limitée par  $\Lambda/s < k < \Lambda$  et le résultat est simplement

$$\langle \varphi_2(x) \varphi_2(y) \rangle_0 = G_0^*(x-y) = \int_{\frac{\Lambda}{s} < k < \Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{e^{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})}}{\mathbf{k}^2 + r_0}$$

Revenons au calcul de  $\langle V(\varphi_1, \varphi_2) \rangle_0$ :

$$\langle (\varphi_1(\mathbf{x}) + \varphi_2(\mathbf{x}))^4 \rangle_0 = \langle \varphi_1(\mathbf{x})^4 \rangle_0 + 6\langle \varphi_1(\mathbf{x})^2 \varphi_2(\mathbf{x}) \varphi_2(\mathbf{x}) \rangle_0 + \langle \varphi_2(\mathbf{x})^4 \rangle_0$$

Le dernier terme est une constante et peut être négligé. Le second vaut

$$6\langle \varphi_1(\mathbf{x})^2 \rangle_0 G_0^*(0).$$

On trouve donc pour  $H'_1$ :

$$H'_1 = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} c (\nabla \varphi_1)^2 + \frac{1}{2} r_0 \varphi_1^2 + \frac{1}{4!} u_0 \varphi_1^4 + \frac{u_0}{4} \varphi_1^2(x) G_0^*(0) \right\}$$

Reste à faire les dilatations pour trouver  $H'$ :

$$H' = \int d^d x' s^{d-2d_\varphi-2} \left\{ \frac{1}{2} (\nabla' \varphi')^2 + \frac{1}{2} s^2 \left( r_0 + \frac{u_0}{2} G_0^*(0) \right) \varphi'^2(\mathbf{x}) + s^{2-2d_\varphi} \frac{u_0}{4!} \varphi'^4(\mathbf{x}) \right\}$$

**A cet ordre, (mais seulement à cet ordre),** le coefficient du terme en gradient n'est pas modifié par l'intégration sur  $\varphi_2$ . Si l'on veut maintenir ce coefficient égal à 1/2, il faut donc prendre, comme dans le cas du modèle gaussien,  $d_\varphi = d/2 - 1$  et  $\eta = 0$

Les lois de transformation de  $r_0$  et  $u_0$  sont :

$$\begin{cases} r'_0 = s^2 \left( r_0 + \frac{u_0}{2} G_0^*(0) \right) \\ u'_0 = s^{4-d} u_0 = s^\varepsilon u_0 \quad (\varepsilon = 4-d) \end{cases}$$

Évaluons maintenant  $G^*_0(0)$ ; comme  $r_0 \rightarrow 0$ , on peut prendre  $r_0 \ll \Lambda/s$

(il est un peu plus simple de prendre pour hamiltonien

$$H_0 = \int d^d x (\nabla \phi)^2 \quad (\text{cf. Ma, chap. VII})$$

Alors,  $G^*_0(0) = 2 B (1 - s^{2-d}) + O(r_0)$  où B est une constante

Les équations de renormalisation ont un point fixe à  $r_0 = u_0 = 0$ . Si l'on linéarise au voisinage de ce point fixe, les termes négligés dans l'expression ci-dessus de  $G^*_0(0)$ , qui donnent des contributions en  $(r_0 u_0)$  etc. ne modifient pas la linéarisation. La matrice  $R(s)$  est dans ce cas

$$R(s) = \begin{pmatrix} s^2 & B(s^2 - s^\varepsilon) \\ 0 & s^\varepsilon \end{pmatrix}$$

Ses valeurs propres et vecteurs propres sont:

$$\lambda_1 = s^2 \quad (y_1 = 2) \quad e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_2 = s^\varepsilon \quad (y_2 = \varepsilon) \quad e_2 = \begin{pmatrix} -B \\ 1 \end{pmatrix}$$

Pour  $\varepsilon < 0$ , c'est-à-dire pour  $d > 4$ , on trouve une valeur  $y_1 = 2$  et une valeur  $y_2 = \varepsilon < 0$ . Ceci montre que le point fixe est du type étudié précédemment avec un champ pertinent et un champ non pertinent. Les exposants critiques sont identiques à ceux du modèle gaussien:  $\nu = 1/2, \eta = 0$ .

Examinons l'espace des paramètres; un point  $\mu$  de cet espace s'écrit:

$$\mu = r_0 \mathbf{r}_0 + u_0 \mathbf{u}_0$$

où  $\mathbf{r}_0$  et  $\mathbf{u}_0$  sont les vecteurs unitaires des axes  $r_0$  et  $u_0$  respectivement;

comme  $e_1 = r_0$  et  $e_2 = -B r_0 + u_0$

$$\mu = (r_0 + u_0 B) e_1 + u_0 e_2 .$$

Les champs d'échelle sont  $t_1 = r_0 + u_0 B$  et  $t_2 = u_0$ , la surface critique étant donnée par  $t_1 = r_0 + u_0 B = 0$ .

A l'approximation linéaire on obtient la température critique:

$$r_{0c} = r_1(T_c - T_0) = -u_0 B$$

Si l'on se limite à l'espace des paramètres  $(r_0, u_0)$ , c'est-à-dire au hamiltonien de Ginzburg-Landau proprement dit, on vient donc de montrer que pour  $d > 4$  les exposants critiques sont ceux du modèle gaussien, ou de la théorie de Landau. Il est facile de généraliser ce résultat à un hamiltonien arbitraire de la forme (38). En effet dans une transformation du groupe de renormalisation, un terme tel que  $u_6$  se transforme, d'après (48) suivant

$$u'_6 = s^{6-2d} u_6 + \dots$$

et le champ  $u_6$ , tout comme  $u_0$ , est non pertinent (toujours si  $d > 4$ ), l'exposant de  $s$  étant négatif. Une suite de transformation du groupe de renormalisation amène tout hamiltonien du type de l'hamiltonien général de la page 165 au point fixe gaussien  $r_0 = u_0 = u_6 = \dots = 0$ , si l'on part d'un point situé sur la surface critique. Cette propriété permet de démontrer le résultat annoncé au chapitre IV **les exposants critiques de la Théorie de Landau sont corrects pour  $d > 4$** . Il faut cependant faire attention pour les exposants  $\alpha, \beta, \delta$  (cf. Ma, page 185.)

### Point fixe non gaussien

Pour  $d < 4$ , le point fixe trouvé précédemment ne décrit plus une transition de phase du deuxième ordre, car  $y_2 = \varepsilon > 0$ . Il apparaît un deuxième point fixe, qui aura lui les caractéristiques convenables :  $y_1 > 0, y_2 < 0$  et c'est ce point fixe qui va déterminer les exposants critiques pour  $d < 4$ . Ce point fixe apparaît comme le prolongement d'un point fixe de type incorrect pour  $d > 4$ . Ce point fixe est non physique car il correspond à  $u_0 < 0$ , cas où les intégrales sur  $\varphi(x)$  ne sont pas définies. Les deux points fixes échangent leur stabilité pour  $d = 4$ .

La raison de l'apparition de ce point fixe "non gaussien" pour  $d < 4$  réside dans l'existence d'un terme non linéaire pour l'évolution de  $u_0$ . En effet, on montre



que cette évolution dans une transformation du groupe de renormalisation a la forme :

$$u'_0 = s^\varepsilon (u_0 - C u_0^2 \text{Ln } s)$$

où C est une constante. La condition pour l'existence d'un point fixe peut s'écrire :

$$\left( \frac{du'_0}{d \text{Ln } s} \right)_{s=1} = \varepsilon u_0 - C u_0^2 = 0$$

Le point fixe est alors situé à  $u_0^* = \varepsilon/C$ , c'est-à-dire que  $u_0^*$  est d'ordre  $\varepsilon$  : en fait, les calculs sont valables ordre par ordre dans un développement perturbatif. Les résultats ne seront valables que pour  $\varepsilon$  "petit" (cette notion de petit restant évidemment à préciser).

