

Lecture 8: Systemes en interaction et transitions de phases

Professeur: Florent Krzakala Scribes: Alexandre Nozet, Loona Clet, Célia Budelot, Léo Martin, Adam Schaefer, Mathia

8.1 Transitions de phases

Une transition de phase correspond à une subite modification des propriétés macroscopiques d'un système thermodynamique, liée à une réorganisation microscopique du système, lorsqu'un paramètre extérieur franchit une valeur critique.

Il existe deux types de transitions de phases. Le premier type regroupe des phénomènes bien connus, tels que la fusion ou l'évaporation. Il est possible de visualiser ce phénomène sur le diagramme P - V de la fig. 8.1. Ainsi, lorsque la température est suffisamment faible, tel que $T < T_C$, où T_C est appelée température critique, (courbe bleue sur la fig. 8.1), les phases entrent en zone de coexistence. Dans cette zone, le volume V change drastiquement. Ce genre de discontinuité au temps critique indique qu'il existe une non-analyticité dans la fonction d'état. Si une telle singularité est observée, la transition de phase est dite du premier ordre, ou encore discontinue. Ce nom vient du fait que c'est l'une des dérivées premières qui présente une discontinuité.

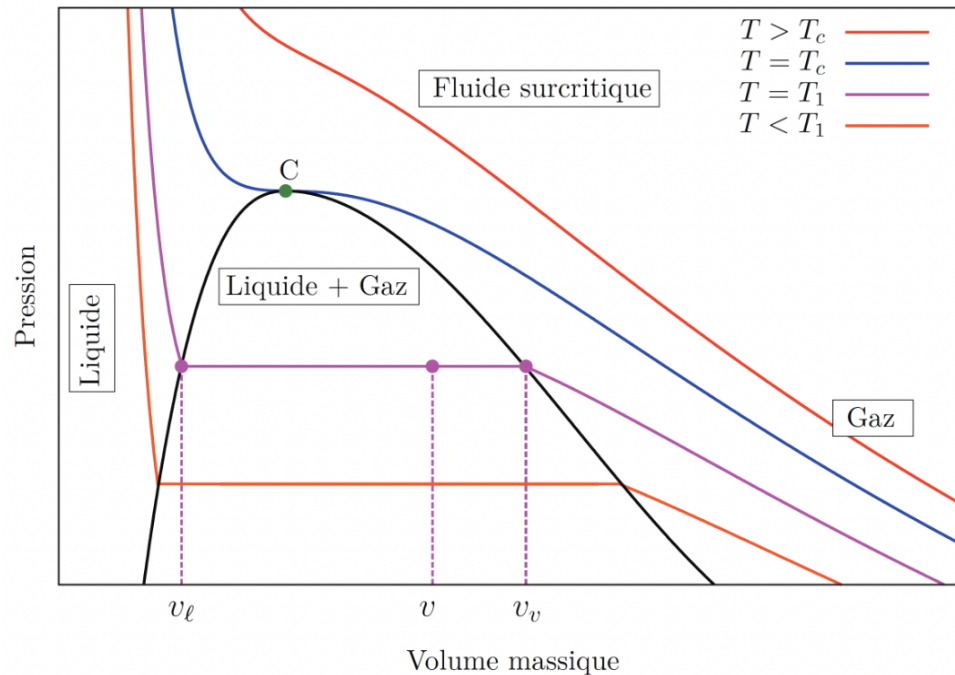


Figure 8.1: Diagramme P, V pour plusieurs isothermes $T > T_C$, $T = T_C$ et $T < T_C$ []

Un autre type de transition est celui observé dans des systèmes ferromagnétiques. Les matériaux comme le fer ou le nickel possèdent certaines propriétés magnétiques. Cela est par exemple visible chez les aimants, qui, au contact d'un objet en fer, restent collés dessus. En chauffant un matériau ferromagnétique, par exemple

en mettant un clou en fer dans un champ magnétique B , et en le mettant en contact avec un briquet, le matériau perd ses propriétés magnétiques, et peut alors se détacher de l'aimant. Cela est le cas pour tous les matériaux ferromagnétiques en présence de hautes températures.

Pierre Curie, après plusieurs manipulations a montré la tendance de la magnétisation m en fonction de la température T , visible sur la fig.8.2a. Il est alors observé qu'au-delà d'une certaine température T_C , dite température critique, ou de Curie, les propriétés magnétiques du matériau sont perdues.

Ici, la discontinuité est de second ordre. En effet, la dérivée $\frac{\partial m}{\partial T}$ en fonction de T n'est pas continûment dérivable en $T_c = 1$ comme montre la fig.8.2a. Dans ce cas, on parle de transitions de second ordre, transitions continues, ou encore de phénomènes critiques.

Dans les phénomènes ferromagnétiques, on observe aussi des transitions de premier ordre. En se plaçant à température constante, tel que $T < T_C$, et dans un champ extérieur $h \neq 0$, le comportement de l'aimantation en fonction du champ h , visible sur la fig.8.2b, présente un saut.

