

TRANSITION DE PHASE ET PHÉNOMÈNES COLLECTIFS COMPLEXES

Ce document est un résumé lacunaire du cours.

Bibliographie sommaire

Voici une courte liste de références bibliographiques :

- Phase Transitions and Collective Phenomena cours en ligne de B. Simons. Disponible à l'adresse <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~bds10/phase.html>
- Principles of Condensed Matter Physics par P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, (Cambridge University Press, 2000). Chapitres 4 et 5.
- Physique Statistique par L. Landau et E. Lifchitz. Volume 5 du cours de physique théorique (Mir, 1989). Chapitre XIV. La partie sur les symétries et la théorie des groupes n'est pas au programme, mais le reste est très lisible.
- Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group par N. Goldenfeld (Westview Press, 1992).

Je suis joignable par e-mail: nicolas.pavloff@u-psud.fr

Ce texte est disponible en ligne au format PDF à l'adresse :
http://lptms.u-psud.fr/userpage/nicolas_pavloff/enseignement/
version du 7 novembre 2013

Chapitre 0 : Rappels

1 Rappels de mathématique

- Pour $\beta \in \mathbb{C}$, $a \in \mathbb{C}$ et $\alpha \in \mathbb{R}^+$ on a

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha(x-a)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\beta^2/(4\alpha)}. \quad (0.1)$$

- La formule suivante apparaîtra ponctuellement à la fin du cours. Pour $x \in \mathbb{R}$ on a

$$\operatorname{sgn}(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{z e^{izx}}{z^2 + \epsilon^2}. \quad (0.2)$$

Elle se démontre facilement en travaillant dans le plan complexe. Le rapport $z/(z^2 + \epsilon^2)$ a deux pôles: $\pm i|\epsilon|$. Si $x > 0$ (resp. $x < 0$) on ferme le contour par le haut (resp. le bas) et il est alors facile de se convaincre que l'intégrale dans le membre de droite de (0.2) vaut $\operatorname{sgn}(x) \exp(-|\epsilon x|)$. La limite $\epsilon \rightarrow 0$ donne le résultat (0.2).

- Méthode du col:

Soit à évaluer de manière approchée l'intégrale

$$I = \int_a^b dt e^{-f(t)}, \quad (0.3)$$

où l'allure de f est représentée ci-contre. La contribution dominante à I vient du voisinage de t_c . On écrit $f(t) \simeq f(t_c) + \frac{1}{2}f''(t_c)(t-t_c)^2 + \dots$. Cela donne (en étendant le domaine d'intégration à tout l'axe réel (et en utilisant $\int_{\mathbb{R}} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$)

$$I \simeq e^{-f(t_c)} \sqrt{\frac{2\pi}{f''(t_c)}}. \quad (0.4)$$

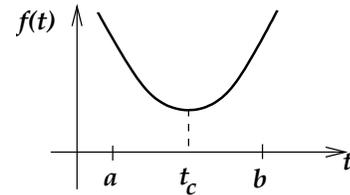


Figure 1: Allure de la fonction $f(t)$ apparaissant dans la définition de l'intégrale (0.3).

On s'est autorisé à intégrer la gaussienne qui approxime $\exp(-f)$ sur tout \mathbb{R} alors que dans I l'intervalle d'intégration est limité. Cette approximation n'est valable que si $(b-t_c)^2$ et $(a-t_c)^2$ sont grands devant $1/f''(t_c)$ (auquel cas l'erreur commise est exponentiellement faible).

Exemple: $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt$, où $x \in \mathbb{R}^*$. La fonction Γ est une généralisation de la factorielle pour un argument x réel. En effet, on montre facilement par récurrence que pour un entier $n \geq 1$ on a $\Gamma(n) = (n-1)!$

Pour évaluer Γ de manière approchée en utilisant la méthode du col on écrit $\Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} \exp\{-f(t)\} dt$ où $f(t) = t - x \ln t$. f' s'annule pour $t_c = x$ et on a $f''(t_c) = \frac{1}{x}$. L'approximation (0.4) donne alors $\Gamma(x+1) \simeq \sqrt{2\pi x} (x/e)^x$. C'est la formule de Stirling.

Application: Au chapitre ?? nous serons amenés à considérer la fonction

$$g(X) = \int_0^\infty \frac{dt}{t^{d/2}} \exp\left\{-t - \frac{X^2}{4t}\right\}, \quad (0.5)$$

où $d > 0$ et $X > 0$ [cf. (II.29)]. On pose ici $f(t) = t + \frac{X^2}{4t} + \frac{d}{2} \ln(t)$. f' s'annule en $t_c = \frac{1}{2}[-\frac{d}{2} + \sqrt{(d/2)^2 + X^2}]$ et $f''(t) = X^2/(2t^3) - d/(2t^2)$. Il faut distinguer 2 cas:

- Lorsque $X \gg 1$: $t_c \simeq X/2$, $f(t_c) \simeq X + \frac{d}{2} \ln(X/2)$ et $f''(t_c) \simeq 4/X$. L'approximation du col conduit à $g(X) \simeq X^{(1-d)/2} \exp(-X) \sqrt{\pi/2}$.
- Lorsque $X \ll 1$: $t_c \simeq X^2/(2d)$ et $f''(t_c) \simeq 2d^3/X^4$. Ici la méthode du col n'est pas applicable car à la borne inférieure d'intégration ($a = 0$) on n'a pas $(a - t_c)^2 f''(t_c) \ll 1$ et on ne peut donc pas approcher G par une intégrale gaussienne sur tout \mathbb{R} . Par contre il reste vrai que le maximum de l'intégrand est atteint pour $t_c \simeq X^2/(2d)$, et donc dans la région du maximum le terme en t dans $f(t)$ est négligeable devant le terme $X^2/(4t)$. On peut donc écrire $g(X) \simeq \int_0^\infty \frac{dt}{t^{d/2}} \exp\{-X^2/(4t)\}$. Un changement de variable simple montre alors que $g(X) \simeq \Gamma(\frac{d}{2} - 1)/X^{d-2}$. Ce résultat n'est valable que lorsque $d > 2$. Les cas $d = 1$ et 2 doivent être traités séparément.

2 Fonction de partition “incomplète”

On se place dans la configuration où le système est en équilibre avec un thermostat et on travaille dans l'ensemble canonique. La fonction de partition canonique est $Z = \sum_{\text{conf}} \exp\{-\beta E_{\text{conf}}\}$. Soit ϕ un paramètre qui dépend de l'état du système (son énergie, sa magnétisation...). La probabilité d'observer le système dans un des états où le paramètre prend la valeur ϕ est

$$P(\phi) = \frac{Z_L(\phi)}{Z} \quad \text{où} \quad Z_L(\phi) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\text{conf } \phi} e^{-\beta E_{\text{conf}}}. \quad (0.6)$$

Z_L est une “fonction de partition incomplète”¹ qui ne prend en compte que les configurations où le paramètre prend la valeur ϕ , c'est ce que veut dire la notation $\sum_{\text{conf } \phi}$ dans la formule (0.6). Le ϕ le plus probable (notons le ϕ_c) est celui où $P(\phi) \propto Z_L(\phi)$ est le plus grand; c'est donc celui pour lequel l'énergie libre partielle $F_L(\phi) \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln Z_L(\phi)$ est la plus faible. En outre, si $F_L(\phi)$ est bien une quantité extensive, alors les fluctuations autour de ϕ_c sont négligeables à la limite thermodynamique et $F = -k_B T \ln Z \simeq F_L(\phi_c)$.

Démonstration: la fonction de partition complète Z est une somme sur toutes les configurations du système, c'est donc la somme de toutes les configurations “à ϕ fixé”. À la limite thermodynamique ϕ (comme toutes les observables physiques) prend des valeurs continues et on écrit

¹L'indice L dans la notation de Z_L (et de F_L un peu plus loin) vient de Landau, comme cela deviendra évident rapidement (section ??)