Il est nécessaire d'écrire explicitement les lois de transformation de  $r_0$  et  $u_0$ . Le calcul est plus compliqué que précédemment, où la transformation était linéarisée, car il faut aller jusqu'à l'ordre 2 en  $u_0$  dans le développement perturbatif. Nous donnerons ici le résultat des calculs sans démonstration (voir Ma, chapitre VII) :

$$r'_0 = s^2 \left\{ r_0 + \frac{u_0}{16 \pi^2} \left( \frac{1}{2} \Lambda^2 (1 - s^{-2}) - r_0 \text{Ln } s \right) \right\}$$

$$u'_0 = s^\varepsilon \left\{ u_0 - \frac{3 u_0^2}{16 \pi^2} \text{Ln } s \right\}$$

On en déduit les équations différentielles :

$$\frac{d r_0(s)}{d \text{Ln } s} = 2 r_0(s) - \frac{u_0(s) r_0(s)}{16 \pi^2} + \frac{u_0(s) \Lambda^2}{16 \pi^2}$$

$$\frac{d u_0(s)}{d \text{Ln } s} = \varepsilon u_0(s) - \frac{3 u_0^2(s)}{16 \pi^2}$$

En fait, ces équations ne sont correctes que si  $s$  est suffisamment petit. On ne doit jamais faire en une seule étape une transformation du groupe de renormalisation correspondant à un facteur de dilatation  $s \gg 1$ , mais toujours décomposer en un produit de transformation. L'avantage des équations différentielles est que  $\text{Ln } s$  est

même infinitésimal. L'itération des transformations du groupe de renormalisation est donnée par la solution de ces équations différentielles : un facteur de dilatation  $s$  s'obtient dans ce formalisme par une suite d'itérations de transformations infinitésimales. Les équations ci-dessus permettent de calculer aisément la position du point fixe :

$$u_0^* = \frac{16\pi^2}{3} \varepsilon \quad r_0^* = -\frac{\varepsilon}{6} \Lambda^2$$

et les exposants  $y_1$  et  $y_2$  ont pour valeur :

$$y_1 = 2 - \varepsilon/3 \quad y_2 = -\varepsilon < 0$$

Le fait que  $y_2$  soit négatif montre que le point fixe possède bien les propriétés souhaitées. L'exposant critique  $\nu$  vaut :

$$\nu = \frac{1}{y_1} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12} + O(\varepsilon^2)$$

Ceci donne la correction d'ordre  $\varepsilon$  à la théorie de Landau.

Nous venons de terminer le calcul d'un exposant critique à l'ordre  $\varepsilon$ . Ajoutons les remarques suivantes :

1) Les calculs ont été conduits avec un paramètre d'ordre de dimension  $n = 1$ . Il ne serait pas difficile de les généraliser au cas d'un paramètre d'ordre de dimension  $n$ . Le hamiltonien de Ginzburg-Landau correspondant serait :

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\nabla \varphi_i)^2 + \frac{1}{2} r_0 \left( \sum_{i=1}^n \varphi_i^2 \right) + \frac{1}{4!} u_0 \left( \sum_{i=1}^n \varphi_i^4 \right) \right\}$$

Dans ce cas, on trouve par exemple :

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{(n+2)\varepsilon}{4(n+8)} + O(\varepsilon^2)$$

ce qui montre la dépendance explicite des exposants critiques par rapport à la dimension du paramètre d'ordre.

2) Les calculs exposés ci-dessus reposent sur un développement perturbatif remanié par le groupe de renormalisation. Le paramètre du développement perturbatif est  $\varepsilon$  et les résultats sont fiables pour  $\varepsilon \ll 1$ . L'extrapolation au cas réaliste  $d=3$  donne des résultats assez satisfaisants avec toutefois de mauvaises surprises : les résultats à l'ordre  $\varepsilon^3$  sont plutôt moins bons que ceux à l'ordre  $\varepsilon^2$ . Les développements de ce type ne sont pas convergents.

3) Au début des années 70, l'accent a été mis sur le développement en  $\varepsilon$ . Ce développement a effectivement joué un très grand rôle historique, en permettant pour la première fois d'aller au-delà de la théorie de Landau, avec des résultats qualitativement corrects. Aujourd'hui, il semble très important de pouvoir prouver l'existence de points fixes par des méthodes non perturbatives, ce qui permettrait un calcul totalement fiable (très vraisemblablement numérique) des exposants critiques.

## APPENDICE A

### INTRODUCTION A LA THEORIE DES GROUPES FINIS

Dans le cadre de cet ouvrage, il ne peut être question de traiter en détail la théorie des groupes. De ce fait, nous présentons dans ce volume, trois appendices sur différents aspects de cette théorie. Le premier appendice est une introduction, limitée au strict nécessaire, à la théorie des groupes, à leurs structures et à la notion de classes, notion fondamentale pour discuter la représentation des groupes, traitée dans l'appendice C. L'appendice B donnera une description des groupes ponctuels. Nous ne donnerons, en général, que les principaux résultats. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur devra se reporter à l'un des ouvrages cités en référence.

#### 1) DEFINITIONS

Un groupe est formé d'un ensemble d'éléments  $R R' \dots$  pour lesquels on peut définir une **loi de multiplication**. Le groupe est fini s'il comprend un nombre fini  $g$  d'éléments ;  $g$  est **l'ordre du groupe**. La loi de multiplication doit satisfaire aux conditions suivantes :

- 1) le produit de 2 éléments est dans l'ensemble qui est donc fermé
- 2) la loi est associative :  $R(R'R'') = (RR')R''$
- 3) Il existe un élément unité  $E$  tel que :  $ER = RE$  pour tout  $R$  du groupe
- 4) Il existe un inverse  $R^{-1}$  pour tout élément  $R$  du groupe et l'on a :

$$R^{-1}R = R R^{-1} = E$$

On en déduit facilement le **théorème de réarrangement** en écrivant la **table de multiplication** : **chaque élément apparaît une fois et une seule fois dans chaque ligne et chaque colonne de la table de multiplication**.

Un sous groupe  $H$  d'ordre  $h$  est l'ensemble de  $h$  éléments ( $h < g$ ) de  $G$  satisfaisant à la structure d'un groupe.

Deux groupes  $G$  et  $G'$  sont **isomorphes** s'il existe une correspondance un à un entre les éléments des deux groupes qui doivent donc être de même ordre. Un groupe  $G'$  est **homomorphique** à un groupe  $G$  si  $g' \leq g$  et si l'on a une correspondance 1 à  $n$  ( $n \geq 1$ ) entre les éléments de  $G'$  et ceux de  $G$ .

### a) Commutativité

En général, la loi de multiplication **n'est pas commutative**. Si elle l'est, le groupe est dit **commutatif** ou **abélien**,

A partir d'un élément  $R$  du groupe, on peut former la suite  $R R^2 R^3 \dots R^n$ . Il existe certainement un nombre  $n$  tel que  $R^n = E$  avec  $n \leq g$ , sinon on obtiendrait par multiplication un nombre d'éléments du groupe supérieur à  $g$ . L'ensemble  $E R \dots R^{n-1}$  forme un sous-groupe de  $G$  si  $n < g$ . C'est le groupe  $G$  lui-même si  $n = g$ . Ce sous-groupe (ou groupe) est commutatif. C'est un sous-groupe (ou groupe) **cyclique**.

### b) Sous-groupes et co-ensembles

Soit  $H$  un sous-groupe de  $G$  d'ordre  $h : E R R' \dots$ . On appelle co-ensemble à droite, l'ensemble  $EX, RX, R'X \dots$ ,  $X$  étant extérieur à  $H$ . De même, le co-ensemble à gauche est l'ensemble  $XE, XR, XR' \dots$ . Les co-ensembles ne sont pas des sous-groupes ; on démontre par l'absurde que les co-ensembles n'ont aucun élément en commun avec le sous-groupe  $H$ . On démontre également par l'absurde que deux co-ensembles  $(HX)$  et  $(HY)$  avec  $X \neq Y$  n'ont aucun élément commun.

Chaque élément de  $G$  apparaît donc soit dans  $H$  soit dans les co-ensembles  $(HX)$   $(HY)$   $(HZ) \dots$  que l'on peut former à partir de  $X, Y, Z \dots$ . Ces co-ensembles épuisent les éléments du groupe  $G$ . L'ordre  $h$  du sous-groupe  $H$  est donc un diviseur de l'ordre  $g$  du groupe  $G : g = h n$  où  $n$  est entier.

Une conséquence immédiate en découle : si  $g$  est un nombre premier, le groupe  $G$  est cyclique.

## 2) CLASSES

La notion de classe est fondamentale dans la théorie des groupes en particulier dans la théorie des représentations.