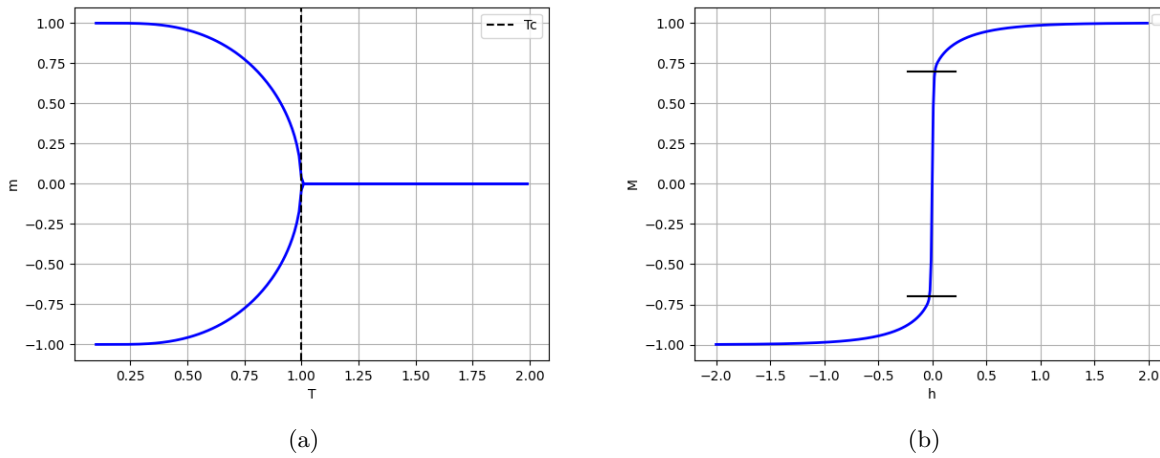


Figure 8.2: (a) Transition de 2nd ordre, m en fonction de T (b) Transition De 1er Ordre, m en fonction de h pour $T < T_c$ fixe ($T=0.8$).

Pourquoi cette non-analyticité devrait-elle étonner? Rappelons tout d'abord ce qu'est une fonction d'état. L'énergie libre par exemple, est donnée, pour un système à N particules, par:

$$F_N = -\frac{1}{\beta} \log Z_N = -\frac{1}{\beta} \log \sum_{conf, 2^N} e^{-\beta E_{conf}} \quad (8.1)$$

Mais alors, l'exponentielle est une fonction parfaitement analytique, une somme d'exponentielles aussi, et le logarithme d'une telle somme reste analytique. Sauf que ce qui nous intéresse en Physique Statistique est la limite thermodynamique, définie comme:

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F_N}{N} \quad (8.2)$$

Or, F_N peut être analytique en tout N , rien ne dit que la limite ne reste analytique! Ce qui amène à une première remarque: Une transition de phase ne peut arriver que dans la limite thermodynamique.

On pourrait remarquer que dans une situation physique réelle nous ne sommes jamais VRAIMENT dans la limite thermodynamique: un système contient toujours un nombre fini d'éléments (particules, spins...). On ne devrait donc pas s'attendre à des discontinuités. En effet, avec des instruments de mesure ou calculs numériques suffisamment précis nous pourrions toujours en réalité identifier que les transitions ne sont pas discontinues: il y a un minuscule domaine de transition. Ceci dit, dans toutes les situations pratiques ces détails échappent à l'observation et se placer dans la limite thermodynamique reste justifiable et utile.

8.2 Le modèle d'Ising/Curie-Weiss

Modèle d'Ising Curie-Weiss

Le modèle d'Ising est un modèle simplifié de la réalité où le magnétisme d'un seul atome est réduit à ± 1 et l'on note

$$S_i = \pm 1 \quad (\text{"Spin d'Ising"}) \quad (8.3)$$

Le modèle d'Ising est pertinent pour les systèmes ayant deux dimensions, quand l'une des deux est très anisotrope et que le moment s'organise dans une seule des dimensions. Pour le ferromagnétisme, on considère qu'il y a probablement une interaction entre les voisins, faisant que les spins voisins veulent être alignés dans la même direction. Le modèle de Curie-Weiss suppose que l'on a une force à très longue portée et que les spins interagissent tous entre eux :

$$\forall i, j = 1, \dots, N, \quad \mathbb{E}_{ij} = -JS_i S_j, \quad \text{Curie-Weiss} \quad (8.4)$$

Ainsi à température nulle les deux spins sont de même signe et à température infinie l'énergie ne compte pas donc les quatre configurations sont équiprobables. Le modèle est facile à résoudre mais une mauvaise représentation de la réalité car l'interaction est en vérité très locale. C'est un modèle de type "Champ moyen", ce qui veut dire que sur un réseau, l'approximation de champ moyen donne le même genre de résultat.

Ainsi les spins $S_i = \pm 1$, $\forall i, j = 1, \dots, N$, donnent 2^N états qui sont les positions des spins. L'Hamiltonien est alors

$$\mathcal{H} = \left[-\frac{1}{2N} \sum_{ij} S_i S_j \right] - h \sum_i S_i \quad (8.5)$$

Le terme $1/N$ permet d'avoir une énergie extensive. Si tous les spins sont 1, l'énergie est d'ordre N . Dans le cas où il y a un champ magnétique on rajoute le terme $-h \sum_i S_i$. Comme nous sommes dans un formalisme canonique :

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{2^N \text{ configurations}} e^{-\beta \mathcal{H}[\text{conf}]} = \sum_{S_i} e^{\frac{\beta}{2N} \sum_{i,j} S_i S_j + \beta h \sum_i S_i} \quad (8.6)$$

Grâce au modèle utilisé, chaque élément interagit avec chaque autre, il est donc possible d'introduire

$$\bar{S} = \frac{1}{N} \sum_i S_i, \quad \bar{S}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} S_i S_j, \quad \sum_{\{S\}} = \sum_{\bar{S}} \sum_{\{S|\bar{S}\}} \quad (8.7)$$

Il vient alors que :

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{\{\bar{S}\}} e^{\frac{\beta N}{2} \bar{S}^2 + \beta h N \bar{S}} \quad (8.8)$$