$Z = \int d\phi Z_L(\phi) = \int d\phi \exp\{-\beta F_L(\phi)\}$. Si F_L est une variable extensive, l'intégrand est très piqué autour de sa valeur maximale $\exp\{-\beta F_L(\phi_c)\}$, et on peut évaluer l'intégrale en utilisant la méthode du col. On écrit $-\beta F_L(\phi) \simeq -\beta F_L(\phi_c) - \kappa(\phi - \phi_c)^2$ où $\kappa = \frac{\beta}{2} F_L''(\phi_c)$ (où le "prime" note ici une dérivation par rapport à ϕ). Alors en évaluant Z par la méthode du col (cf. Sec. ??) on obtient

$$Z \simeq \sqrt{\frac{\pi}{\kappa}} e^{-\beta F_L(\phi_c)} .$$

$P(\phi)$ est donc gaussienne, de la forme: $P(\phi) \simeq \sqrt{\kappa/\pi} \exp\{-\kappa(\phi - \phi_c)^2\}$. Connaissant la loi de distribution de la variable ϕ on peut déterminer ses fluctuations typiques autour de la valeur la plus probable ϕ_c en calculant l'écart type $\sigma_\phi = \langle (\phi - \phi_c)^2 \rangle^{1/2}$. On obtient immédiatement $\sigma_\phi = (2\kappa)^{-1/2}$. Supposons maintenant que ϕ et sa valeur la plus probable ϕ_c prennent des valeurs qui se comportent typiquement comme N^γ (γ étant un réel quelconque). Comme nous avons supposé que l'énergie libre partielle était extensive ($F_L \propto N$) nous obtenons $\kappa \propto F_L''(\phi_c) \propto N^{1-2\gamma}$ d'où $\sigma_\phi \propto N^{\gamma-1/2}$ et

$$\frac{\sigma_\phi}{\phi_c} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} .$$

Donc les fluctuations relatives sont négligeables à la limite thermodynamique. En outre

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \sqrt{\frac{\pi}{\kappa}} + F_L(\phi_c) . \quad (0.7)$$

Le premier terme du membre de droite dans l'équation ci-dessus est négligeable à la limite thermodynamique: on a donc bien $F \simeq F_L(\phi_c)$. La relation (0.7) montre cependant que l'identification de ces deux énergies pose tout de même un problème lorsque $\kappa \rightarrow 0$; nous verrons que c'est ce qui se passe près d'une transition de phase (cf. section 2.1: à la transition la dérivée seconde de l'énergie libre de Landau s'annule). C'est très ennuyeux, parce que c'est justement au voisinage d'une transition de phase que nous allons utiliser la méthode de la fonction de partition incomplète. Nous allons cependant pousser assez loin l'utilisation de la méthode (connue sous le nom de théorie de Landau), l'aporie ne sera résolue qu'au chapitre ??, section 6.

Loin d'une transition de phase – c'est à dire dans le cas non pathologique où κ n'est pas nul – nous venons de voir que les fluctuations relatives de ϕ autour de sa valeur la plus probable sont faibles. On peut alors considérer $Z_L(N, T, V, \phi)$ comme la fonction de partition du système, mais ϕ a alors un statut particulier : sa valeur (ϕ_c) n'est pas fixée par l'extérieur (comme pour T , V , ou N) mais par la condition d'équilibre $\partial F_L / \partial \phi = 0$.

Chapitre I : Champ Moyen

1 L'exemple du modèle d'Ising

1.1 Champ moyen de Weiss

1.2 Approximation de Bragg-Williams

2 Théorie de Landau

On utilise de ce qui précède pour généraliser l'approche du traitement de champ moyen de la transition de phase du système d'Ising. On suppose que la transition est caractérisée par un paramètre d'ordre ϕ . Pour le modèle d'Ising $\phi = m = \langle \sigma_i \rangle$, mais dans certains cas le paramètre d'ordre peut être difficile à identifier, il peut être réel, comme c'est le cas pour le système d'Ising, ou complexe comme c'est le cas dans un supraconducteur (cf. chapitre ??), il peut également ne pas être scalaire mais vectoriel ou tensoriel (cf. section ?? qui traite des cristaux liquides). Le comportement de chaque phase est illustré par le tableau 1: La phase haute température est symétrique dans le sens

basse température	haute température
phase ordonnée	phase désordonnée
symétrie brisée	symétrique
$\phi \neq 0$	$\phi = 0$

Table 1: Propriétés génériques du paramètre d'ordre lors d'une transition de phase.

où, pour le système d'Ising par exemple, il y a autant de spins pointant vers le haut que de spins pointant vers le bas. Dans ce cas la magnétisation moyenne est nulle, donc invariante par inversion de tous les spins: l'état de haute température vérifie la même propriété de symétrie que le hamiltonien d'Ising qui est invariant si l'on renverse tous les spins. Dans la phase basse température cette symétrie est clairement brisée: l'aimantation moyenne pointe par exemple vers le haut, ce qui brise la symétrie.

Il y a bien-sûr également une solution avec une aimantation qui pointe vers le bas, qui a la même énergie libre que celle qui pointe vers le haut, mais le système, piloté par d'infimes et incontrôlables perturbations, choisit l'un de ces deux états, qui est séparé de son "jumeau inversé" par une barrière de potentiel (comme dans le cas " $\mathcal{A} < 0$ " représenté Fig. ??), et la configuration du système n'obéit pas à symétrie du Hamiltonien. On parle de "symétrie brisée".

On classe grossièrement les transitions de phases en transitions du premier ou du second ordre, suivant si ϕ est continu ou non en T_c . Les deux comportements sont illustrés sur la figure 2.

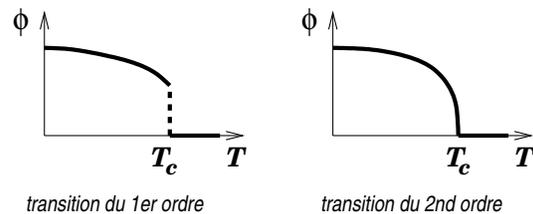


Figure 2: Comportement du paramètre d'ordre pour une transition du premier et du second ordre.

La théorie de Landau exposée dans la section 2.1 suivante est conçue pour l'étude des transitions du second ordre, mais on peut l'étendre à des transitions du premier ordre lorsque la discontinuité de ϕ à T_c est faible. C'est ce qui se produit en présence d'un champ extérieur. Ce cas sera traité section 2.2.

2.1 Énergie libre de Landau

L'étude du modèle d'Ising suggère que, dans le cadre d'une approximation de champ moyen, les caractéristiques principales de la description d'une transition de phase du second ordre dépendent seulement de la forme de $F_L(T, V, N, \phi)$ au voisinage de $\phi = 0$. On fait alors l'hypothèse (due à Landau) que $F_L(T, V, N, \phi)$ est, au voisinage de la température de transition T_c , une fonction analytique de ϕ qui admet (à V et N fixés) un développement de la forme

$$F_L(T, \phi) = F_0(T) + \alpha(T)\phi + \mathcal{A}(T)\phi^2 + \mathcal{C}(T)\phi^3 + \mathcal{D}(T)\phi^4 + \dots \quad (\text{I.1})$$

Souvent on raisonne à (T, P, N) fixés et c'est l'enthalpie libre $F_L + PV = G_L(T, P, N, \phi)$ qu'on développe sous une forme similaire à (I.1). Dans la suite nous ne préciserons pas exactement dans quelle configuration on travaille et nous noterons simplement $F_L(T, \phi)$ sans plus de précision.

Nous verrons plus tard (en étudiant l'influence d'un champ extérieur section 2.2) que la prise en compte d'un terme linéaire en ϕ dans le développement (I.1) introduit une discontinuité en T_c de la fonction $\phi(T)$, et n'est donc pas approprié pour la description d'une transition du second ordre et on impose désormais $\alpha \equiv 0$. Ce choix *ad hoc* est parfois directement imposé par les symétries du problème : pour le système d'Ising par exemple, il est clair que F_L doit avoir les mêmes propriétés de symétrie que H et que donc tous les termes de son développement doivent être invariants sous la transformation $\phi \leftrightarrow -\phi$. Dans ce cas tous les termes impairs du développement (I.1) doivent être nuls: $\alpha(T)$ et $\mathcal{C}(T)$ sont identiquement nuls. Ces propriétés de symétrie dépendent du Hamiltonien et ne sont pas universellement valables. On justifiera par d'autres considérations le choix de la valeur du paramètre $\mathcal{C}(T)$.

D'après l'exemple du développement (??) pour le système d'Ising, on s'attend à ce que le coefficient $\mathcal{A}(T)$ dans (I.1) change de signe à la transition de sorte que $\mathcal{A}(T \leq T_c) \leq 0$. Ce comportement –illustré sur la figure 3– est effectivement générique car il correspond à une configuration dans laquelle le paramètre d'ordre [c'est à dire la valeur de ϕ qui minimise $F_L(\phi, T)$] est nul pour $T > T_c$ et non nul pour $T < T_c$. Pour que le point de transition à $T = T_c$ soit stable (lorsque $\mathcal{A}(T_c) = 0$) il faut que $F_L(T_c, \phi)$ ait un minimum absolu en $\phi = 0$, ainsi on a bien une transition du second ordre (cf. l'exercice en fin de section). Cela impose

$$\mathcal{D}(T_c) > 0 \quad \text{et} \quad \mathcal{C}(T_c) = 0. \quad (\text{I.2})$$

Dans la suite on va décrire la transition en considérant le cas le plus simple, où \mathcal{C} et \mathcal{D} gardent pour toute température

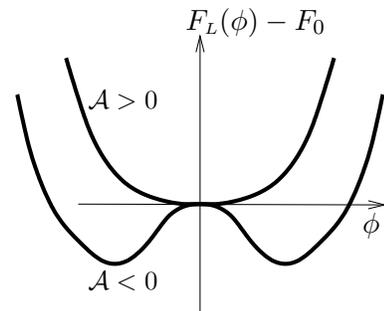


Figure 3: Allure de l'énergie libre de Landau (I.1) pour deux valeurs de \mathcal{A} .

leur valeur à T_c : $\mathcal{C}(T) \equiv 0$ et $\mathcal{D}(T) \equiv D = C^{\text{ste}} > 0$. On décrit le changement de signe de $\mathcal{A}(T)$ à la température critique par la forme simple $\mathcal{A}(T) = A \times (T - T_c)$ avec $A > 0$, de sorte que

$$\boxed{F_L(T, \phi) = F_0(T) + A \times (T - T_c) \phi^2 + D \phi^4 + \dots} \quad (\text{I.3})$$

Cette expression n'est valable qu'au voisinage de T_c .