### a) Eléments conjugués

Deux éléments  $R$  et  $R'$  d'un groupe sont **conjugués** s'il existe un élément  $X$  du groupe tel que :

$$R' = X R X^{-1} \tag{A.1}$$

si  $R$  et  $R'$  d'une part,  $R'$  et  $R''$  d'autre part sont conjugués  $R$  et  $R''$  sont conjugués. On peut donc grouper ensemble tous les éléments tous conjugués l'un de l'autre et former une **classe**.

## b) Classes

L'ensemble  $C$  de tous les éléments conjugués l'un de l'autre forme une classe que l'on peut en principe construire de la manière suivante. Soit  $R$  un élément ; on cherche d'abord s'il a un conjugué. S'il n'a pas de conjugué, il forme une classe par lui-même. C'est le cas de l'élément  $E$  : il forme une classe et c'est la seule classe qui soit un sous-groupe. Si  $R$  a un conjugué, on en cherche un 2ème, etc. jusqu'à épuisement et on a ainsi construit une classe. On recommence ensuite avec un des éléments restant jusqu'à avoir épuisé le groupe  $G$ . On a donc :  $G = \sum_k C_k$ .

Dans le cas d'un groupe **commutatif, chaque élément forme une classe**.

Dans le cas des groupes ponctuels, la signification physique des classes deviendra claire lorsque nous étudierons les exemples du paragraphe 4.

## 3) PRODUIT DIRECT DE DEUX GROUPEs

Soient  $G_1$  et  $G_2$ , deux groupes composés des éléments  $(E, R_1, R'_1, \dots)$  et  $(E, R_2, R'_2, \dots)$  et d'ordre  $g_1$  et  $g_2$  respectivement, tels que tous les éléments de  $G_1$  commutent avec tous les éléments de  $G_2$ . Alors, l'ensemble des éléments :  $E, R_1, R'_1, \dots, R_2, R_1 R_2, \dots, R'_2, R_1 R'_2, \dots$ , est un groupe  $G$  de  $g_1 g_2$  éléments, produit direct des groupes  $G_1$  et  $G_2$  et on note :

$$G = G_1 \times G_2 \quad (\text{A.2})$$

On montre que le **nombre de classes du groupe produit direct est le produit des nombres de classes** des groupes  $G_1$  et  $G_2$ .

La notion de produit direct de 2 groupes s'introduit tout naturellement quand on a des éléments représentant des opérations qui commutent, par exemple parce que ces opérations opèrent sur des coordonnées différentes. Cette notion est aussi utile quand on ajoute à un groupe, un élément commutant avec tous éléments (par exemple, la symétrie par rapport à un point dans le cas des groupes ponctuels).

#### 4) EXEMPLES

##### a) Groupe cyclique

Soit  $C_n$  la rotation d'angle  $\frac{2\pi}{n}$  (n entier positif). L'ensemble  $E C_n C_n^2 \dots C_n^{m-1} C_n^m \dots C_n^{n-1}$  des rotations d'angle  $\frac{2\pi}{n} m$  (m entier  $0 \leq m < n$ ) est un groupe cyclique d'ordre n. La table de multiplication est :  $C_n^m C_n^{m'} = C_n^{m+m'}$  où  $m + m'$  signifie  $m + m'$  (modulo n). Il y a un seul sous-groupe E et n classes composées chacune d'un élément.

##### b) Groupe $C_{2v}$

Considérons dans un plan deux droites perpendiculaires  $x'Ox$  et  $y'Oy$ . L'opération identique, les symétries par rapport aux deux droites et la symétrie par rapport à O forment un groupe commutatif G. Ce groupe est isomorphe du groupe ponctuel  $C_{2v}$  (voir appendice B), laissant invariante la molécule  $H_2O$  et comprenant :

- l'opération identique E
- la symétrie  $\sigma_v$  par rapport au plan vertical (yOz), le plan de la molécule.
- la symétrie  $\sigma'_v$  par rapport au plan vertical (xOy)
- la rotation  $C_2$  d'angle  $\pi$  par rapport à l'axe Oz.

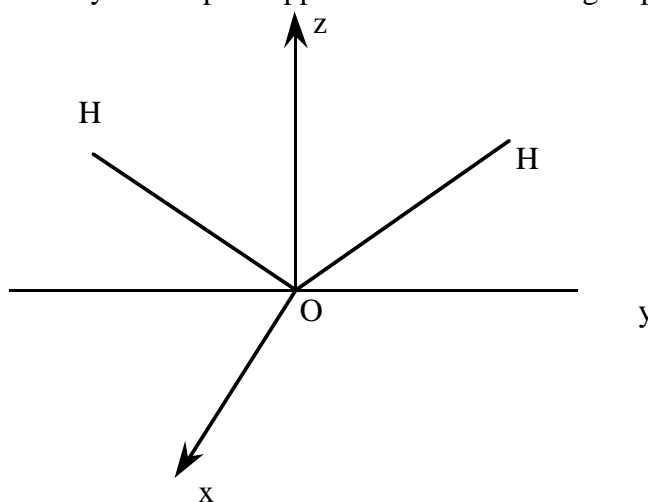


Fig. A - 1 : Molécule  $H_2O$

La table de multiplication est la suivante :

	E	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$C_2$
--	---	------------	-------------	-------

E	E	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$C_2$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	E	$C_2$	$\sigma'_v$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$C_2$	E	$\sigma_v$
$C_2$	$C_2$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	E

Le groupe  $C_{2v}$  comprend quatre classes : E,  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$ ,  $C_2$ . Il est le produit direct des groupes  $G_1 = (E, \sigma_v)$  et  $G_2 = (E, \sigma'_v)$

### c) Groupe $C_{3v}$

Considérons dans un plan le groupe formé des rotations d'angle  $\frac{2\pi}{3}$   $C_3^n$  autour d'un point O et des symétries  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$  par rapport aux axes  $Ox_1$ ,  $Ox_2$  et  $Ox_3$  faisant entre eux les angles  $\frac{2\pi}{3}$ . A partir d'un point donné

(.), les opérations autres que E font correspondre 5 points équivalents (o). Ce groupe comprend 6 éléments ; il est isomorphe au groupe  $C_{3v}$  (voir Appendice B) dont les opérations laissent la molécule  $NH_3$  invariante.

Ce groupe n'est pas commutatif. Pour écrire la table de multiplication, il nous faut donc préciser l'ordre des termes : dans la table, le **produit R R'** signifie **ligne R et colonne R'**.

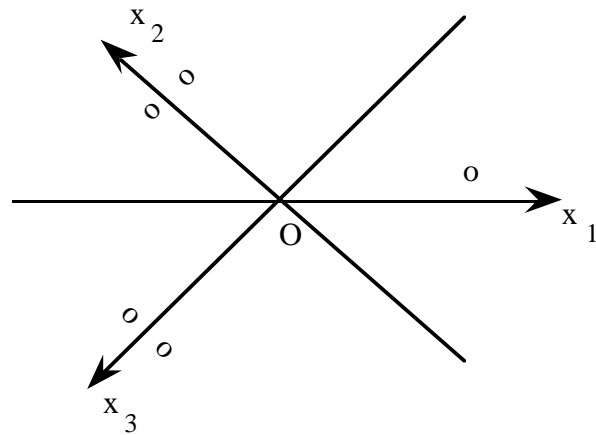


Fig. A - 2 : Groupe  $C_{2v}$

	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$



$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$C_3^2$	E	$C_3$
$\sigma_3$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_3$	$C_3^2$	E

Le groupe comporte 3 classes :  $C_1 = E$  ;  $C_2 = (C_3, C_3^2)$  ;  $C_3 = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ . Il y a 5 sous-groupes : (E), (E  $\sigma_1$ ), (E  $\sigma_2$ ), (E  $\sigma_3$ ), (E  $C_3$   $C_3^2$ ).

Si l'on fait le produit direct du groupe  $C_{3v}$  par le groupe  $C_i = (E, C_2)$  on obtient le groupe  $C_{6v}$  (6 mm en cristallographie). Ce groupe contient 12 éléments et possède 6 classes.

#### d) Groupe 4mm ( $C_{4v}$ )

C'est le groupe ponctuel plan qui laisse invariant un carré : d'où le nom 4mm (voir chapitre II).

Le groupe des opérations à 3 dimensions  $C_{4v}$  est isomorphe à ce groupe. Il comprend

8 éléments :

les rotations  $C_n^4$

les 4 symétries par rapport aux axes Ox, Oy, Ou et Ot soit  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_u$  et  $\sigma_t$ .