Le Hamiltonien ne dépend que de la valeur moyenne de S et plus des S_i . C'est donc la somme sur toutes les configurations, donc les valeurs possibles de \bar{S} du nombre de façons de réaliser \bar{S} que l'on définit $\Omega(\bar{S})$:

$$\Omega(\bar{S}) = \text{nombre de façons d'avoir en moyenne } \bar{S} \text{ avec } N \text{ spins} \quad (8.9)$$

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{\bar{S}} \Omega(\bar{S}) e^{\beta \frac{N}{2} \bar{S}^2 + \beta h \bar{S} N} = \sum_{\bar{S}} \bar{S} \binom{N}{N^+} e^{\beta \frac{N}{2} \bar{S}^2 + \beta h \bar{S} N} \quad (8.10)$$

Où N^+ est le nombre de spins positifs qui donne \bar{S} et \bar{S} est le spin moyen. Notons que cette formule, qui est encore exacte, n'est pas si compliquée et peut être évaluée numériquement (beaucoup de fois) par un ordinateur. On sait aussi que le nombre de façons d'obtenir \bar{S} défini comme $\Omega(\bar{S}) = \binom{N}{N^+}$ est borné :

$$\frac{e^{NH(\bar{S})}}{N+1} \leq \Omega(\bar{S}) \leq \frac{e^{NH(\bar{S})}}{N} \quad (8.11)$$

Avec la fonction entropie $H(x)$ définie comme :

$$H(x) = -\frac{1+x}{2} \log \left(\frac{1+x}{2} \right) - \frac{1-x}{2} \log \left(\frac{1-x}{2} \right) \quad (8.12)$$

Alors $Z_N(\beta, h)$ est également borné par

$$\frac{1}{N+1} \sum_{\bar{S}=-1, \delta \bar{S}=2/N}^1 e^{N(\beta \bar{S}^2/2 + \beta h \bar{S} + H(\bar{S}))} \leq Z_N(\beta, h) \leq \frac{1}{N} \sum_{\bar{S}=-1}^1 e^{N(\beta \bar{S}^2/2 + \beta h \bar{S} + H(\bar{S}))} \quad (8.13)$$

Ainsi en prenant le logarithme

$$\frac{1}{N} \log \sum_{\bar{S}=-1}^1 e^{N(\beta \bar{S}^2/2 + \beta h \bar{S} + H(\bar{S}))} + O\left(\frac{\log N}{N}\right) \leq \frac{\log Z_N(\beta, h)}{N} \leq \frac{1}{N} \log \sum_{\bar{S}=-1}^1 e^{N(\beta \bar{S}^2/2 + \beta h \bar{S} + H(\bar{S}))} + O\left(\frac{\log N}{N}\right) \quad (8.14)$$

Donc il est possible de trouver la limite de $\log Z_N(\beta, h)/N$ en l'infini en utilisant l'intégrale de Laplace

$$\frac{1}{N} \log \sum_{\bar{S}} e^{N\phi(\bar{S})} \quad \text{avec} \quad \phi(\bar{S}) = \frac{\beta}{2} \bar{S}^2 + \beta h \bar{S} + H(\bar{S}) \quad (8.15)$$

Ainsi vient le résultat

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\log Z_N(\beta, h)}{N} = \max_{m \in [-1, 1]} \left[\frac{\beta m^2}{2} + \beta h m + H(m) \right] \quad (8.16)$$

Remarque 1: En calculant

$$\frac{1}{N\beta} \partial_h \log(Z) = \frac{1}{N\beta Z} \sum_{\{c\}} \beta \left(\sum_i S_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{N} \langle \sum_i S_i \rangle = \text{magnétisation moyenne} \quad (8.17)$$

Nous obtenons exactement ce que l'on cherchait, une description du comportement moyen de la magnétisation du système, qui nous est donné par une dérivée de l'énergie libre.

Remarque 2: Les termes de la somme dans l'Eq.(8.10), qui donnent les "poids" pour un \bar{S} donné, peuvent également être bornés:

$$P(\bar{S} = m) = \frac{1}{Z} \Omega(m) e^{\beta N m^2 / 2 + \beta N h m} \quad (8.18)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{N+1} \frac{1}{Z} e^{\beta N m^2 / 2 + \beta N h m + \beta N H(m)} \leq P(\bar{S} = m) \leq \frac{1}{N} \frac{1}{Z} e^{\beta N m^2 / 2 + \beta N h m + \beta N H(m)} \quad (8.19)$$

$$\Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \log P(\bar{S} = m) \right) = \phi(m) - \phi(m^*) \quad (8.20)$$

$$\Rightarrow P(\bar{S} = m) \asymp e^{N[\phi(m) - \phi(m^*)]} \quad (8.21)$$

donc la probabilité de trouver une magnétisation m différente de m^* se comporte asymptotiquement comme une fonction de grande déviation.