La minimisation $\partial F_L / \partial \phi = 0$ est obtenue pour une valeur ϕ_c valant

$$\phi_c = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{A}{2D}} (T_c - T)^{1/2} & \text{si } T < T_c, \\ 0 & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

On obtient alors

$$F(T) = F_L(T, \phi_c) = \begin{cases} F_0(T) - \frac{A^2}{4D} (T_c - T)^2 & \text{si } T < T_c, \\ F_0(T) & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

Si on veut calculer la capacité thermique

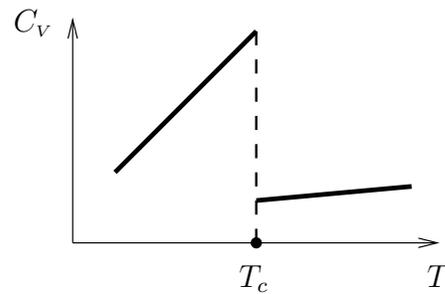
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad (\text{I.6})$$

on obtient

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \right)_V + \begin{cases} A^2 T / 2D & \text{si } T < T_c, \\ 0 & \text{si } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

L'allure typique de C_V est illustrée figure 4. La chaleur spécifique est discontinue à $T = T_c$, avec une discontinuité $\Delta C_V = A^2 T_c / 2D$.

Figure 4: Allure schématique du comportement de la capacité thermique au voisinage d'une transition de phase du second ordre. C_V a une discontinuité $\Delta C_V = a^2 T_c / 2d$ en T_c , où les paramètres a et d sont définis par la formule (I.8).



L'énergie libre est une quantité extensive et il est plus commode de travailler en utilisant la quantité rapportée à l'unité de volume $f_L = (F_L - F_0)/V$. On définit de même $f_0 = F_0/V$, $a = A/V$ et $d = D/V$, de sorte que

$$\frac{F_L(T, V, \phi)}{V} = f_0(T) + f_L(T, \phi) = f_0(T) + a \times (T - T_c) \phi^2 + d \phi^4. \quad (\text{I.8})$$

Exercice: Étudier le cas d'une transition décrite par une énergie libre $f_L(T, \phi) = a \times (T - T_0) \phi^2 + c \phi^3 + d \phi^4$, où les paramètres a , c et d sont positifs. Montrer que la transition est discontinue et a lieu à une température $T_c = T_0 + 2c^2 / (9ad)$.

2.2 Effet d'un champ extérieur. Diagramme de phase

On suppose que sous l'effet d'un champ extérieur h , $f_L(T, \phi)$ devient $f_L(T, \phi, h) = a(T - T_c)\phi^2 + d\phi^4 - h\phi$. Alors la condition d'extrémisation est

$$\frac{\partial f_L}{\partial \phi} = 0 \quad \text{soit} \quad 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3 = h. \quad (\text{I.9})$$

On voit tout d'abord que, juste à $T = T_c$, l'isotherme critique a pour équation $\phi = [h/(4d)]^{1/3}$. Une quantité intéressante est la susceptibilité en champ faible:

$$\chi \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \partial\phi/\partial h. \quad (\text{I.10})$$

On trouve en dérivant l'équation (I.9) par rapport à h

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2a(T - T_c)} & \text{si } T > T_c, \\ \frac{1}{4a(T_c - T)} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

Pour avoir des informations plus détaillées sur le comportement de ϕ en fonction du champ h on

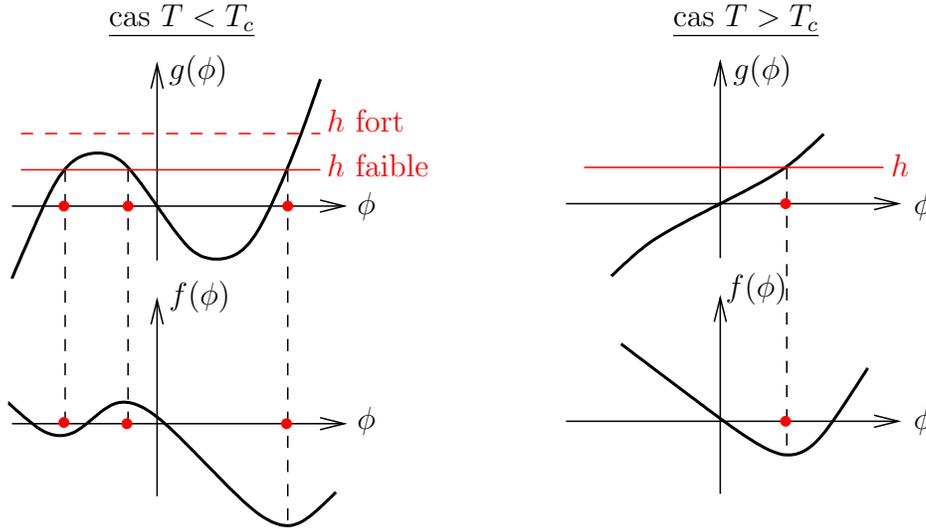


Figure 5: Allure de $f_i(T, \phi, h)$ et de $g(\phi) = 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3$ en fonction de ϕ à T et h fixés. Les extréma de f_i correspondent aux solutions de $g(\phi) = h$, [cf. Eq. (I.9)] et sont déterminés graphiquement grâce aux courbes situées en haut de la figure. Les figures de droite correspondent au cas $T < T_c$, celles de gauche à $T > T_c$.

peut résoudre l'équation (I.9) graphiquement comme indiqué dans la figure 5 [dans laquelle on note $g(\phi) = 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3$]. Dans la figure 5, lorsque $T < T_c$, le cas “ h faible” correspond au cas où h est plus faible que le maximum local $h^*(T)$ de $g(\phi)$, soit $|h| < h^*(T) = \frac{4}{3}[a(T_c - T)]^{3/2}/(6d)^{1/2}$. La courbe $f(\phi)$ est tracée dans ce cas.

On veut utiliser les informations fournies par la figure 5 pour tracer l'allure de l'équation d'état $\phi = \phi(T, h)$. Pour cela il faut, entre autre, discuter le comportement de ϕ en fonction de h à T fixée. Si $T > T_c$ il est facile de se convaincre à partir de la partie inférieure droite du graphe 6 que ϕ est une fonction monotone (et impaire) de h . Par contre, pour $T < T_c$ on a le comportement illustré figure 6: l'équation (I.9) a 3 racines si $|h| < h^*(T)$.

La partie MM' de la courbe est instable. De même les parties PM et $P'M'$ sont métastables: elles correspondent bien à des minima de f , mais ces minima sont supérieurs à ceux des parties $N'P'$ et PN correspondantes. On peut s'en convaincre par un calcul direct, mais le résultat est prévisible sans calcul: une solution où ϕ n'a pas le même signe que h n'est pas favorable énergétiquement. On aura donc, en cas de variation rapide de h un comportement hystérétique de $\phi(h)$. En cas de variation lente on aura simplement un saut à $h = 0$: c'est une transition de phase du premier ordre pilotée par le champ extérieur.

Dans le plan (T, h) on a donc une ligne de transition de phase du premier ordre à $h = 0$ pour $0 < T < T_c$. La ligne se termine à $h = 0$ et $T = T_c$ par un point critique où la transition devient du second ordre (cf. ci-dessous, figure de gauche). C'est exactement la même phénoménologie que pour la transition liquide-gaz par exemple. Sur la figure de droite on a représenté l'équation d'état $\phi = \phi(h, T)$, avec trois isothermes: l'isotherme critique ($T = T_c$), un isotherme sous-critique et un super-critique (courbes en trait épais). La figure de gauche est la projection de celle de droite dans le plan (h, T) , la figure du centre est sa projection dans le plan (ϕ, T) (avec les 3 isothermes).