La Figure A - 3 représente "l'étoile" des points obtenus à partir d'un point quelconque par application des opérations du groupe.

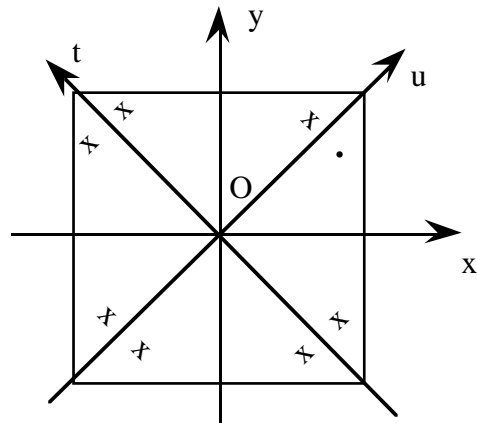


Fig. A - 3 : Groupe 4mm ( $C_{4v}$ )

La table de multiplication est la suivante :

	E	$C_4$	$C_4^2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_u$	$\sigma_t$
E	E	$C_4$	$C_4^2$	$C_4^3$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_u$	$\sigma_t$
$C_4$	$C_4$	$C_4^2$	$C_4^3$	E	$\sigma_u$	$\sigma_t$	$\sigma_y$	$\sigma_x$

$C_4^2$	$C_4^2$	$C_4^3$	E	$C_4$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_t$	$\sigma_u$
$C_4^3$	$C_4^3$	E	$C_4$	$C_4^2$	$\sigma_t$	$\sigma_u$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$\sigma_x$	$\sigma_x$	$\sigma_t$	$\sigma_y$	$\sigma_u$	E	$C_4^2$	$C_4^3$	$C_4$
$\sigma_y$	$\sigma_y$	$\sigma_u$	$\sigma_x$	$\sigma_t$		E	$C_4$	$C_4^3$
$\sigma_u$	$\sigma_u$	$\sigma_x$	$\sigma_t$	$\sigma_y$	$C_4$		E	$C_4^2$
$\sigma_t$	$\sigma_t$	$\sigma_y$	$\sigma_u$	$\sigma_x$	$C_4^3$	$C_4$	$C_4^2$	E

Ce groupe comporte 9 sous-groupes :

$$(E) (E\sigma_x) (E\sigma_y) (E\sigma_u) (E\sigma_t) (E, C_4^2) (E\sigma_x\sigma_y C_4^2) (E\sigma_u\sigma_t C_4^2) (EC_4 C_4^2 C_4^3)$$

Il peut être analysé en 5 classes :

$$C_1 = (E) \quad C_2 = C_4^2 \quad C_3 = (C_4, C_4^3) \quad C_4 = (\sigma_x, \sigma_y) \quad C_5 = (\sigma_u, \sigma_t)$$

## 5) INTERPRETATION GEOMETRIQUE DES CLASSES

La notion de classe s'interprète géométriquement de manière simple. Considérons par exemple le groupe  $C_{3v}$ . Les 3 symétries  $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$  forment une classe, car l'on a, par exemple :

$$\sigma_3 = C_3 \sigma_1 C_3 = C_3^{-1} \sigma_1 C_3 \quad (A.3)$$

La symétrie  $\sigma_3$  s'obtient en effectuant la rotation d'angle  $\frac{2\pi}{3}$ , puis la symétrie  $\sigma_1$  puis la rotation inverse d'angle  $-\frac{2\pi}{3}$ . De cette manière, l'opération obtenue doit être du même type que celle de départ, ce qui est bien le cas : c'est une symétrie mais autour d'un autre axe obtenu par rotation d'angle  $-\frac{2\pi}{3}$  à partir du 1er axe. Les **éléments conjugués** sont donc **forcément des opérations de même type**. Mais il faut de plus qu'il existe dans le groupe une opération qui transforme les éléments de symétrie l'un en l'autre : ici, c'est une rotation qui transforme l'axe  $Ox_1$  en axe  $Ox_z$ .

Considérons de plus près les **rotations**. Dans le groupe  $C_{3v}$ , les rotations  $C_3$  et  $C_3^2 = C_3^{-1}$  sont conjugués parce qu'il existe une opération ( $\sigma_1$  par exemple) telle que :

$$C_3^{-1} = \sigma_1^{-1} C_3 \sigma_1 \quad (A.4)$$

$\sigma_1$  transforme une rotation en une rotation, mais en inversant le sens d'orientation du plan : d'où la conjugaison entre  $C_3$  et  $C_3^{-1}$ .

Dans le cas du groupe  $4mm$  ( $C_{4v}$ ), il en est de même pour les rotations  $C_4$  et  $C_4^3 = C_4^{-1}$ . Par contre, la rotation  $C_4^2 = C_2$  (qui est la symétrie par rapport au point O) est sa propre conjuguée : si l'on change l'orientation de l'espace, la rotation  $C_2$  reste la même.

Ces considérations géométriques s'étendent à des cas plus compliqués : deux rotations  $C_n^m$  autour d'axes différents appartiennent à la même classe s'il existe une opération du groupe qui transforme l'un en l'autre les 2 axes de rotations. Deux rotations  $C_n^m$  et  $C_n^{-m}$  autour du même axe appartiennent à la même classe s'il existe une opération  $C_2$  du groupe qui renverse l'orientation de l'axe de rotation.

## REFERENCES ET LECTURES

V. Heine : Group theory, Pergamon (1960)

H. Tinkham : Group theory and quantum mechanics, Mc Gaw Hill (1964)

E. P. Wigner : Group theory and its applications to the quantum theory of atomic spectra  
Academic Press (1959)

## EXERCICES ET ETUDES

- Démontrer les résultats énoncés sans démonstration dans cet appendice.
- Etudier certains groupes ponctuels décrits dans l'Appendice B
- Faire une étude plus approfondie de la théorie abstraite des groupes : sous-groupes invariants, groupe facteur, multiplication de classes.

## APPENDICE B

### GROUPES PONCTUELS

#### I) DEFINITION ; OPERATIONS ELEMENTAIRES

On appelle groupes ponctuels les groupes d'opérations qui laissent invariant un point O de l'espace. Ceci suppose qu'il n'y a pas de translations, que les axes de rotations passent par le point O, ainsi que les plans de symétrie et qu'il n'existe qu'une symétrie par rapport à un point, le point O. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux **groupes finis**.

Les groupes ponctuels s'introduisent naturellement dans l'étude des objets de dimensions finies, par exemple **les molécules**. Certains groupes ponctuels apparaissent dans l'étude des **groupes d'orientation** pour la description des **propriétés macroscopiques** des **cristaux**. Les groupes ponctuels sont aussi fondamentaux pour l'étude des **ions, des vibrations et des bandes électroniques dans les cristaux**.

#### a) Opérations élémentaires

Il existe d'abord les **rotations** d'angles  $\frac{2\pi m}{n}$  **autour d'un axe** (n et m entiers :  $0 \leq m < n - 1$ ) que l'on note  $C_n^m$  ; n est **l'ordre de la rotation**. La rotation d'ordre 2,  $C_2$  décrit la **symétrie par rapport à un axe**.

Un **plan de symétrie** est noté  $\sigma$ . On note  $\sigma_v$  si le plan passe par un axe de rotation,  $\sigma_h$  s'il est perpendiculaire au plan de rotation (v et h pour vertical et horizontal, l'axe de rotation étant supposé vertical)

Le produit d'une rotation d'angle  $\frac{2\pi m}{n}$  par une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire donne une **rotation impropre** ou **rotation-réflexion**, que l'on note  $S_n$  :  $S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$

On en déduit :  $S_n^{2n} = C_n^{2m}$  et  $S_n^{2m+1} = C_n^{2m+1} \sigma_h$

En particulier, la symétrie I par rapport au point O est identique à  $S_2$  :  $I = S_2 = C_2 \sigma_h = \sigma_h C_2$

On a aussi :  $I \sigma_h = C_2$  et  $I C_2 = \sigma_h$

Les opérations  $I$ ,  $\sigma_h$  et  $C_2$  sont liées entre elles : si un objet est invariant par rapport à deux d'entre elles, il est invariant par rapport à la troisième opération.