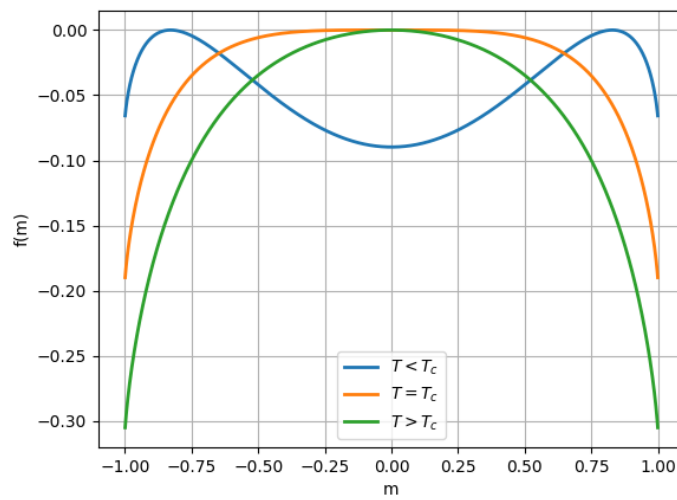


Figure 8.3: Fonction de grande déviation pour $T > T_C$, $T = T_C$ et $T < T_C$ en fonction de m pour un champ $h = 0$

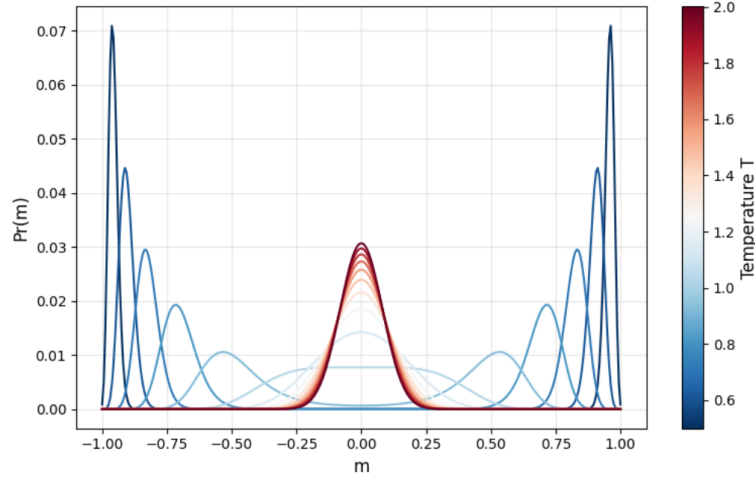


Figure 8.4: [ref: cour]

8.3 Analyse des états stables du système

Pour trouver les états stables il nous faut identifier les maximas de la fonction $\phi(m)$ car à cause de l'exponentielle, dans la limite, ils dominent.

$$\frac{\partial \phi(m)}{\partial m} = \beta m + \beta h + \frac{\partial H(m)}{\partial m} = 0 \quad (8.22)$$

$$\implies \beta(m + h) = \text{atanh}(m) \quad (8.23)$$

On voit donc que dans ce modèle, la magnétisation m^* à l'équilibre dans un champ magnétique externe h et à température T est fixée par l'équation de Curie-Weiss (dite aussi auto-consistante):

$$m^* = \tanh\left(\frac{m^* + h}{T}\right) \quad (8.24)$$

Cette équation ne peut pas être inversée pour isoler une variable sans perdre de solutions, il est plus commode de résoudre graphiquement en relevant les points auxquels les courbes $f_1(m) = m$ et $f_2(m) = \tanh\left(\frac{m+h}{T}\right)$ se croisent. La figure 8.5 montre ces solutions, nous y remarquons que pour $T < 1$ il y a 3 solutions, pour $T \geq 1$ la seule solution est $m^* = 0$. La présence de plusieurs minimums implique que l'énergie libre n'est pas une fonction convexe, ce qui va faire apparaître une non-équivalence des ensembles thermodynamiques. Reprenons l'expression de l'énergie libre donnée par l'équation 8.16, nous définissons de plus la fonction $f_m(m) = -\frac{1}{2}m^2 - H(m)T$ qui est l'énergie libre du système si $h = 0$. L'énergie libre peut alors se réécrire :

$$f(h, \beta) = \min_{m \in [-1, 1]} (f_m(m, \beta) - mh)$$

Nous reconnaissons que $f(h, \beta)$ est la transformée de Legendre de $f_m(m)$.

Remarque 1

$$-\frac{\partial f}{\partial h} = m^*$$

On peut prouver cette relation avec des dérivées en chaines en faisant attention au fait que dans la formule de l'énergie libre $f(h, \beta)$ on a $f_m(m(h, \beta), \beta)$

$$-\frac{\partial f(h, \beta)}{\partial h} = \frac{\partial f_m}{\partial h} \frac{\partial m}{\partial h} - m^* - h \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\partial m}{\partial h} \left[\frac{\partial f_m(m)}{\partial m} - h \right] - m^* = -m^*$$

Pour la dernière partie du calcul il faut se rappeler que nous avons effectué une transformée de Legendre, défini par le minimum d'une fonction. Donc la dérivée de celle-ci est bien nulle.

$$\frac{\partial}{\partial m} \left[\frac{f_m(m)}{\partial m} - h \right] = \frac{\partial f_m(m)}{\partial m} - h = 0$$

Remarque 2 On pourrait croire que

$$f_m(m, \beta) = \min_h [f_h(h, \beta) + mh]$$

Attention : on ne peut pas dire ça ici parce que la fonction $f(h, \beta)$ n'est pas convexe comme vu précédemment. La double transformée de Legendre de $f(h, \beta)$ donne son enveloppe convexe. Puisqu'il n'y a pas de bijection entre les ensembles, ces derniers ne sont pas équivalents.

Remarque 3

$$\frac{\partial f_m(m)}{\partial m} = h$$

On peut le prouver avec le même raisonnement que précédemment.

