Thermodynamique – TD n° 5 : Alliages binaires et modèles unidimensionnels

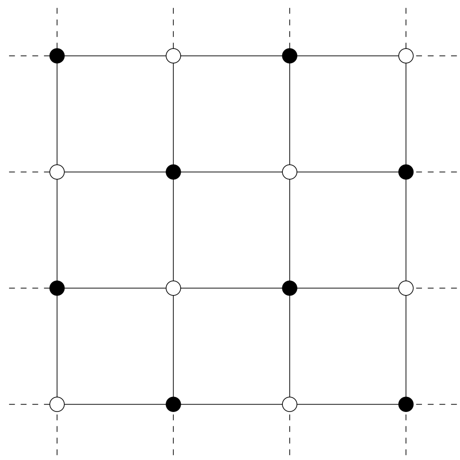
Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Mars 2012

1 Transition ordre-désordre dans les alliages binaires

Certains alliages binaires (CuZn par exemple) présentent une transition de phase au sein de leur phase solide : à température nulle les deux types d'atomes sont répartis périodiquement au sein du réseau, alors qu'à plus haute température le réseau existe toujours mais les deux types d'atomes le remplissent aléatoirement. On va voir que cette transition est en fait très proche de celle (ferromagnétique) du modèle d'Ising.

On considère un réseau cubique en dimension d, de longueur L supposée paire, avec des conditions périodiques, et l'on note $N = L^d$ le nombre de sites du réseau (la longueur de maille est donc prise égale à 1). On divise le réseau en deux sous-réseaux α et β alternés, comme schématisé sur la figure pour $d = 2$:



Le réseau est rempli par N atomes de type A et B en quantités égales, $N_{\rm A} = N_{\rm B} = N/2$. On ne tient compte que des interactions entre sites plus proches voisins, et l'on note $\epsilon_{\rm ij}$ l'énergie de liaison entre deux sites occupés par des atomes de type i et j (i et j prennent les valeurs A ou B).

1. Quel est, en fonction de la dimension d, le nombre z de plus proches voisins d'un site ? Quel est le nombre total de liaisons au sein du réseau ?
2. On note $N_{\rm ij}$ le nombre de liaisons entre deux sites occupés par des atomes de type i et j. Exprimer $N_{\rm AA}$ et $N_{\rm BB}$ en fonction de $N_{\rm AB}$. En déduire que l'énergie totale du cristal s'écrit
$$E = \frac{zN}{4}(\epsilon_{\rm AA} + \epsilon_{\rm BB}) + N_{\rm AB}\left(\epsilon_{\rm AB} - \frac{\epsilon_{\rm AA} + \epsilon_{\rm BB}}{2}\right) . \qquad (1)$$
Etablir une condition sur $v = (\epsilon_{\rm AA} + \epsilon_{\rm BB})/2 - \epsilon_{\rm AB}$ pour qu'à température nulle les atomes d'un type soient tous sur un des deux sous-réseaux (on parle alors de cristal ordonné). Que se passe-t-il, à température nulle, si cette condition n'est pas vérifiée ?
3. Pour chaque site l du réseau on introduit une variable $S_l = \pm 1$, telle que $S_l = +1$ si l est dans le sous-réseau α et occupé par un atome de type A, ou dans le sous-réseau β et occupé par un

atome de type B. Montrer que l'on peut écrire l'énergie sous la forme

$$E_0 - J \sum_{\langle l,m \rangle} S_l S_m \ , \tag{2}$$

où la somme est sur les paires de sites plus proches voisins. On exprimera E_0 et J en fonction des données du problème.

4. Quelle condition sur l'aimantation des deux sous-réseaux découle de la conservation du nombre de particules de chaque type ? Cette condition est-elle contraignante dans la limite thermodynamique ?
5. A quelle condition sur la dimension d le modèle défini par l'énergie (2) présente-t-il une transition de phase ? On note $T_c^{\mathrm{I}}(J)$ sa température critique. Quelle est la forme de sa dépendance en J ? En déduire la forme de la température critique du modèle d'alliage binaire.
6. Rappeler le comportement du paramètre d'ordre $\langle S_l \rangle$ du modèle (2) en fonction de la température. Quel est le paramètre d'ordre correspondant pour le modèle d'alliage binaire ?