Le produit de deux opérations **n'est en général pas commutatif**. Les transformations qui **commutent** sont :

- 2 rotations autour d'un même axe.
- 2 symétries par rapport à 2 plans perpendiculaires
- 2 symétries par rapport à 2 axes perpendiculaires
- une rotation et une symétrie  $\sigma_h$ .
- toute rotation ou symétrie et la symétrie par rapport au point O.

Par contre, les opérations suivantes **ne commutent pas** :

- 2 symétries par rapport à 2 axes  $\sigma_v$  et  $\sigma_{v'}$  : le produit est équivalent à une rotation :  $\sigma_v \sigma_{v'} = C(2\phi)$  mais  $\sigma_{v'} \sigma_v = C(-2\phi)$ ,  $\phi$  étant l'angle du plan  $v'$  avec 1 plan  $v$
- 2 rotations d'angle  $\pi$  par rapport à 2 axes faisant un angle  $\phi$  ; on obtient  $\sigma_1$  une rotation d'angle  $\pm 2\phi$  par rapport à l'axe qui leur est perpendiculaire.

## b) Classes des groupes ponctuels

Soit  $Oa$  un axe de rotation et  $A$  une rotation d'angle donné appartenant au groupe ponctuel. Soit  $R$  une opération du groupe qui transforme l'axe  $Oa$  en  $Ob$ . Alors, l'opération  $B = RAR^{-1}$  (qui appartient donc au groupe) est une rotation de même angle autour de l'axe  $Ob$ . Les rotations  $A$  et  $B$  sont donc de même ordre et sont conjuguées. Elles appartiennent donc à la même classe. On dit que les axes  $Oa$  et  $Ob$  sont **équivalents**.

On peut montrer le même résultat pour 2 symétries par rapport à 2 plans s'il existe une opération dans le groupe qui transforme un plan en l'autre.

Considérons maintenant le cas de 2 **rotations de même axe**. L'opération inverse de  $C_n^m$  est  $C_n^{n-m}$ . S'il existe dans le groupe, une rotation d'angle  $\pi$  par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de rotation, alors  $C_n^m$  et  $C_n^{n-m}$  sont conjugués et appartiennent donc à la même classe. Il en est de même s'il existe un plan de symétrie  $\sigma_v$ , mais non dans le cas d'un plan  $\sigma_h$  (car il change la direction de rotation). Si  $C_n^m$  et  $C_m^{n-m}$  appartiennent à la même classe, l'axe est **bilatéral**.

Si le groupe ponctuel comporte la symétrie  $I$  par rapport au point  $O$ , l'opération  $I$  forme une classe à elle seule.  $G$  est alors le produit direct d'un groupe  $G'$  et de  $C_1$  :  $G = G' \times C_1$  et l'on a pour les ordres des groupes  $g = 2g'$ .

## 2) CLASSIFICATION DES GROUPES PONCTUELS FINIS

On peut classer les groupes ponctuels de la manière suivante :

### a) Groupes cycliques $C_m$ et $S_n$

Le groupe  $C_n$  est le groupe des rotations d'angle  $\frac{2\pi m}{n}$ . Il comporte  $n$  éléments et  $n$  classes.  $C_1$  correspond à l'absence de toute symétrie et ne comprend que l'élément  $E$ .

Les groupes  $S_n$  sont formés à partir des rotations impropres  $S_n^m$ . Si  $n$  est pair, le groupe comprend  $n$  éléments et  $n$  classes. Si  $n$  est impair ( $n = 2p + 1$ ), le groupe comprend  $2n$  éléments ( $C_n^m$  et  $C_n^m \sigma_h$ ) et  $2n$  classes. Il est alors identique au groupe  $C_{2p+1,h}$  (notation utilisée en général). Le plus simple est  $S_1$  qui est noté  $C_i$ . On a :  $S_{2p+1} = C_{2p+1,h} = C_{2p+1} \times C_i$ .

### b) Groupes abéliens non cycliques $C_{2p h}$

Ces groupes sont obtenus en ajoutant un plan de symétrie  $\sigma_h$  à un axe de symétrie d'ordre  $2p$ . Ils ont  $4p$  éléments, sont commutatifs et comprennent la symétrie  $I$  par rapport au centre  $O$ . On a :  $C_{2p h} = C_{2p} \times C_i$ .

### c) Groupes à zéro ou un seul axe d'ordre $n > 2$

Les groupes  $C_{nv}$  sont obtenus en ajoutant à l'axe d'ordre  $n$ , un plan de symétrie  $\sigma_v$  passant par l'axe. Il y a donc  $(n - 1)$  autres plans de symétrie. Ils contiennent  $2n$  éléments  $n$  rotations et  $n$  réflexions. La figure B - I - (a) montre les éléments de symétrie du groupe  $C_{3v}$ . L'axe d'ordre  $n$  est donc bilatéral. Le nombre de classes dépend de la parité de  $n$ . Si  $n$  est pair ( $n = 2p$ ), il y a  $(p + 3)$  classes ; si  $n$  est impair ( $n = 2p + 1$ ) il y a  $p + 2$  classes.

Les groupes  $D_n$  sont obtenus en ajoutant à un axe de symétrie d'ordre  $n$ ,  $n$  axes d'ordre 2 perpendiculaires (reliés les uns aux autres par les rotations  $C_n^m$ ). Ils ont  $2n$  éléments,  $n$  rotations autour de l'axe d'ordre  $n$  et  $n$  rotations autour de chaque axe d'ordre 2.

Les groupes  $D_{nh}$  sont obtenus en ajoutant au groupe  $D_n$  la symétrie par rapport au plan  $\sigma_n = D_{nh} = D_n \times C_s$  où  $C_s$  est le groupe  $(E, \sigma_h)$ . Ils comprennent  $4n$  éléments et 2 fois le nombre de classes du groupe  $D_n$ . Le groupe  $D_{3h}$  est schématisé sur la Figure A - I - (c).

Les groupes  $D_{nd}$  contiennent les éléments de  $D_n$  et de plus les symétries par rapport à des plans (notés  $\sigma_d$ ) qui sont bissecteurs des angles entre les axes d'ordre 2. Ils comprennent  $4n$  éléments. Le groupe  $D_{3d}$  est représenté sur la Figure B - 1 - (d).

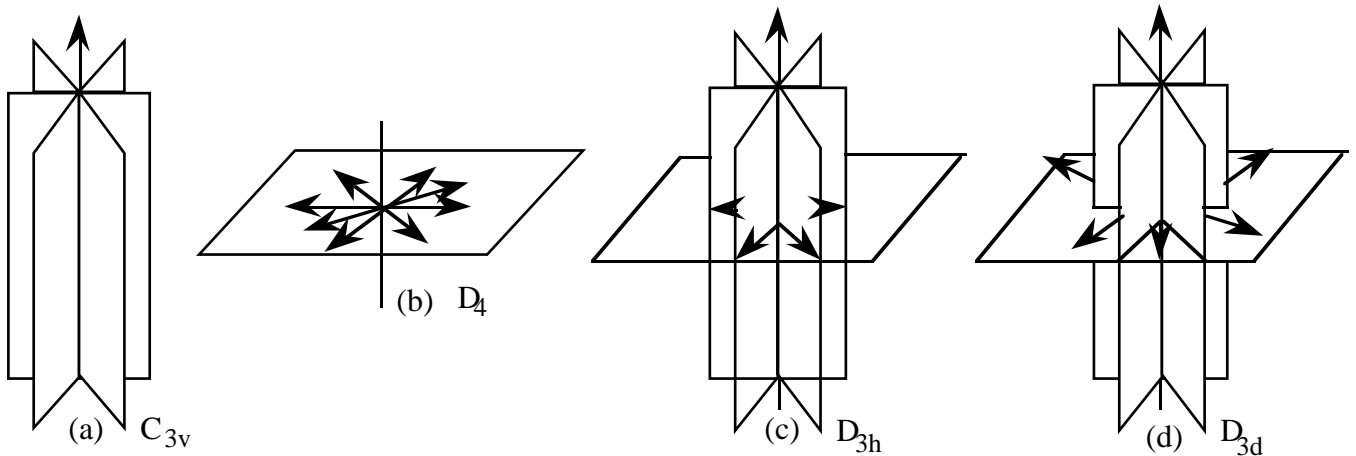


Fig. B - 1 : Représentations schématiques de quelques groupes ponctuels ayant un seul axe d'ordre  $n > 2$ .

#### d) Groupes cubiques

On nomme ainsi les groupes ayant 4 axes d'ordre 3.