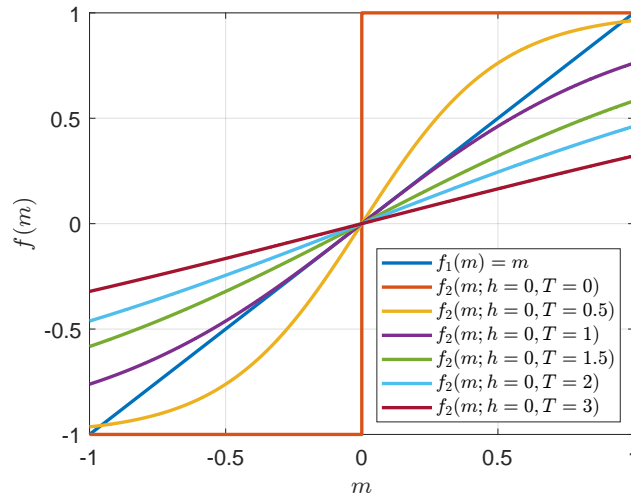


Figure 8.5: Les croisement avec $f_1(m)$ sont les solutions m^* pour différentes valeurs de T à champ magnétique externe $h = 0$

Si on revient sur ce que l'on a vu précédemment. Lorsque nous étudions m^* en fonction de T , nous observons une fonction continue avec une transition de deuxième ordre (8.2a). et en regardant m^* en fonction de T , nous observons une fonction avec une transition de premier ordre (8.2b).

Rappel : nous obtenons une transition de premier ordre, car la fonction étudié a deux minimums locaux. et quand h augmente la position du maximum réel passe d'un coup d'une valeur négative à une valeur positive. Cela explique la discontinuité de la transition de second ordre.

Or nous sommes dans une situation où il y a des maximums locaux. Lorsque h augmente la fonction passe par différents états. Au départ (h croissant) la fonction a un seul maximum. la phase de transition de 1 à 2 maximums s'appelle la spinodale, après cela la fonction a 2 maximums locaux. Ensuite, le pseudo-maximums devient le vrai maximums (après le saut) puis on a de nouveau le passage de la spinodale. Dans la région centrale, entre les deux spinodales il y a 3 solutions potentielles, je cherche la bonne solution.

Classification de Landau Voir les transitions de phase comme étant les maximisations d'un certain potentiel donne lieu à une classification valable tout le temps (avec l'image "champ moyen", presque tout le temps sinon). C'est ce qu'on appelle la classification de Landau. Si l'état initial du système maximise le potentiel et soudainement n'est plus un maximum et change donc spontanément, il s'agit d'une transition continue. Si une nouvelle solution (maximum local) apparaît et les deux solutions se croisent, il s'agit d'une transition discontinue. Cette classification est due à Lev Landau, qui a développé une théorie générale des transitions de phase.

Théorème : Loi des aires ou Construction de Maxwell Nous sommes dans le cas où il y a 3 solutions, ainsi nous avons une fonction $h(m)$ qui coupe 3 fois l'axe m . On dénote les 3 solutions m_- , m_0 et m_+ . L'aire sous la courbe entre m_- et m_0 est A_1 , entre m_0 et m_+ est A_2 .

Alors,

$$A_1 = A_2$$

Preuve

$$A_1 = \int_{m_-}^{m_0} h(m) dm \quad (8.25)$$

$$= \int_{m_-}^{m_0} \frac{\partial f_m(m)}{\partial m} dm = [f_m(m)]_{m_-}^{m_0} \quad (8.26)$$

$$= f_m(m_0) - f_m(m_-) \quad (8.27)$$

de la même manière

$$A_2 = f_m(m_0) - f_m(m_+) \quad (8.28)$$

Les deux aires sont égales lorsque $f_m(m_-) = f_m(m_+)$ le moment où les deux maximums se croisent.

Exemple : modèle de Van der Waals Le cas du modèle de Van der Waals est une application de cette loi des aires.

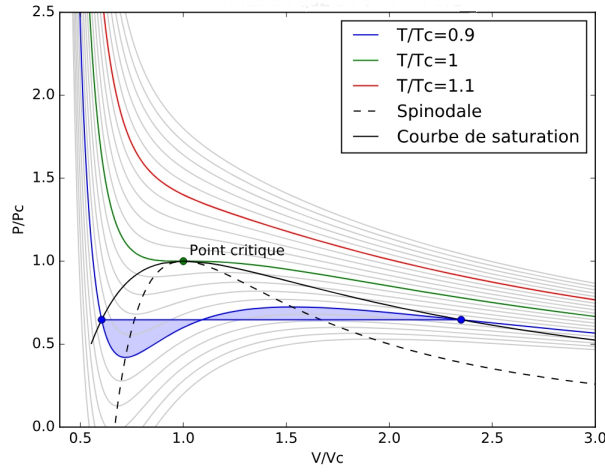


Figure 8.6: Isothermes du gaz de Van der Waals

8.4 Brisure Spontanée de symétrie

Le modèle de Curie-Weiss illustre bien le phénomène de brisure spontanée de symétrie. Dans ce cas, le système a tendance à rester sur un état qui minimise localement l'énergie libre malgré la présence d'autres minimums d'énergie libre. Pour le champ magnétique externe $h = 0$ et une température $T < T_C$, on a deux minimums m^+ et m^- de l'énergie libre avec $f(m^*) = f(m^+) = f(m^-)$. Les deux états sont alors équiprobables puisque $\mathbb{P}(\bar{S} = m) \asymp e^{-(N(f(m) - f(m^*)))}$, pourtant la probabilité qu'un système mesuré dans l'état s^+ passe dans l'état s^- (ou vice-versa) est très faible. Ceci arrive parce que le système doit, pour passer d'un état à un autre, passer par des états intermédiaires qui sont eux exponentiellement rares. Si pour passer m^+ à m^- , le minimum d'énergie libre par lequel il faut passer est donné par $f(m_{\max})$, en notant $\Delta f = f(m_{\max}) - f(m^*)$, il suit que:

$$\mathbb{P}_{m^+ \rightarrow m^-} \propto e^{-N\Delta f} \quad (8.29)$$

et le temps nécessaire au passage d'une barrière d'énergie libre Δf est τ donné par:

$$\tau \propto e^{N\Delta f} \quad (8.30)$$

Ce dernier point est l'énoncé de la loi d'Arrhenius.