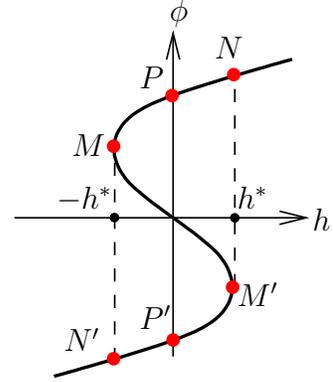


Figure 6: Comportement de ϕ en fonction de h lorsque $T < T_c$

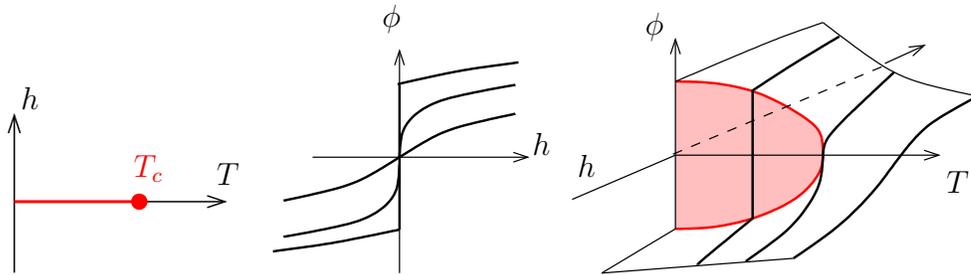


Figure 7: Diagramme des phases dans l'espace (h, T, ϕ) (schéma de droite). Le schéma de gauche est une projection dans l'espace (T, h) et celui du centre une projection dans l'espace (h, ϕ) .

Chapitre II : Fluctuations – Validité du champ moyen

1 Théorie de Ginzburg-Landau

C'est la version de la théorie de Landau pour un système non homogène, dans lequel le paramètre d'ordre n'est plus une constante, mais une fonction $\phi(\vec{r})$ dont on suppose qu'elle varie sur une distance typique D grande à l'échelle microscopique (qui est par exemple le pas a du réseau si l'on garde en tête le paradigme du modèle d'Ising). Alors on définit $\phi(\vec{r})$ comme la moyenne du paramètre d'ordre sur une cellule centrée en \vec{r} dont la taille est grande devant a et petite devant D . On parle de maillage grossier ("coarsed graining" en anglais). Si l'on considère le cas du système d'Ising par exemple Il faut noter que la valeur $\phi(\vec{r})$ d'eterminée comme une moyenne du spin sur la cellule centrée en \vec{r} peut correspondre à plusieurs configurations microscopiques des spins dans la cellule.

L'énergie libre F_L est alors une fonctionnelle¹ de $\phi(\vec{r})$. Elle doit bien-sûr comprendre un terme $\int d^d r f_L(\phi)$ qui est la généralisation immédiate de (I.3) au cas où ϕ dépend de la position. S'il n'y a que cette contribution à l'énergie libre on parle "d'approximation de densité locale"; mais en toute généralité une partie de l'énergie doit également être associée aux variation spatiales de ϕ avec, dans l'intégrale sur le volume, des contributions des dérivées de ϕ par rapport aux coordonnées. Les termes les plus simples, de la forme $g(\phi)\partial_i\phi$, sont à écarter: ils se transforment en terme de surface non pertinents à la limite thermodynamique. Pour la même raison les termes proportionnels à $\partial_{ij}\phi$ ne jouent pas. Les premiers termes à considérer sont de la forme $\phi\partial_{ij}\phi$ ou $\partial_i\phi\partial_j\phi$. Lors d'une intégration sur le volume les premiers se réduisent aux seconds, donc on écrit la contribution la plus simple sous la forme $\int d^d r \sum_{i,j=1}^d g_{ij} \partial_i\phi\partial_j\phi$. On se restreindra dans ce qui suit au cas très fréquent où $g_{ij} = g\delta_{ij}$: c'est ce qui se passe dans le cas d'une invariance par rotation (mais la symétrie cubique suffit). On a donc²

$$F_L[\phi, h] = F_0(T) + \int d^d r \left\{ g \left| \vec{\nabla}\phi \right|^2 + f_L(\phi(\vec{r}), h(\vec{r})) \right\} . \quad (\text{II.1})$$

Et la généralisation de l'équation (I.9) devient:

$$\frac{\delta F_L}{\delta\phi(\vec{r})} = 0 , \quad (\text{II.2})$$

où le symbole $\delta F_L/\delta\phi(\vec{r})$ est la dérivée fonctionnelle, généralisation de la dérivée usuelle que nous allons définir et étudier section 2. Nous verrons ainsi que (II.2) se met sous la forme d'une équation pour $\phi(\vec{r})$:

$$-2g\vec{\nabla}^2\phi + 2a(T - T_c)\phi + 4d\phi^3 = h(\vec{r}) . \quad (\text{II.3})$$

Enfin, notons que pour l'instant le passage de (I.9) à (II.2) est seulement motivé par une simple analogie, mais nous lui donnerons un sens plus précis section 5.

¹Une fonctionnelle est une application d'un ensemble de fonctions (ici l'ensemble des $\phi(\vec{r})$) vers \mathbb{R} .

²La constante g est positive, voyez-vous pourquoi ?

2 Dérivée fonctionnelle

On considère une fonctionnelle quelconque $F[\phi(\vec{r})]$. Lorsqu'on modifie légèrement ϕ ($\phi(\vec{r}) \rightarrow \phi(\vec{r}) + \delta\phi(\vec{r})$) la valeur de F change légèrement $F \rightarrow F + \delta F$. Sous des hypothèses assez générales on peut montrer que δF se met sous la forme:

$$\delta F = \int d^d r K_1(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^d r d^d r' K_2(\vec{r}, \vec{r}') \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}') + \dots \quad (\text{II.4})$$

La relation (II.4) sert à définir les quantités K_1 et K_2 . La quantité $K_1(\vec{r})$ est notée $\delta F / \delta\phi(\vec{r})$ et on l'appelle dérivée fonctionnelle. $K_2(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^2 F / \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}')$ est la dérivée seconde. Elle vérifie $K_2(\vec{r}, \vec{r}') = K_2(\vec{r}', \vec{r})$. On peut considérer $K_1(\vec{r})$ comme une fonctionnelle de ϕ et il est facile de se convaincre que $K_2(\vec{r}, \vec{r}')$ est la dérivée fonctionnelle $\delta K_1(\vec{r}) / \delta\phi(\vec{r}')$.

Propriétés

- $F[\phi] = \int d^d r \phi^2(\vec{r})$. Si $\phi(\vec{r})$ est légèrement modifié alors F devient $F[\phi + \delta\phi] = \int d^d r [\phi(\vec{r}) + \delta\phi(\vec{r})]^2 = F[\phi] + 2 \int d^d r \phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}) + \dots$. Donc ici $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = 2\phi(\vec{r})$.

- $F[\phi] = \int d^d r f(\phi(\vec{r}))$ où $f(\phi)$ est une fonction dérivable dont on note $f'(\phi)$ la dérivée. En généralisant ce qu'on vient de voir sur l'exemple $f(\phi) = \phi^2$ on obtient:

$$\text{pour } F[\phi] = \int d^d r f(\phi(\vec{r})) \quad \text{on a } \frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r})} = f'(\phi(\vec{r})). \quad (\text{II.5})$$

- $F[\phi] = \int d^d r K(\vec{r} - \vec{r}_0) \phi(\vec{r})$. Il est alors clair que $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = K(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

- $F[\phi] = \phi(\vec{r}_0)$. C'est un cas particulier de l'exemple précédent pour lequel $K(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0)$. On a donc immédiatement $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

- $F[\phi] = f(\phi(\vec{r}_0))$ en combinant les résultats précédents on obtient la formule qui sera plusieurs fois utilisée:

$$\frac{\delta f(\phi(\vec{r}_0))}{\delta\phi(\vec{r})} = f'(\phi(\vec{r})) \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (\text{II.6})$$

- $F[\phi] = \int d^d r' d^d r'' K(\vec{r}', \vec{r}'') \phi(\vec{r}') \phi(\vec{r}'')$. Un calcul simple conduit à $\delta F / \delta\phi(\vec{r}) = \int d^d r' [K(\vec{r}, \vec{r}') + K(\vec{r}', \vec{r})] \phi(\vec{r}')$.