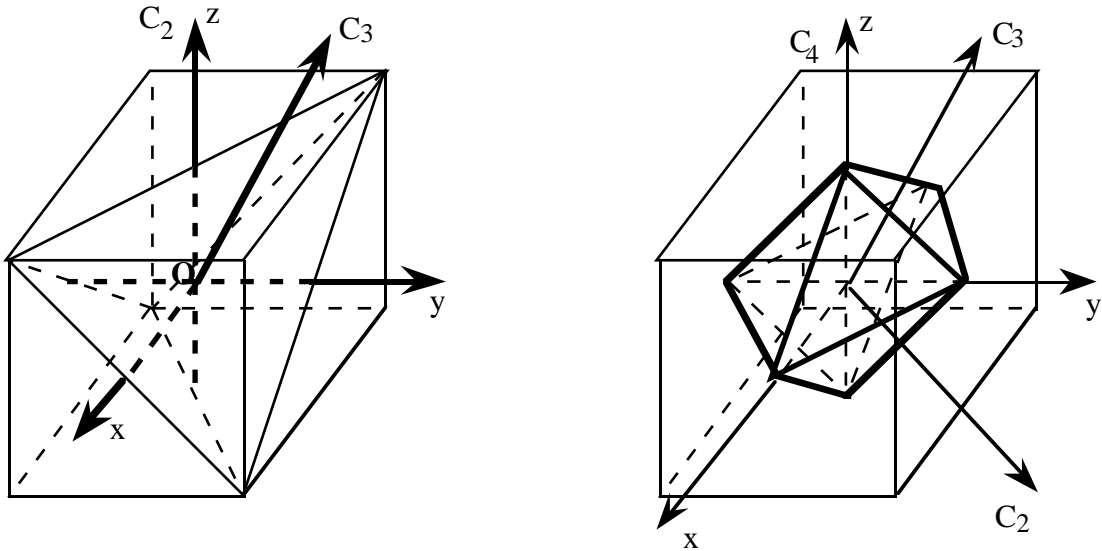
**Le groupe T** comprend les 12 rotations propres laissant invariant un tétraèdre régulier ; ce sont l'identité E, 8 rotations (d'angles  $\frac{2\pi}{3}$  ou  $\frac{4\pi}{3}$  autour des 4 axes d'ordre 3) et 3 rotations autour des 3 axes d'ordre 2, passant par les milieux des arêtes ainsi que le montre la Figure B - 2 - (a). Ce groupe a 4 classes

**Le groupe  $T_d$**  comprend toutes les opérations laissant un tétraèdre régulier invariant. Il comprend en plus du groupe T, six plans de symétrie. Tous les axes et plans sont équivalents. Il y a 24 éléments dans le groupe  $T_d$  répartis en 5 classes.

**Le groupe  $T_h$**  est le produit direct  $T \times C_i$ . Il a donc 24 éléments et 8 classes. Remarquons que ce groupe n'a rien à voir avec la symétrie d'un tétraèdre qui ne comprend pas la symétrie par rapport au centre 0.

**Le groupe O** comprend toutes les rotations propres conservant un cube ou un octaèdre régulier. Il comprend 24 opérations réparties en 5 classes : E, 8 rotations  $C_3$  et  $C_3^2$ , six rotations  $C_4$  et  $C_4^3$ , 3 rotations  $C_4^2$  et 6 rotations  $C_2$

**Le groupe  $O_h$**  comprend toutes les opérations laissant invariant un cube ou un tétraèdre régulier.  $O_h = O \times C_i$ .  $O_h$  comprend donc 48 éléments et 10 classes.



*Fig. B - 2 : Groupes cubiques  
(a) ; symétrie d'un tétraèdre  
(b) : symétrie d'un cube ou d'un octaèdre*

### e) Groupes icosaédriques ou dodécaédriques

Le **groupe Y** comprend toutes les rotations propres laissant invariant un icosaèdre régulier, polyèdre régulier ayant 20 faces qui sont des triangles équilatéraux (ce polyèdre est représenté sur la Figure III - II) ou un dodécaèdre régulier, polyèdre régulier ayant 12 faces qui sont des pentagones réguliers. Ce groupe comprend 60 éléments. L'opération identique, 24 rotations d'ordre 5 (6 axes d'ordre 5), 20 rotations d'ordre 3 (10 axes d'ordre 3), 15 rotations d'ordre 2 (15 axes d'ordre 2).

Le **groupe  $Y_h$**  est obtenu en ajoutant l'opération I. Il contient l'ensemble des opérations laissant un icosaèdre ou un dodécaèdre invariant. Il comprend 120 éléments et l'on a :  $Y_h = Y \times C_i$ .

#### REMARQUES :

- La nomenclature ci-dessus décrit l'ensemble des groupes ponctuels finis. Il existe de plus les groupes ponctuels continus.



Le **groupe**  $C_{\infty h}$  contient les rotations d'angles  $\phi$   $C_{\phi}$  et la symétrie par rapport à un plan  $\sigma_v$ . Il décrit les molécules linéaires non symétriques. Le **groupe**  $D_{\infty h}$  décrit les molécules linéaires symétriques.

A trois dimensions, le **groupe continu des rotations autour d'un point** est fondamental dans l'étude des atomes et des moments angulaires.

b) On est souvent amené à introduire l'**opération renversement du temps T** en mécanique quantique. Le renversement du temps est important dans l'étude des ions dans les cristaux.

### 3) GROUPES D'ORIENTATION ET GROUPES PONCTUELS

Certains groupes ponctuels sont isomorphes des groupes d'orientation utilisés en cristallographie.

#### a) Opérations

Au lieu d'utiliser les rotations impropres, on utilise en cristallographie les **rotations inverses**.

Une rotation inverse est le produit d'une rotation par la symétrie par rapport au centre 0 doit  $\bar{n} = C_n$

I.

On a des relations évidentes entre ces rotations inverses et les opérations que nous avons considérées. Par exemple, on a :

$$\bar{2} = C_2 I = \sigma_h$$

#### b) Nomenclature des groupes d'orientation

Il y a 32 groupes d'orientation qui se répartissent selon le tableau I. On a mis entre parenthèses certains symboles utilisés concurremment avec la nomenclature des groupes ponctuels.

Système	Nomenclature cristallographique	Nomenclature du groupe ponctuel	Nombre d'éléments
triclinique	1	$C_1$	1
	1	$S_2 (C_i)$	2
monoclinique	m	$C_{1h}$	2
	2	$C_2$	2
	2/m	$C_{2h}$	4

orthorhombique	2mm	$C_{2v}$	4
	222	$D_2(V)$	4
	2/m 2/m 2/m	$D_{2h}(V_h)$	8
quadratique (tétragonal)	4	$C_4$	4
	$\bar{4}$	$S_4$	4
	4/m	$C_{4h}$	8
	$\bar{4}$ 2m	$D_{2d}(V_d)$	8
	4mm	$C_{4v}$	8
	422	$D_4$	8
	4/m 2/m 2/m	$D_{4h}$	16
rhomboédrique (trigonal)	3	$C_3$	3
	$\bar{3}$	$S_6(C_{3i})$	6
	3m	$C_{3v}$	6
	32	$D_3$	6
	$\bar{3}$ 2/m	$D_{3d}$	12
hexagonal	6	$C_6$	6
	$\bar{6}$	$C_{3h}$	6
	6/m	$C_{6h}$	12
	$\bar{6}$ 2m	$D_{3h}$	12
	6mm	$C_{6v}$	12
	622	$D_6$	12
	6/m 2/m 2/m	$D_{6h}$	24
cubique	23	T	12
	2/m 3	$T_h$	24
	$\bar{4}$ 3m	$T_d$	24
	432	O	24
	4/m 32/m	$O_h$	48

Tableau I

## REFERENCES ET LECTURES

- V. Heine Group theory Pergamon Press, New York (1960)
- G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, Properties of the thirty-two point groups, M. I. T. Press, Cambridge (1963)
- L. D. Landau et E. M. Lifshitz, The theory of symmetry, chapitre XII, page 314, Quantum mechanics Pergamon Press, New York (1959)
- M. Tinkham Group theory and quantum mechanics, Mc Graw Hill, New York (1964)

## EXERCICES ET ETUDES

- Etudier, par comparaison, les groupes  $C_{ph}$  et  $C_{2p+1h}$
- Etudier la répartition en classes des opérations des groupes  $C_{nv}$ ,  $D_n$ ,  $D_{nd}$ .
- Etudier la répartition en classes des opérations des groupes  $T$ ,  $T_c$  et  $Y$ .