Ici encore nous voyons une limitation du modèle, car en réalité nous observons des temps de transitions d'échelle raisonnable, qui ne sont pas exponentiels en N . L'hypothèse suspicieuse est celle de l'interaction entre toutes deux particules du réseau.

8.4.1 Métastabilité

Dans le modèle de Curie-Weiss, la métastabilité se manifeste comme une conséquence directe de la structure de l'énergie libre $f(m)$. Si depuis un minimum local le système doit passer une barrière d'énergie libre Δf pour atteindre un autre minimum local, le temps nécessaire à cette transition sera proportionnel à $e^{N\Delta f}$ par la loi d'Arrhenius. Il est donc possible pour un système dans un état qui est un minimum local de l'énergie libre d'y rester pour un temps exponentiellement grand en N . L'état est alors dit métastable parce que le système a tendance à rester dans cet état sans pour autant qu'il soit le minimum global de l'énergie libre.

Dans la région spinodale, où il existe trois solutions, la dynamique du système devient particulièrement intéressante. Si l'on démarre dans un minimum local, le système y reste piégé pour un temps exponentiellement long, même si ce n'est pas l'état d'équilibre global. Ce phénomène est particulièrement visible dans les transitions de premier ordre, où les minima se croisent mais continuent d'exister pendant un certain temps après leur croisement.

Cette métastabilité conduit à l'hystérèse, où l'état du système dépend de son histoire. Par exemple, en partant d'un champ h très positif et en le diminuant lentement, le système suit une trajectoire différente de celle qu'il suit lorsqu'on augmente le champ depuis des valeurs très négatives. Le système ne saute d'un état à l'autre qu'aux points spinodaux, où le minimum local disparaît complètement.

Ce phénomène, bien que surestimé dans le modèle de champ moyen en termes de temps de transition, est observé dans de nombreux systèmes physiques. Par exemple, on peut observer :

- de l'eau surfondue (liquide en dessous de 0°C)
- des solides qui restent solides au-dessus de leur point de transition

Il est important de noter que dans les systèmes réels en dimension finie, les temps de transition sont généralement plus courts que ceux prédits par le modèle de champ moyen, mais le phénomène de métastabilité reste néanmoins observable et pertinent.

8.5 Approximation de champ moyen

Le modèle de Curie-Weiss fait l'hypothèse suivante:

$$\mathcal{H} = -\alpha \sum_{i,j} S_i S_j = -\alpha N \sum \left(\frac{\bar{S}}{N} \right)^2 \quad (8.31)$$

Ceci est donc beaucoup plus simple à résoudre, mais n'est manifestement pas physique, car les interactions réelles entre spins sont d'origine quantique et électromagnétique et décroissent avec la distance.

Nous aimerions désormais partir de modèles plus proches de ce qu'on attend d'un système ferromagnétique réel, mais quand même calculer sa fonction de partition de manière simple, avec une approximation. Pour ce faire, il existe toujours un type d'approximation qui, même s'il n'est pas physique au départ, produit des résultats similaires au modèle de Curie-Weiss. C'est ce qu'on appelle l'approximation de champ moyen. Le modèle de Curie-Weiss est souvent appelé un "modèle champ moyen". Un modèle champ moyen est un modèle où l'approximation de champ moyen est exacte.

8.5.1 Le modèle d'Ising

Le modèle d'Ising doit être de dimension finie. En général, les objets sont en 3D. Un modèle plus pertinent donne l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (8.32)$$

où le symbole $\langle i, j \rangle$ signifie que la somme est appliquée sur les i et j voisins sur un réseau.

Le modèle peut aussi être représenté en 2D (un matériel ferromagnétique étalé sur une couche) ou en 1D (une ligne composée de spins). Dans ce modèle, les spins interagissent uniquement avec leurs voisins de

réseau, ce qui est plus proche de la réalité que lorsqu'ils interagissent avec tous les autres spins du réseau. Le modèle de Curie-Weiss est un modèle d'Ising de dimension infinie car l'interaction d'un spin se fait avec tous les autres, il n'est donc pas très physique. Cependant, on comprend très bien le modèle d'Ising pour des dimensions supérieures à 3 (Le modèle est extrêmement dur à résoudre en dimension 3).

On s'intéresse donc au problème suivant :

$$Z(\beta, h) = \sum_{\{\vec{S}\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\{\vec{S}\}} e^{\sum_{\langle i, j \rangle} J S_i S_j - h \sum_i S_i} \quad (8.33)$$

où la somme se fait sur les 2^N configuration de spins. Pour calculer Z , l'astuce de dire que l'hamiltonien ne dépend que de la valeur moyenne des spin ne marche pas dans ce cas car l'hamiltonien se calcule sur les voisins et non l'ensemble des spins. La somme dans l'hamiltonien peut être calculée en 1D et il existe aussi une solution exacte en 2D, sinon ils est très difficile de calculer l'hamiltonien.

Il existe une approximation sous laquelle l'énergie libre du modèle d'Ising en dimension finie est exactement donnée à une constante près par la solution du modèle du Curie-Weiss.

Il y a deux méthode différentes pour y arriver.