2 Modèles unidimensionnels

2.1 La chaîne d'Ising

On considère une chaîne de N spins d'Ising $\sigma_i = \pm 1$, $i \in [0, N-1]$, avec conditions aux bords périodiques $\sigma_N = \sigma_0$, en équilibre avec un thermostat. La probabilité d'une configuration est donc $e^{-\beta H}/Z$, où Z est la fonction de partition qui normalise cette distribution. Les moyennes selon cette loi de probabilité seront notées $\langle \bullet \rangle$. On prendra comme Hamiltonien :

$$H = -J \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \ . \tag{3}$$

1. Que représentent J et h ? Quel est le signe de J pour un modèle ferromagnétique ?
2. Mettre la fonction de partition sous la forme :

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=0}^{N-1} T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \ , \tag{4}$$

avec T symétrique.

3. Introduire une matrice $\mathbb{T}$, d'ordre 2, telle que $\mathbb{T}_{\sigma\sigma'} = T(\sigma, \sigma')$.
4. Exprimer Z en fonction de $\mathbb{T}$.
5. Trouver les valeurs propres $\lambda_\pm$ de $\mathbb{T}$ ($\lambda_+ > \lambda_-$).
6. Exprimer la densité d'énergie libre par spin $f = -\frac{1}{N\beta} \ln Z$ en fonction des $\lambda_\pm$, simplifier le résultat dans la limite thermodynamique $N \to \infty$.
7. On s'intéresse à l'aimantation moyenne par spin $m = \langle \sigma_i \rangle$. Exprimer m en fonction de $\mathbb{T}$ et de la matrice $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \ . \tag{5}$$

8. Trouver une autre expression de m en fonction d'une dérivée de f, montrer que dans la limite thermodynamique :

$$m = \frac{\mathrm{sh}(\beta h)}{\sqrt{\mathrm{sh}^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}} \ . \tag{6}$$

Tracer l'allure de cette courbe en fonction de h à différentes températures. Y a-t-il une transition de phase dans ce modèle ?

9. Dans cette question et la suivante on prendra $h = 0$. On considère la fonction de corrélation de deux spins à distance k dans une chaîne de longueur N, définie par $C_N(k) = \langle \sigma_i \sigma_{i+k} \rangle$. L'exprimer en fonction de $\mathbb{T}$ et de $\hat{\sigma}$.
10. Montrer que dans la limite thermodynamique ($N \to \infty$ avec k fixé) cette fonction de corrélation se simplifie en $C(k) = e^{-k/\xi}$, où ξ est la longueur de corrélation, qu'on explicitera, et dont on représentera l'allure en fonction de la température. Voit-on une transition de phase sur cette quantité ?

2.2 La chaîne d'Ising avec interactions à seconds voisins

On considère maintenant le modèle d'Ising unidimensionnel avec des interactions à premiers et seconds voisins :

$$H = -J_1 \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - J_2 \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+2} \ , \tag{7}$$

et on étend la condition aux limites périodiques à $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. On supposera N pair.

1. Mettre la fonction de partition sous la forme :

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=0}^{(N/2)-1} T((\sigma_{2i}, \sigma_{2i+1}), (\sigma_{2i+2}, \sigma_{2i+3})) \ . \tag{8}$$

2. Donner une matrice $\mathbb{T}$ d'ordre 4 telle que $Z = \mathrm{Tr}\, \mathbb{T}^{(N/2)}$.
3. Le théorème de Perron-Frobenius affirme qu'une matrice réelle M (pas forcément symétrique) dont tous les éléments sont strictement positifs admet une valeur propre λ_0 non-dégénérée et strictement positive, et telle que le module de toutes les autres valeurs propres est strictement inférieur à λ_0. En utilisant ce résultat, discuter la possibilité d'une transition de phase dans ce modèle, et plus généralement dans tout modèle unidimensionnel à variables discrètes et à portée finie.