## APPENDICE C

### INTRODUCTION A LA THEORIE DE LA REPRESENTATION DES GROUPES FINIS

#### 1) REPRESENTATION MATRICIELLE D'UN GROUPE

Nous avons discuté de la théorie abstraite des groupes dans l'appendice A. Dans l'appendice B, nous avons concrétisé la notion de groupes en prenant l'exemple des divers groupes ponctuels de transformations géométriques laissant un point invariant. Nous allons discuter maintenant d'objets mathématiques formant un groupe homomorphique à un groupe donné (par exemple ponctuel).

##### a) Représentation par des matrices carrées

Une forme de représentation est fournie par des matrices carrées de rang  $m$  ;  $m$  est la **dimensionnalité** de la représentation. A chaque élément  $R$  du groupe, on associe donc une matrice  $\Gamma(R)$ . Les matrices  $\Gamma$  doivent évidemment satisfaire la loi de multiplication du groupe. Il y a donc une très grande latitude dans le choix de la représentation et donc des applications physiques.

Si chaque matrice est différente, le groupe des matrices est isomorphe au groupe donné et la représentation est **fidèle**.

On peut construire une représentation **unidimensionnelle**. Parmi les représentations unidimensionnelles, il existe la représentation **identique** : chaque élément du groupe est représenté par le nombre 1.

Deux représentations  $\Gamma$  et  $\Gamma'$  de même dimensionnalité sont **équivalentes** s'il existe une matrice  $S$  telle que pour tout  $R$  du groupe l'on ait :

$$\Gamma'(R) = S^{-1} \Gamma(R) S \quad (C.1)$$

D'un point de vue physique, le choix de la représentation est lié au problème étudié. Donnons quelques exemples :

Dans l'étude des groupes ponctuels, on peut s'intéresser aux matrices  $3 \times 3$  qui décrivent le passage d'un point  $M(x \ y \ z)$  à un point  $M'(x' \ y' \ z')$  par une opération du groupe. On a une représentation du groupe.

Mais on peut s'intéresser aux **déplacements** des noyaux d'une molécule (contenant n atomes) par rapport à leur position d'équilibre : chaque élément du groupe ponctuel est alors représenté par une matrice  $3n \times 3n$ .

En **mécanique quantique**, on considère un système par ses coordonnées dans un espace vectoriel de Hilbert (ou un sous espace). Les matrices représentent alors dans cet espace les opérations du groupe. Elles sont de dimensions variables, selon l'espace ou le sous-espace considéré.

### b) Exemples de représentations

Considérons les exemples discutés dans l'Appendice A et tout d'abord les groupes cycliques.

Une représentation fidèle unidimensionnelle peut en être donnée par les nombres  $e^{i \frac{2\pi p m}{n}}$  représentant la rotation  $C_n$ . Mais, il existe aussi les représentations unidimensionnelles  $e^{i \frac{2\pi p m}{n}}$  où p est un entier ( $0 \leq p < n$ ).

On peut représenter le **groupe  $C_{2v}$**  par les 4 représentations unidimensionnelles suivantes :

E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
1	1	1	1
1	1	-1	-1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1

Mais on peut représenter aussi ce groupe par les matrices  $3 \times 3$  suivantes qui décrivent l'évolution d'un point de coordonnées ( x y z) sous l'effet d'une opération du groupe :

$$\Gamma(E) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \Gamma(C_2) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \Gamma(\sigma_v) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \Gamma(\sigma'_v) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Une représentation  $2 \times 2$  fidèle du groupe  $C_{3v}$  est donnée par les matrices suivantes qui décrivent dans le plan comment se transforme un point (x, y) sous l'effet d'une opération du groupe :

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(\text{E}) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\text{C}_3) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\text{C}_3^2) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{vmatrix} \\ \bar{\Gamma}(\text{E}) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\sigma_2) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\sigma_3) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Si l'on veut décrire les déplacements par rapport aux positions d'équilibre des noyaux de la molécule  $\text{NH}_3$ , il faut utiliser une représentation par des matrices  $12 \times 12$ .

Une représentation non fidèle du groupe  $\text{C}_{4v}$  est donnée par les suivantes :

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(\text{E}) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\text{C}_4) &= \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\text{C}_4^2) &= \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\text{C}_4^3) &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix} \\ \bar{\Gamma}(\sigma_x) &= \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\sigma_y) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\sigma_u) &= \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix} & \bar{\Gamma}(\sigma_t) &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

## 2) REPRESENTATIONS REDUCTIBLES ET IRREDUCTIBLES

### a) Définitions

On peut combiner deux ou plusieurs représentations  $\bar{\Gamma}^1 \bar{\Gamma}^2 \bar{\Gamma}^3 \dots$  de dimensions  $n_1 n_2 n_3 \dots$  de manière à former une représentation  $\bar{\Gamma}$  de dimension  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$  en construisant ainsi les matrices  $\bar{\Gamma}(\text{R})$  de la nouvelle représentation :

$$\begin{array}{c}
\bar{\Gamma}(\mathbf{R}) = \left( \begin{array}{c|c|c}
\begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array} & \begin{array}{c} \bar{\Gamma}^1(\mathbf{R}) \end{array} & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array} \\
\hline
\begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array} & \begin{array}{c} \bar{\Gamma}^3(\mathbf{R}) \end{array} \\
\hline
\end{array} \right) \quad (C.2) \\
\hline
\bar{\Gamma}^1(\mathbf{R}) \left| \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array} \right| \begin{array}{c} 0 \dots 0 \\ \mathbf{O} \\ \mathbf{O} \\ 0 \dots 0 \end{array}
\end{array}$$

Inversement, si une représentation  $\bar{\Gamma}(\mathbf{R})$  est sous la forme (C.2) ou peut être mise sous cette forme par un changement de base dans l'espace vectoriel où les matrices  $\bar{\Gamma}(\mathbf{R})$  travaillent <sup>1</sup>, et si la forme (C.2) est valable pour **toutes les matrices représentant toutes les opérations du groupe**, alors la représentation  $\bar{\Gamma}(\mathbf{R})$  est une **représentation réductible**.

S'il est impossible de trouver un changement de base qui mette une représentation donnée sous la forme (C.2) cette représentation est dite **irréductible**

Un exemple de représentation **irréductible** est fourni par la **représentation identique**, a une dimension.

Un des problèmes fondamentaux de la théorie des groupes, en particulier à cause des applications en physique, est de **réduire**, si cela est possible, des **représentations données**, c'est-à-dire de les mettre sous la forme (C.2) où  $\bar{\Gamma}^1 \bar{\Gamma}^2 \bar{\Gamma}^3 \dots$  sont des représentations irréductibles et l'on écrit :  $\bar{\Gamma} = (\bar{\Gamma}^1 + \bar{\Gamma}^2 + \bar{\Gamma}^3 \dots)$

Pour un groupe donné, il faut donc d'abord **connaître les représentation irréductibles**. C'est ce que nous ferons d'abord. Puis, pour un problème physique donné pour lequel on introduit une représentation  $\Gamma$ , il faut ensuite **réduire cette représentation**.

---

<sup>1</sup>C<sub>z</sub> changement de base peut être décrit par la transformation S changeant la représentation  $\bar{\Gamma}(\mathbf{R})$  en la représentation équivalente :  $\bar{\Gamma}(\mathbf{R}) = S^{-1} \bar{\Gamma}(\mathbf{R}) S$

## b) Théorème d'orthogonalité

On peut montrer que toute représentation (décrite par des matrices à déterminants non nuls) est **équivalente à une représentation unitaire** (décrite par des matrices à déterminant égal à l'unité).

Le théorème d'orthogonalité, que nous ne démontrerons pas, est alors : **Si l'on considère toutes les représentations irréductibles unitaires non équivalentes  $\Gamma^i$  de dimensions  $m_i$  d'un groupe d'ordre  $g$ , on a :**

$$\sum_{\mathbf{R}} \Gamma^i(\mathbf{R})_{\alpha\beta} \Gamma^j(\mathbf{R})_{\alpha'\beta'}^* = \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \quad (\text{C.3})$$

$\Gamma^i(\mathbf{R})_{\alpha\beta}$  et  $\Gamma^j(\mathbf{R})_{\alpha'\beta'}^*$  sont respectivement l'élément de matrice représentant l'opération  $\mathbf{R}$  du groupe dans la représentation irréductible  $\Gamma^i$  et le conjugué de l'élément représentant la même opération dans la représentation irréductible  $\Gamma^j$ .