8.5.2 Méthode 1: Méthode Variationnelle

Dans la méthode variationnelle, plutôt que de regarder la réalité qui est donnée par

$$P_B(\vec{S}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{S})} \quad (8.34)$$

où $P_B(\vec{S})$ est la probabilité de Boltzmann, on va essayer de deviner cette probabilité. On cherche donc un "Ansatz" que l'on notera par $P_{\text{Guess}}(\vec{S})$ de sorte à ce qu'elle soit le plus proche possible de $P_B(\vec{S})$.

Definition 8.1 (Énergie libre de Gibbs)

L'Énergie libre de Gibbs est une fonctionnelle notée $\mathcal{F}_{\text{Gibbs}}$.

$$\mathcal{F}_{\text{Gibbs}} = \langle \mathcal{H} \rangle_{P_{\text{Guess}}} - T H(P_{\text{Guess}}) \quad (8.35)$$

Ici, $\langle \mathcal{H} \rangle_{P_{\text{Guess}}}$ signifie que l'énergie est moyennée en utilisant la probabilité P_{Guess} que l'on suppose et $H(P_{\text{Guess}})$ est l'entropie de Shannon associée à P_{Guess} .

L'énergie libre de Gibbs est un concept utile grace au théorème suivant :

Theorem 8.2 (Inégalité variationnelle)

$\forall P_{\text{Guess}} :$

$$(i) F \leq \mathcal{F}_{\text{Gibbs}}(P_{\text{Guess}})$$

$$(ii) F = \mathcal{F}_{\text{Gibbs}}(P_{\text{Guess}}) \iff P_{\text{Guess}} = P_B$$

Proof 1

$$\left\langle \log \left[P_B(\vec{S}) \right] \right\rangle_{P_{Guess}} = -\beta \langle \mathcal{H} \rangle_{P_{Guess}} - \log(Z) \quad (8.36)$$

$\log(Z)$ sort de la moyenne car il ne dépend pas de \vec{S} . Il vient ensuite :

$$F = -T \log(Z) = \langle \mathcal{H} \rangle_{P_{Guess}} + T \left\langle \log \left[P_B(\vec{S}) \right] \right\rangle_{P_{Guess}} \quad (8.37)$$

Ensuite, l'on va ajouter et enlever l'entropie de Boltzmann :

$$F = \langle \mathcal{H} \rangle_{P_{Guess}} - TH(P_{Guess}) + T \left[\left\langle \log \left[P_B(\vec{S}) \right] \right\rangle_{P_{Guess}} + H(P_{Guess}) \right] \quad (8.38)$$

On retrouve l'expression de l'énergie libre de Gibbs et on développe les autres termes :

$$F = \mathcal{F}_{Gibbs} + T \left[\int P_{Guess}(\vec{S}) \log \left(P_B(\vec{S}) \right) d\vec{S} - \int P_{Guess}(\vec{S}) \log \left(P_{Guess}(\vec{S}) \right) d\vec{S} \right] \quad (8.39)$$

on regroupe les deux intégrales, ce qui va faire apparaître la divergence de Kullback-Leibler notée D_{KL} :

$$F = \mathcal{F}_{Gibbs} - T \int P_{Guess}(\vec{S}) \log \left(\frac{P_{Guess}(\vec{S})}{P_B(\vec{S})} \right) d\vec{S} = \mathcal{F}_{Gibbs} - TD_{KL}(P_{Guess}||P_B) \quad (8.40)$$

Pour conclure la preuve, on rappelle les propriétés de $D_{KL}(p||q)$:

$$(i) \ D_{KL}(p||q) \geq 0$$

$$(ii) \ D_{KL}(p||q) = 0 \iff p = q$$

On obtient alors l'inégalité variationnelle souhaitée.



La preuve est réalisée en faisant les calculs avec les spins, mais ce raisonnement peut s'appliquer pour tous les systèmes.

8.5.3 Méthode 2: Approximation champ moyen

L'approximation champ moyen consiste à faire un "Guess" P_{Guess} qui soit **simple**, **homogène** et **factorisé**. On suppose donc que tous les spins sont indépendants. On a alors :

$$P_{Guess}(\vec{S}) = \prod_{i=1}^N \left(\frac{1+m_i}{2} \delta(S_i - 1) + \frac{1-m_i}{2} \delta(S_i + 1) \right) \quad (8.41)$$

où tous les $m_i = m$ car la probabilité est identique pour tous les spins car ils sont indépendants. P_{Guess} est **homogène** car la probabilité est identique pour tous les spins, **factorisée** car les S_i n'interagissent pas avec d'autres spins, et **simple** car le produit ne dépend que d'un paramètre. Il faut maintenant calculer l'énergie libre de Gibbs :

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{P_{Guess}} = \int \left[-\frac{J}{2} \sum_i \sum_{j \in \partial_i} S_i S_j - h \sum_i S_i \right] \quad (8.42)$$

où $j \in \partial_i$ signifie les j dans le voisinage de i . Comme tous les spins sont indépendant, l'expression précédente fais intervenir la valeur moyenne de chaque spin. Il vient :

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{P_{Guess}} = -\frac{J}{2} N c m^2 - h N m \quad (8.43)$$

où c est le nombre de voisins.