- $F[\phi] = \int_{\Omega} d^d r |\vec{\nabla}\phi(\vec{r})|^2$. Ici on a précisé le domaine d'intégration Ω de \mathbb{R}^d . On notera $\partial\Omega$ sa frontière. Il est clair que $\delta F = 2 \int_{\Omega} d^d r \vec{\nabla}\phi(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}\delta\phi(\vec{r})$. Cette expression peut être mise sous une forme similaire au premier terme de droite de (II.4) en écrivant $\vec{\nabla}\phi \cdot \vec{\nabla}\delta\phi = \vec{\nabla} \cdot (\delta\phi \vec{\nabla}\phi) - \delta\phi \vec{\nabla}^2 \phi$. On obtient alors avec le théorème de Gauss-Ostrogradskii $\delta F = 2 \int_{\partial\Omega} d^{d-1} \sigma \delta\phi \vec{\nabla}\phi \cdot \vec{n} - 2 \int_{\Omega} d^d r \delta\phi \vec{\nabla}^2 \phi$ où n est la normale sortante à $\partial\Omega$. On fixe arbitrairement le terme de surface à zéro et l'expression finale de δF permet donc d'écrire:

$$\text{pour } F[\phi] = \int_{\Omega} d^d r |\vec{\nabla}\phi(\vec{r})|^2 \quad \text{on a } \frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r})} = -2\vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}). \quad (\text{II.7})$$

• Supposons qu'en chaque point de l'espace la valeur d'une fonction $\phi(\vec{r})$ soit une fonctionnelle d'un champ h : $\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}, [h])$. Soit $F[\phi]$ une fonctionnelle de ϕ . F peut être considérée comme une fonctionnelle de h et on veut évaluer $\delta F/\delta h(\vec{r})$. Pour cela il faut évaluer de combien est modifiée F si h varie: $h(\vec{r}) \rightarrow h(\vec{r}) + \delta h(\vec{r})$. La variation induite sur ϕ est $\delta\phi(\vec{r}') = \int d^d r (\delta\phi(\vec{r}')/\delta h(\vec{r})) \delta h(\vec{r})$, et il vient alors immédiatement

$$\frac{\delta F}{\delta h(\vec{r})} = \int d^d r' \frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r}')} \frac{\delta\phi(\vec{r}')}{\delta h(\vec{r})}. \quad (\text{II.8})$$

• Les différents cas que nous venons de considérer permettent d'obtenir immédiatement l'expression de la dérivée de la fonctionnelle $F_L[\phi]$ de Landau (II.1):

$$\frac{\delta F_L}{\delta\phi(\vec{r})} = -2\vec{\nabla}^2\phi(\vec{r}) + \frac{\partial f_L}{\partial\phi}. \quad (\text{II.9})$$

Et donc l'équation (II.2) prend bien la forme (II.3).

3 Effet d'un faible champ extérieur non uniforme

La prise en compte des fluctuations spatiales du paramètre d'ordre est importante en présence d'un champ extérieur qui n'est pas uniforme. Supposons que le système ne soit initialement soumis à aucun champ. Alors il est clair que la solution de (II.3) sera de la forme $\phi(\vec{r}) = \phi_0$ où ϕ_0 est la solution homogène (I.4). En présence d'un faible champ extérieur $h(\vec{r})$ on écrit $\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \delta\phi(\vec{r})$ où on suppose que $\delta\phi$ est faible, au sens où on peut linéariser l'expression (II.3) qui s'écrit alors

$$-2g\vec{\nabla}^2\delta\phi + [2a(T - T_c) + 12d\phi_0^2] \delta\phi = h(\vec{r}). \quad (\text{II.10})$$

Cette équation étant linéaire, elle se résout par la méthode des fonctions de Green. On introduit la fonction $\chi(\vec{r})$ solution de

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + \xi^{-2}\right] \chi(\vec{r}) = \frac{1}{2g} \delta^{(d)}(\vec{r}), \quad (\text{II.11})$$

avec

$$\xi^{-2} = \frac{2a(T - T_c) + 12d\phi_0^2}{2g} \quad \text{soit} \quad \xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{g}{a(T - T_c)}} & \text{si } T > T_c, \\ \sqrt{\frac{g}{2a(T_c - T)}} & \text{si } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

ξ est appelée la longueur de corrélation.

La fonction $\chi(\vec{r})$ est la valeur de $\delta\phi(\vec{r})$ correspondant à un champ extérieur très particulier: une distribution de Dirac. Une fois l'équation (II.11) résolue il est facile de vérifier que la solution de (II.10) pour un champ $h(\vec{r})$ quelconque est de la forme: $\delta\phi(\vec{r}) = \int d^d r' \chi(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}')$.

Nos reviendrons plus tard sur la solution de (II.11) en dimension d quelconque, mais pour fixer les idées nous allons considérer ici le cas $d = 1$. On doit donc résoudre l'équation

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + \xi^{-2}\right] \chi(x) = \frac{1}{2g} \delta(x). \quad (\text{II.13})$$

Il est clair que la solution de (II.13) est une exponentielle croissante pour $x < 0$ et une exponentielle décroissante pour $x > 0$ (dans chaque région on élimine la solution qui diverge à l'infini). Comme $\chi(x)$ doit être continue en zéro elle est donc de la forme $\chi(x) = \mathcal{A} \exp(-|x|/\xi)$. Pour déterminer la valeur de la constante \mathcal{A} on intègre (II.13) entre $-\epsilon$ et $+\epsilon$ (avec $\epsilon > 0$) ce qui donne

$$\left[-\frac{d\chi}{dx} \right]_{-\epsilon}^{+\epsilon} + \frac{1}{\xi^2} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \chi(x) dx = \frac{1}{2g} .$$

En laissant ϵ tendre vers 0 cela donne $-d\chi/dx|_{0+} + d\chi/dx|_{0-} = 1/(2g)$, soit $\mathcal{A} = \xi/(4g)$ et

$$\chi(x) = \frac{\xi}{4g} \exp\left(-\frac{|x|}{\xi}\right) . \quad (\text{II.14})$$

L'influence d'une perturbation localisée ne s'étend que sur une région de taille ξ . On peut d'ailleurs utiliser cette remarque pour déterminer l'ordre de grandeur de ξ dans la phase ordonnée ($T < T_c$): ξ est la longueur sur laquelle la déformation du paramètre d'ordre a un coût énergétique comparable à l'énergie de condensation. On aura donc $g|\vec{\nabla}\phi|^2 \sim g|\phi_0/\xi|^2 \sim |f_L(\phi_0)| = d\phi_0^4$. Cela donne $\xi^2 \sim g/(d\phi_0^2)$, et accord avec (II.12).

4 Théorème de fluctuation-dissipation

La fonction de partition canonique s'écrit comme une somme sur toutes les configurations d'une exponentielle de l'énergie du système, soit schématiquement

$$Z = \sum_{\text{conf}\{\phi(\vec{r})\}} W[\phi] \exp\{-\beta E[\phi]\} . \quad (\text{II.15})$$

Dans (II.15) la somme est effectuée sur toutes les fonctions $\phi(\vec{r})$ possibles, et pour une fonction $\phi(\vec{r})$ donnée on note $E[\phi]$ l'énergie du système et $W[\phi]$ le nombre de configurations microscopiques correspondant à la fonction $\phi(\vec{r})$ ³. $E[\phi]$ et $W[\phi]$ sont toutes deux des fonctionnelles de ϕ et on peut re-écrire l'équation (II.15) en introduisant la fonctionnelle exacte $\mathcal{F}_L[\phi] = E[\phi] - \frac{1}{\beta} \ln W$ (\mathcal{F}_L n'est donc pas la fonctionnelle de Landau, mais bien-sûr la fonctionnelle de Landau F_L est une approximation de la vraie \mathcal{F}_L , d'où la similarité des notations) sous la forme

$$Z = \sum_{\text{conf}\{\phi(\vec{r})\}} \exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi]\} = \int \mathcal{D}\phi \exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi]\} . \quad (\text{II.16})$$

Dans le membre de droite de (II.16) on a utilisé une nouvelle convention d'écriture, qui correspond à un objet bien défini: l'intégrale fonctionnelle. La nouvelle écriture sera préférée dans la suite: elle est largement utilisée parce qu'on peut lui donner assez simplement un sens mathématique bien défini. Il faut pour cela discrétiser l'espace en le découpant en N petites cellules de volume v centrées sur un point \vec{r}_i $i \in \{1, 2, \dots, N\}$. On appelle ϕ_i la valeur de $\phi(\vec{r}_i)$ et $\int \mathcal{D}\phi \text{Fct}[\phi] =$

³Se souvenir qu'une valeur donnée du paramètre d'ordre $\phi(\vec{r})$ correspond à de nombreux arrangements microscopiques car $\phi(\vec{r})$ est définie par un maillage grossier construit grâce à un moyennage local, cf. la discussion de la section 1.

$\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_N \text{Fct}[\phi]$. Nous n'utiliserons pas toute la puissance de la méthode de l'intégrale fonctionnelle dans la suite de ce chapitre, et le concept introduit par l'équation (II.16) sera surtout employé comme une notation pratique.

En présence d'un champ extérieur $\mathcal{F}_L[\phi]$ est remplacée par $\mathcal{F}_L[\phi, h] = \mathcal{F}_L[\phi] - \int d^d r h(\vec{r})\phi(\vec{r})$ et dans la suite nous utiliserons la notation $\mathcal{F}_L[\phi, h]$ afin de pouvoir traiter le cas le plus général possible.

On veut déterminer la quantité $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$ qui est la valeur de $\phi(\vec{r})$ moyennée sur la distribution statistique (attention, ce n'est pas une moyenne spatiale). Cette quantité est définie par

$$\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\phi \phi(\vec{r}) \exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi, h]\} . \quad (\text{II.17})$$

Alors il est facile d'obtenir la relation exacte

$$\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r})} = -\frac{\delta F}{\delta h(\vec{r})} , \quad (\text{II.18})$$

où on a utilisé le fait que $F = -k_B T \ln Z$.