Ce théorème est central dans la théorie des représentations. On peut **l'interpréter géométriquement** de la manière suivante :

Considérons un espace vectoriel à  $g$  dimensions dont les axes sont repérés par les éléments  $\mathbf{R}$  du groupe. Les vecteurs sont repérés par trois indices : l'indice de la représentation  $i$  et les indices  $\alpha$  et  $\beta$  qui repèrent la ligne et la colonne de la matrice. Le théorème d'orthogonalité dit simplement

que ces vecteurs sont orthogonaux dans l'espace vectoriel. Or, leur nombre est  $\sum_{\mathbf{R}} m_i^2$ . Il s'ensuit

que :

$$\sum_{\mathbf{R}} m_i^2 \leq g$$

En fait, on montre que c'est l'égalité qui est vérifiée et l'on a :

$$\sum_{\mathbf{R}} m_i^2 = g \quad (\text{C.4})$$



### c) Applications

On peut tout de suite appliquer ce dernier résultat aux divers groupes donnés en exemples dans le paragraphe 1 - b

Pour un **groupe cyclique**, nous avons donné n représentations unidimensionnelles. Elles sont non équivalentes et non réductibles. Ce sont donc des représentations irréductibles et ce sont les seules car l'on épuise ainsi la relation (C. 4)

Dans le cas du groupe  $G_{2v}$ , on doit avoir :

$$\sum_i m_i^2 = 4$$

Les seules solutions sont  $m_1 = 2$  ou  $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = 1$ . La 1ère solution est à rejeter, car il existe toujours la représentation identique unidimensionnelle.

Il n'y a donc que 4 représentations irréductibles, toutes de dimension 1. Ce sont les quatre représentations données en 1 - b, qui sont bien non équivalentes.

Pour le **groupe  $C_{3v}$**  on a :

$$m_1 = 1 \quad m_2 = 1 \quad m_3 = 2$$

Pour le **groupe  $C_{4v}$**  (4mm) on a :

$$m_1 = 1 \quad m_2 = 1 \quad m_3 = 1 \quad m_4 = 1 \quad m_5 = 2$$

## 3) CARACTERES D'UNE REPRESENTATION

### a) Définitions

Les caractères  $\chi(R)$  d'une représentation sont les traces des matrices  $\Gamma(R)$  représentant les éléments du groupe.

$$\chi(R) = \sum_i^m \Gamma(R)_{\alpha\alpha} \quad (C.5)$$

**Les caractères des matrices représentant des éléments appartenant à une même classe sont égaux.** En effet, si deux éléments R et R' appartiennent à la même classe, on a :

$$R' = X R X^{-1}$$

$$\text{d'où } \text{Tr } \bar{\Gamma}(R') = \text{Tr} \left( \bar{\Gamma}(X) \bar{\Gamma}(R) \bar{\Gamma}(X^{-1}) \right) = \text{Tr} \left( \bar{\Gamma}(R) \bar{\Gamma}(X^{-1}) \bar{\Gamma}(X) \right) = \text{Tr } \bar{\Gamma}(R)$$

Nous désignerons par  $\chi(C_k)$  le caractère de la représentation d'un élément d'une classe  $C_k$ .

En utilisant le théorème d'orthogonalité (C.3), on a :

$$\sum_{R} \Gamma^i(R)_{\alpha\alpha} \Gamma^j(R)_{\beta\beta}^* = \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

En sommant sur  $\alpha$  et  $\beta$  on a :

$$\sum_{R} \chi^i(R) \chi^j(R)^* = \frac{g}{m_i} \delta_{ij} \sum_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha} = g \delta_{ij} \quad (\text{C.6})$$

On peut réécrire l'équation (C.6) sous la forme :

$$\sum_{R} n_k \chi^i(C_k) \chi^j(C_k)^* = g \delta_{ij} \quad (\text{C.7})$$

où  $n_k$  est le nombre d'éléments de la classe  $C_k$ .

On peut donner, comme dans le paragraphe 2 b, une interprétation géométrique à l'équation (C.7). Considérons un espace ayant un nombre de dimensions égal au nombre de classes. Dans cet espace les caractères sont des vecteurs et la relation (C.7) une relation d'orthogonalité. Le nombre de ces vecteurs (nombre de représentations irréductibles) est inférieur ou égal à la dimension de l'espace (nombre de classes). On peut montrer qu'il y a en fait égalité :

**le nombre de représentations irréductibles est égal au nombre de classes.**

On peut d'autre part, démontrer une autre relation d'orthogonalité qui s'écrit :

$$\sum_i \chi^i(C_k) \chi^j(C_k)^* = \frac{g}{n_k} \delta_{kl} \quad (C.8)$$

### b) Table de caractères

On peut alors établir une table des **caractères des représentations irréductibles** d'un groupe donné en utilisant les diverses propriétés que nous avons énoncées ci-dessus :

1) le nombre de classes est égal au nombre de représentations irréductibles

2) les dimensions des représentations irréductibles vérifient :  $\sum_i m_i^2 = g$

3) dans un tableau carré, **la table de caractères**, où les **colonnes sont relatives aux classes** et les **lignes aux représentations irréductibles**, il y a des relations **d'orthogonalité entre les lignes** d'une part (C.7) et entre les **colonnes** d'autre part (C.8)

Au point de vue **notation**, on utilise souvent la notation indiquée dans la première colonne. Les représentations A et B sont unidimensionnelles : celles qui ont le caractère + 1 pour la rotation principale sont notées A ; si le caractère est - 1, elles sont notées B. La représentation  $A_1$  est la représentation identique ; on ajoute un indice 2 3 etc... s'il y a plusieurs représentations unidimensionnelles A. Il en est de même pour les représentations B. Les représentations irréductibles à 2 et 3 dimensions sont notées E et T etc...

### c) Exemples

Les règles ci-dessus suffisent en général à déterminer la table des caractères. Envisageons les divers exemples que nous avons étudiés.

Pour un **groupe cyclique d'ordre n**, on a n classes et n représentations irréductibles à une dimension  $\Gamma^p$  avec la table de caractères :

	E	$C_n$	$C_n^2$		$C_n^m$		$C_n^{n-1}$
--	---	-------	---------	--	---------	--	-------------

$\Gamma^0$	1	1	1		1		1
$\Gamma^1$	1	$\frac{i2\pi}{e^n}$	$\frac{i2\pi 2}{e^n}$		$\frac{i2\pi m}{e^n}$		$\frac{i2\pi(n-1)}{e^n}$
$\Gamma^p$	1	$\frac{i2\pi p}{e^n}$	$\frac{i2\pi p 2}{e^n}$		$\frac{i2\pi p m}{e^n}$		$\frac{i2\pi p(n-1)}{e^n}$
$\Gamma^{n-1}$	1	$\frac{i2\pi(n-1)}{e^n}$					$\frac{i2\pi(n-1)^2}{e^n}$

Pour le **groupe  $C_{2v}$**  on a :

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$A_1 = \Gamma^1$	1	1	1	1
$A_2 = \Gamma^2$	1	1	-1	-1
$B_1 = \Gamma^3$	1	-1	1	-1
$B_2 = \Gamma^4$	1	-1	-1	1

Pour le **groupe  $C_{3v}$**  on a :

	E	$C_3$	$3\sigma_v$
$A_1 = \Gamma^1$	1	1	1
$A_2 = \Gamma^2$	1	1	-1
$E = \Gamma^3$	2	-1	0

Sur la première ligne, les nombres 2 et 3 indiquent le nombre d'éléments de la classe. La représentation  $\Gamma^3$  est bidimensionnelle : ceci se traduit par le caractère  $\chi^3(E) = 2$ . Ce résultat est général.

Dans le **groupe  $C_{4v}$**  on a ( $4mm$ ) on a la table suivante :

	E	$C_2$	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$A_1 = \Gamma^1$	1	1	1	1	1
$A_2 = \Gamma^2$	1	1	1	-1	-1

$B_1 = \Gamma^3$	1	1	- 1	1	- 1
$B_2 = \Gamma^4$	1	1	- 1	- 1	1
$E = \Gamma^5$	2	- 2	0	0	0