On veut maintenant calculer l'entropie. Si $P(S_1, \dots, S_N) = \prod_{i=1}^N Q(S_i)$, alors $H(P) = \sum_{i=1}^N H(Q_i)$. Ainsi :

$$\int p \log(p) = -N \left[\frac{1+m}{2} \log\left(\frac{1+m}{2}\right) + \frac{1-m}{2} \log\left(\frac{1-m}{2}\right) \right] = H_{\text{Bin}}(m) \quad (8.44)$$

L'énergie libre de Gibbs par spin est donc donnée par :

$$\frac{1}{N} \mathcal{F}_{Gibbs}(m) = -\frac{Jc}{2} m^2 - h m + T H_{\text{Bin}}(m) \quad (8.45)$$

La meilleure énergie libre de Gibbs correspond au minimum sur le paramètre !

$$f_{C.M}^{\text{Approx}}(h, \beta) = \min_h \left[-\frac{Jc}{2} m^2 - h m + T H_{\text{Bin}}(m) \right] \quad (8.46)$$

Le paramètre m^* qui minimise l'énergie libre de Gibbs est

$$m^* = \tanh(\beta(Jc m^* + h)) \quad (8.47)$$

L'approximation champ moyen peut se voir de la manière suivante, reprenons l'expression de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = -\sum_i J S_i \sum_{j \in \partial_i} S_j - h \sum_i S_i = \sum_i \left(-J S_i \underbrace{\sum_{j \in \partial_i} S_j}_{(*)} - h S_i \right) \quad (8.48)$$

On remplace $(*)$ par leur valeur moyenne, ce qui donne :

$$\mathcal{H} = \sum_i (-J S_i h^{\text{eff}}), \quad h^{\text{eff}} = h + c m \quad (8.49)$$

On peut alors calculer la valeur moyenne de S_i :

$$m = \bar{S}_i = \frac{e^{\beta[\frac{Jc}{2} + h]} - e^{-\beta[\frac{Jc}{2} + h]}}{e^{\beta[\frac{Jc}{2} + h]} + e^{-\beta[\frac{Jc}{2} + h]}} = \tanh[\beta(Jc m + h)] \quad (8.50)$$

8.6 Gaz de particules en champ moyen

Soient N particules de masse m et de vecteur de vitesse \vec{p} et l'énergie cinétique $E_c = \frac{|\vec{p}|^2}{2m}$. On définit le potentiel $U(\vec{x}_i, \vec{x}_j) \equiv U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$. Le Hamiltonien s'écrit $\mathcal{H}(\{\vec{x}_i\}_{i=1}^N, \{\vec{p}_i\}_{i=1}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U(|\vec{x}_j - \vec{x}_i|)$. Pour que le modèle soit réaliste physiquement, il doit prendre en compte le fait que les particules sont solides et ne peuvent pas se superposer. Nous imposons cette condition en précisant que pour un certain r_0 , $U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j| < r_0) = \infty$, nous définissons aussi $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ qui est le volume occupé par une particule. Le but est de calculer la fonction de partition du système :

$$\begin{aligned}
Z_N(\beta) &= \frac{1}{h^{3N}} \int \Pi_{i=1}^N d\vec{x}_i \Pi_{i=1}^N d\vec{p}_i e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{x}_i\}_{i=1}^N, \{\vec{p}_i\}_{i=1}^N)} \\
&= \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} \int \Pi_{i=1}^N d\vec{x}_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U(|\vec{x}_j - \vec{x}_i|)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} Q(\beta)
\end{aligned} \tag{8.51}$$

La partie cinétique du Hamiltonien est une intégrale Gaussienne qui peut être facilement calculée, c'est l'intégrale sur les positions $Q(\beta)$ appelée intégrale de configuration qui peut être difficile selon la forme du potentiel. Dans le cas $U(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = 0, \forall i, j$ le cas du gaz parfait est retrouvé et $Q(\beta) = V^N$. Pour un potentiel plus compliqué, c'est ici qu'il faut utiliser l'approximation en champ moyen pour simplifier le potentiel :

$$\sum_{i,j} U(|\vec{x}_j - \vec{x}_i|) \approx \frac{1}{V} \sum_{i,j} \int_V d\vec{x}_j U(|\vec{x}_j - \vec{x}_i|) = \frac{N}{2V} \sum_i \int_V d\vec{x} U(|\vec{x} - \vec{x}_i|) = -\frac{\alpha}{V} N^2 \tag{8.52}$$

D'abord, nous approximons le potentiel total par la somme des potentiels moyens de chaque particule individuelle. En négligeant les effets de bord et en supposant une certaine homogénéité, il est ensuite possible de dire que l'intégrale en \vec{x} est indépendante de la valeur de \vec{x}_i et vaut donc une constante -2α (le signe négatif est ajouté arbitrairement pour se rappeler que l'énergie est négative). Puisque $U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j| < r_0) = \infty$, $\exp(-\beta U(|\vec{x}_i - \vec{x}_j| < r_0)) = 0$, l'intégration peut donc être réduite de V à un sous-volume $V \setminus V_0$ excluant le volume occupé par la particule en \vec{x}_i . Cette approximation peut être substituée dans l'intégrale de configuration qui n'est plus que le produit de N intégrales d'une constante sur un volume $V - V_0$:

$$Q(\beta) = \Pi_{i=1}^N \int_{V \setminus V_0} d\vec{x}_i e^{-\frac{\alpha}{V} N^2} = e^{-\frac{\alpha}{V} N^2} (V - V_0)^N \tag{8.53}$$

À l'aide de cette fonction de partition nous pouvons calculer la pression $P = -\partial F / \partial V$. On obtient alors l'équation suivante:

$$\left(P + \frac{\alpha N^2}{V^2} \right) (V - N v_0) = N R T \tag{8.54}$$

Qui est l'équation d'état du gaz de Van der Waals. Cette équation ressemble à celle d'un gaz parfait, mais c'est un meilleur modèle car il prédit notamment les transitions d'état liquide-gaz.