La susceptibilité est définie par

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta \langle \phi(\vec{r}) \rangle}{\delta h(\vec{r}')} = -\frac{\delta^2 F}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} . \quad (\text{II.19})$$

La définition (II.19) est assez explicite: la fonction $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ décrit comment le champ en \vec{r} réagit à une modification du champ extérieur en \vec{r}' .

Soit G la fonction de corrélation des fluctuations du paramètre d'ordre. Elle est définie par

$$G(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \langle \phi(\vec{r})\phi(\vec{r}') \rangle - \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} . \quad (\text{II.20})$$

D'une manière similaire à ce qui a été fait en (II.18) on peut écrire la première contribution du membre de droite de (II.20) sous la forme

$$\langle \phi(\vec{r})\phi(\vec{r}') \rangle = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} .$$

On a donc au total

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} - \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r})} \frac{\delta Z}{\delta h(\vec{r}')} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\delta^2 \ln Z}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} = -\frac{1}{\beta} \frac{\delta^2 F}{\delta h(\vec{r}) \delta h(\vec{r}')} .$$

Il est alors clair en comparant cette expression avec (II.19) que l'on a

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\beta} \chi(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (\text{II.21})$$

On appelle de manière impropre la relation (II.21) un théorème de fluctuation-dissipation (on devrait dire fluctuation-réponse). Il relie les corrélations dans le système (encodées dans la fonction $G(\vec{r}, \vec{r}')$) à la façon selon laquelle le système réagit à un champ extérieur.

5 La théorie de champ moyen vue comme une approximation du col

On va utiliser la méthode du col et développer le champ ϕ au voisinage de ϕ_c solution de $\delta F_L / \delta \phi(\vec{r}) = 0$. La généralisation de la méthode au cas d'une intégrale fonctionnelle ne pose pas de difficulté majeure.

On écrit donc $\phi(\vec{r}) = \phi_c(\vec{r}) + \eta(\vec{r})$ où η est supposé petit. Alors un développement au deuxième ordre donne $\mathcal{F}_L[\phi, h] = \mathcal{F}_L[\phi_c, h] + \Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta]$ avec

$$\Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta] \simeq \frac{1}{2} \int d^d r d^d r' \frac{\delta^2 \mathcal{F}_L}{\delta \phi(\vec{r}) \delta \phi(\vec{r}')} \eta(\vec{r}) \eta(\vec{r}'). \quad (\text{II.22})$$

Et l'approximation de champ moyen consiste à écrire

$$F = -k_B T \ln \left(\exp\{-\beta \mathcal{F}_L[\phi_c, h]\} \int \mathcal{D}\eta \exp\{-\beta \Delta \mathcal{F}_L[\phi_c, \eta]\} \right) \simeq \mathcal{F}_L[\phi_c, h]. \quad (\text{II.23})$$

C'est exactement ce qui a été fait dans le cas uniforme section ??, formule (0.7). On fait donc une approximation du col et dans ce cadre $F[T, h] \simeq \mathcal{F}_L[T, h, \phi_c]$. C'est à dire que l'on suppose que la contribution à (II.23) de l'intégrale fonctionnelle sur les $\eta(\vec{r})$ est négligeable à la limite thermodynamique. Le résultat (II.23) légitime l'approche (II.2) présentée section 1: dans le cadre de la théorie de champ moyen, l'énergie libre $F(T)$ du système est la valeur de $F_L[\phi(\vec{r}); T]$ évaluée pour un paramètre d'ordre solution de (II.23). Dans ce cas $\langle \phi(\vec{r}) \rangle = \phi_c(\vec{r})$ [cela se voit en utilisant (II.18)], c'est à dire qu'on confond la valeur moyenne avec la valeur la plus probable.

5.1 Fonction de corrélation en théorie de Landau

On peut, grâce au théorème de fluctuation-dissipation (II.21), évaluer les corrélations dans le cadre de la théorie de champ moyen en calculant $\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \delta \phi(\vec{r}) / \delta h(\vec{r}')$. On part d'une configuration quelconque où $\phi(\vec{r})$ est solution de (II.3). On peut voir cette équation comme définissant, pour chaque point \vec{r} , $\phi(\vec{r})$ comme une fonctionnelle du champ extérieur h . Pour calculer la dérivée fonctionnelle correspondante, on fait varier le champ : $h(\vec{r}) \rightarrow h(\vec{r}) + \delta h(\vec{r})$. Alors $\phi(\vec{r}) \rightarrow \phi(\vec{r}) + \delta \phi(\vec{r})$ avec

$$-2g \Delta \delta \phi + [2a(T - T_c) + 12d\phi^2(\vec{r})] \delta \phi = \delta h(\vec{r}). \quad (\text{II.24})$$

Soit $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ la solution de

$$\left\{ -2g \Delta_{\vec{r}} + 2a(T - T_c) + 12d\phi^2(\vec{r}) \right\} \chi(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{II.25})$$

Il est facile de vérifier que la solution de (II.24) est

$$\delta \phi(\vec{r}) = \int d^d r' \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta h(\vec{r}'), \quad (\text{II.26})$$

il suffit pour cela de reporter l'expression (II.26) dans (II.24). Mais la relation (II.26) montre que la fonction χ est bien la dérivée fonctionnelle $\delta \phi(\vec{r}) / \delta h(\vec{r}')$ (se reporter à la section 2).

Exercice Dériver l'équation (II.25) vérifiée par $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ dans le cadre de la théorie de Landau en utilisant la technique de la dérivée fonctionnelle.

Solution : En champ moyen on ne tient pas compte des fluctuations et on identifie $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$ avec la fonction $\phi(\vec{r})$ qui extrémise F_L , solution de (II.3). En prenant la dérivée fonctionnelle $\delta/\delta h(\vec{r}')$ des deux membres de (II.3) on obtient directement l'équation (II.25) ci dessous. La difficulté réside par exemple dans l'évaluation de $\delta\phi^3(\vec{r})/\delta h(\vec{r}')$. Les formules (II.6) et (II.8) montrent que le résultat de ce calcul particulier est $3\phi^2(\vec{r})\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

La solution de (II.25) permet de calculer la susceptibilité $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ et donc de connaître la fonction de corrélation $G(\vec{r}, \vec{r}')$ grâce au théorème de fluctuation-dissipation (II.21). Nous allons suivre cette procédure dans le cas simple du champ extérieur nul ($h(\vec{r}) \equiv 0$). Dans ce cas $\phi(\vec{r})$ est une constante, donnée par l'expression (I.4). Alors la combinaison de (II.21) et (II.25) donne ici

$$\left[-\vec{\nabla}^2 + \xi^{-2}\right] G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \delta^{(d)}(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (\text{II.27})$$

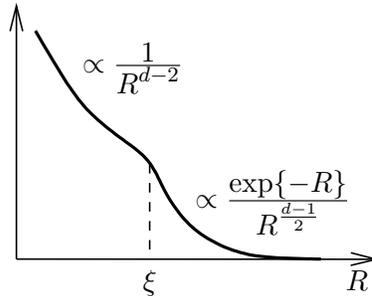
où ξ est la longueur de corrélation (II.12). ξ diverge au voisinage de la température critique selon une loi de la forme $\xi \propto |T - T_c|^\nu$ avec $\nu = 1/2$ d'après le résultat de champ moyen (II.12), alors qu'en réalité, pour le système d'Ising par exemple, $\nu = 1$ pour $d = 2$ et $\nu = 0.630(2)$ pour $d = 3$. Pour résoudre (II.27) on fait une transformée de Fourier: $G(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-d} \int d^d q \hat{G}(\vec{q}) \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\}$. On a clairement $\hat{G}(\vec{q}) = \frac{k_B T}{2g} (q^2 + \xi^{-2})^{-1}$. En utilisant l'astuce qui consiste à écrire $D^{-1} = \int_0^\infty du \exp(-uD)$ (et qui est valable pour tout $D > 0$) on obtient

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \int_0^\infty du \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') - u(q^2 + \xi^{-2})\}, \quad (\text{II.28})$$

où l'intégration $d^d q$ peut maintenant être évaluée comme un produit de d intégrales indépendantes $[\int_{\mathbb{R}} dq_n \exp\{iq_n R_n - uq_n^2\} = \sqrt{\frac{\pi}{u}} \exp(-R_n^2/4u)]$. On obtient

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_B T}{2g} \frac{1}{\xi^{d-2}} \int_0^\infty \frac{dt}{(4\pi t)^{d/2}} \exp\left\{-t - \frac{X^2}{4t}\right\}, \quad \text{avec } X = \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi}. \quad (\text{II.29})$$

Figure 8: Allure de $G(R = |\vec{r} - \vec{r}'|)$ en dimension $d > 2$. En dimension $d = 1$, G est simplement une exponentielle décroissante. En dimension $d = 1$, G est une exponentielle décroissante comme on l'a vu à la section 3, où l'on a déterminé l'allure de $\chi(x)$ [équation (II.14)]



L'intégrale apparaissant dans (II.29) a été évaluée par la méthode du col au chapitre), section 1. L'allure de $G(R = |\vec{r} - \vec{r}'|)$ est représentée sur la figure 8. Les corrélations décroissent en loi de puissance lorsque $R \ll \xi$ et exponentiellement lorsque $R \gg \xi$.

Au voisinage de la température critique la longueur de corrélation diverge [$\xi \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow T_c$, cf. éq. (II.12)] et les corrélations du paramètre d'ordre décroissent alors en loi de

puissance, sans échelle caractéristique: la figure représentant le comportement de $\phi(\vec{r})$ dans tout l'espace est invariante d'échelle.

6 Critique du champ moyen: le critère de Ginzburg

On parle aussi de critère de Levanyuk-Ginzburg. Les fluctuations sont mesurées par la fonction de corrélation G définie en (II.20). On peut écrire $G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') \rangle$, où $\eta(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) - \langle \phi(\vec{r}) \rangle$. On mesure l'ampleur des fluctuations en se plaçant à $T < T_c$ et en évaluant l'intégrale de $\langle \eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') \rangle$ sur un domaine Ω (de volume V) et en comparant à l'intégrale sur le même domaine de $\langle \phi(\vec{r}) \rangle$, élevée au carré⁴. On définit donc la quantité

$$E_G = \frac{\int_{\Omega^2} d^d r d^d r' \langle \eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') \rangle}{\left| \int_{\Omega} d^d r \langle \phi(\vec{r}) \rangle \right|^2} = \frac{\int_{\Omega^2} d^d r d^d r' G(\vec{r}, \vec{r}')}{V^2 |\phi_c|^2} = \frac{\int_{\Omega} d^d r G(\vec{r}, \vec{0})}{V |\phi_c|^2}. \quad (\text{II.30})$$

Dans les deux membres de gauche de (II.30) on a évalué E_G dans le cadre de l'approximation de champ moyen (avec $\langle \phi \rangle = \phi_c$).

Que prendre pour Ω ? On ne peut pas prendre tout l'espace car alors E_G serait nul: dans ce cas le dénominateur diverge alors que le numérateur reste fini car l'intégrale $\int_{\mathbb{R}^d} d^d r G(\vec{r}, \vec{0})$ est finie et vaut $k_B T \xi^2 / (2g)$ (savez-vous le démontrer?). Il est naturel de prendre un volume d'extension ξ de sorte que $V \simeq \xi^d$. Comme $G(\vec{r}, \vec{0})$ décroît fortement pour $|\vec{r}| > \xi$ on peut approcher l'intégrale de G sur Ω par son intégrale sur \mathbb{R}^d et on obtient

$$E_G \simeq \frac{k_B T}{2g} \frac{\xi^{2-d}}{\phi_c^2} \propto \frac{1}{(T_c - T)^{2-d/2}}. \quad (\text{II.31})$$

Donc pour $d < d_c = 4$ les fluctuations divergent au voisinage de la température critique et le champ moyen n'est pas strictement valide. Par contre pour $d > d_c$ la transition de phase est bien décrite par l'approximation de champ moyen. On appelle d_c la dimension critique supérieure.

On peut être plus précis: on définit la température réduite $t = (T - T_c)/T_c$ et alors $E_G = (t_G/t)^{2-d/2}$ avec

$$t_G^{2-d/2} = \left(\frac{2aT_c}{g} \right)^{d/2} \times \frac{2d}{a^2 T_c} \times \frac{k_B}{4} = \frac{1}{\xi_0^d} \times \frac{1}{\Delta c_V} \times \frac{k_B}{4}, \quad (\text{II.32})$$

où ξ_0 est la longueur de corrélation à $T = 0$ [cf. (II.11)] et $\Delta c_V = a^2 T_c / (2d)$ est la discontinuité de la capacité thermique volumique à T_c [cf. (I.7)]. $\Delta c_V \times \xi_0^d$ est grossièrement de l'ordre de la capacité thermique d'une région de taille ξ_0 qui vaut, selon la loi de Dulong-Petit, $k_B N_\ell(\xi_0)$ où $N_\ell(\xi_0)$ est le nombre de degrés de libertés dans une boîte de taille ξ_0 (c'est de l'ordre du nombre de particules dans cette boîte). On a finalement

$$E_G = \left(\frac{t_G}{t} \right)^{2-d/2} \quad \text{avec} \quad t_G \sim [N_\ell(\xi_0)]^{2/(d-4)}. \quad (\text{II.33})$$

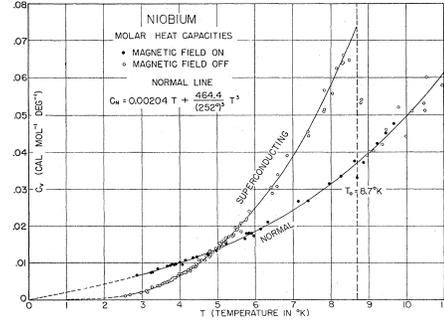
⁴Pourquoi n'utilise-t-on pas plutôt l'intégrale de $\langle \phi(\vec{r}) \rangle^2$ sur Ω ?

Pour $d < 4$, ce n'est que lorsque $|t| \ll t_G$ que les fluctuations rendent le champ moyen invalide.

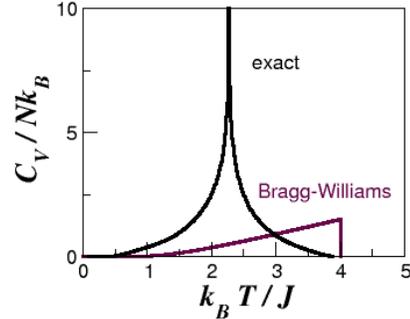
On peut tester expérimentalement la validité de l'approximation de champ moyen en étudiant le comportement de la chaleur spécifique au voisinage de la transition.

Dans un supraconducteur $\xi_0 \sim 10^3 \text{ \AA}$ qui correspond à $N_\ell(\xi_0) \sim 10^8$ (en disant que les e^- sont séparé d'environ 2 \AA) et en $d = 3$, $t_G \sim 10^{-16}$. On trouve donc un bon accord avec la théorie de champ moyen pour toutes les gammes de température. La figure ci-contre reporte les données pour le Niobium (supra de type I) avec ou sans champ magnétique extérieur. En présence d'un champ magnétique supérieur à $H_c(T = 0)$ le matériau reste normal. Sans champ il devient supraconducteur à basse température.

Figure tirée de A. Brown, M. W. Zemansky, et H. A. Boorse, *Phys. Rev.* **92**, 52 (1953).

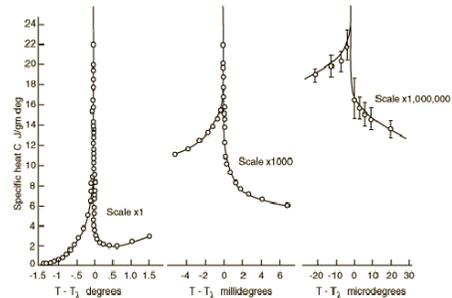


Pour le système d'Ising bidimensionnel sur un réseau carré, on peut directement comparer la théorie de champ moyen de Bragg-Williams avec la solution d'Onsager. Une première désaccord apparaît dans la valeur de la température critique ($k_B T_c = 4J$ pour Bragg-Williams alors qu'en réalité $k_B T_c / J = 2 / \ln(1 + \sqrt{2}) \simeq 2,27$). Mais le vrai test de la validité du champ moyen réside dans le comportement des grandeurs thermodynamiques au voisinage de la transition. La chaleur spécifique vaut $C_V / Nk_B \simeq -\frac{2}{\pi} (2J/k_B T_c)^2 \ln |1 - T/T_c|$ alors que le champ moyen prévoit juste une discontinuité.



^4He à basse température subit une transition de phase (et devient superfluide) à une température T_λ ainsi dénommée à cause du comportement de la chaleur spécifique au voisinage de la transition. La courbe ci-contre reproduit les données de Buckingham et Fairbank, *Prog. Low Temp. Phys.* III, p.80 (1961).

On s'est longtemps demandé si la singularité à T_λ était logarithmique. Des expériences très précises [les plus récentes ont été menées dans la navette spatiale, cf. J. A. Lipa et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 944 (1996)] ont montré que $C_V \propto |T - T_\lambda|^{-\alpha}$ avec $\alpha = -0.01285 \pm 0.00038$



Chapitre III : Invariance d'échelle – Universalité

1 Comportement au voisinage du point critique

La définition des exposants critiques et leur valeur en champ moyen (pour un paramètre d'ordre scalaire) sont rappelées sur la table 2.

Capacité calorifique ($h = 0$)	$C \propto t ^{-\alpha}$	$\alpha = 0$
Paramètre d'ordre ($h = 0, T \lesssim T_c$)	$\phi \propto t ^\beta$	$\beta = 1/2$
Susceptibilité ($h = 0$)	$\chi \propto t ^{-\gamma}$	$\gamma = 1$
Équation d'état ($T = T_c, h$ faible)	$\phi \propto \text{sgn}(h) \times h ^{1/\delta}$	$\delta = 3$
Fonction de corrélation ($h = 0, T = T_c$)	$G(r) \propto 1/r^{d-2+\eta}$	$\eta = 0$
Longueur de cohérence ($h = 0$)	$\xi \propto t ^{-\nu}$	$\nu = 1/2$

Table 2: Définition des exposants critiques. $t = (T - T_c)/T_c$ est la température réduite. La colonne de droite donne la valeur de chaque exposant prédite par la théorie de champ moyen pour un système dont le paramètre d'ordre est un scalaire réel.

Les valeurs prédites par les théories de champ moyen sont incorrectes, mais on a bien un comportement en loi de puissance au voisinage du point critique. C'est illustré sur la figure de gauche ci-dessous: détermination de β pour une substance magnétique (Eu, $\beta = 1/3$) [P. Heller et G. Benedek, Phys. Rev. Lett. **14**, 71 (1965)]. Un autre exemple: la figure de droite représente $C_V/T = A_\pm t^{-\alpha} + B_\pm$ pour l'éthane au point critique de la transition liquide/gaz ($\alpha = 0.14$) [courbe tirée du cours de Voronel dans *Phase transition and Critical Phenomena*, vol. 5b, p344 (1976)].

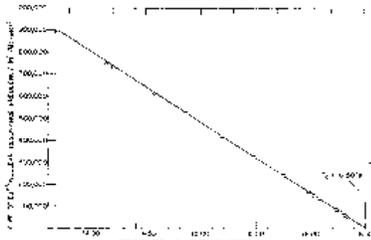
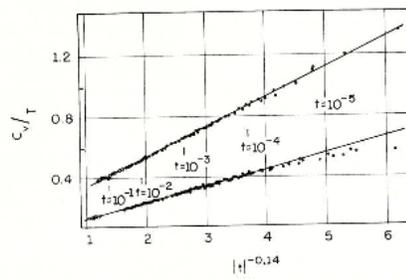


FIG. 1. Temperature dependence of the square of the magnetic susceptibility frequency between 15.6 and 15.33°K. We see that the law $\chi^2 \propto (T - T_c)^{-2/3}$ holds very well for the range $4.3^\circ\text{K} < T < 16.33^\circ\text{K}$.



2 Invariance d'échelle

2.1 Loïs de puissance

Les lois de puissance ont ceci de particulier qu'elles sont invariantes d'échelle: ainsi, par un changement d'échelle les graphes de $y = x^a$ pour $x \in [0, 1]$ et $x \in [0, \lambda]$ se superposent exactement, alors que rien de tel n'arrive pour $y = \exp(x) - 1$ par exemple. Cette propriété se démontre: soit une fonction $f(x)$ telle que, pour tout $\lambda > 0$ on ait $f(\lambda x) = g(\lambda) \cdot f(x)$, $\forall x$. Alors on peut se persuader que f est une loi de puissance.

Démonstration: on se place à $x > 0$, alors en prenant $x = 1/\lambda$ on a $g(\lambda) = f(1)/f(1/\lambda)$. En dérivant la propriété initiale on a également $\lambda f'(\lambda x) = g(\lambda) f'(x)$, soit, (en prenant $\lambda = 1/x$), $f'(1)/x = f(1) f'(x)/f(x)$. Il en découle immédiatement que f est une loi de puissance d'exposant $a = f'(1)/f(1)$.

Dans la suite on écrira (pour $\lambda > 0$ et $x \in \mathbb{R}$)

$$f(\lambda^{1/a} x) = \lambda f(x) . \quad (\text{III.1})$$

Alors en prenant $\lambda = 1/|x|^a$ on a $f(x/|x|) = \frac{1}{|x|^a} f(x)$ soit $f(x) = f(\pm 1)|x|^a$. C'est la forme la plus générale d'une fonction homogène de degré a .

La généralisation au cas des fonctions de deux variables $f(x, y)$ s'écrit: pour tout $\lambda > 0$,

$$f(\lambda^{1/a} x, \lambda^{1/b} y) = \lambda f(x, y) . \quad (\text{III.2})$$

On parle de fonction homogène généralisée. En prenant $\lambda = 1/|x|^a$ on a $f(\pm 1, y/|x|^{a/b}) = |x|^{-a} f(x, y)$, ce qui se met sous la forme

$$f(x, y) = |x|^a g_{\pm} \left(\frac{y}{|x|^{a/b}} \right) \quad \text{avec} \quad g_{\pm}(X) = f(\pm 1, X) . \quad (\text{III.3})$$

2.2 Relations entre les exposants critiques

On part de l'hypothèse: la densité d'énergie libre $f(t, h)$ s'écrit $f^{(r)}(t, h) + f^{(s)}(t, h)$, où $f^{(s)}$ est la partie singulière au voisinage de T_c (et $f^{(r)}$ la partie régulière). On suppose que $f^{(s)}$ est une fonction homogène de $t = T - T_c/T_c$ et h :

$$\frac{1}{\lambda} f^{(s)}(\lambda^{1/a} t, \lambda^{1/b} h) = f^{(s)}(t, h) . \quad (\text{III.4})$$

- Alors $C(t, h) = -T \partial^2 F / \partial T^2 \sim -\partial^2 f^{(s)} / \partial t^2 = -f_{2,0}^{(s)}$ (où $f_{i,j}^{(s)}$ est la dérivée partielle $i^{\text{ème}}$ par rapport à la première variable et $j^{\text{ème}}$ par rapport à la seconde variable). Donc $C(t, h) \sim \lambda^{\frac{2}{a}-1} f_{2,0}^{(s)}(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h)$. À $h = 0$, en prenant $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $C(t, 0) \sim |t|^{a-2} f_{2,0}^{(s)}(\frac{t}{|t|}, 0)$. Donc $\alpha = 2 - a$.
- On a également $\phi(t, h) = -\partial f / \partial h \sim \lambda^{\frac{1}{b}-1} f_{0,1}^{(s)}(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h)$. À $h = 0$, en prenant encore $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $\phi(t, 0) = |t|^{a(1-\frac{1}{b})} f_{0,1}^{(s)}(\pm 1, 0)$. Il faut donc que $f_{0,1}^{(s)}(1, 0) = 0$, et pour $t < 0$ on retrouve l'exposant critique correspondant: $\beta = a(1 - 1/b)$.
- Si on considère toujours ϕ , mais cette fois-ci sur l'isotherme critique: on prend $t = 0$ et $\lambda = |h|^{-b}$ alors $\phi(0, h) = |h|^{b-1} f_{0,1}^{(s)}(0, \pm 1)$. Il faut donc que $f_{0,1}^{(s)}(0, -1) = -f_{0,1}^{(s)}(0, 1)$, mais cela est naturel

si on réfléchit un peu (ϕ est une fonction impaire de h). En ce qui concerne l'exposant critique: $b - 1 = 1/\delta$.

- On a également $\chi(t, h) = \partial\phi/\partial h \sim \lambda^{\frac{2}{b}-1} f_{0,2}^{(s)}(\lambda^{\frac{1}{a}} t, \lambda^{\frac{1}{b}} h)$. En prenant $h = 0$ et $\lambda = |t|^{-a}$ cela donne $\chi(t, 0) \sim |t|^{a(1-\frac{2}{b})} f_{0,2}^{(s)}(\pm 1, 0)$, ce qui implique $a(1 - 2/b) = -\gamma$.

- Si l'hypothèse d'échelle est correcte, seulement deux exposants (a et b) déterminent tous les autres (α , β , γ et δ). On a donc des relations entre les exposants:

$$\begin{aligned} \beta\delta &= \beta + \gamma & (\text{identité de Widom}), \\ \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 & (\text{identité de Rushbrooke}). \end{aligned} \tag{III.5}$$

Il y en a une autre qui n'est pas indépendante des précédentes, l'identité de Griffith: $\alpha + \beta + \beta\delta = 2$. Bien-sûr les exposants de champ moyen vérifient ces relations. Ceux du modèle d'Ising à 2D également ($\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{8}$, $\gamma = \frac{7}{4}$, $\delta = 15$, $\eta = \frac{1}{4}$ et $\nu = 1$).

- Une fois que l'on croit à l'invariance d'échelle au voisinage du point critique, on peut effectuer des tests assez spectaculaires (mais qui n'apportent pas de nouvelles informations). Cela concerne l'équation d'état: $\phi(t, h) \sim \lambda^{1/b-1} f_{0,1}^{(s)}(\lambda^{1/a} t, \lambda^{1/b} h)$. On prend $\lambda = |t|^{-a}$ alors cela donne $\phi(t, h) = |t|^{a(1-1/b)} f_{0,1}^{(s)}(t/|t|, h/|t|^{a/b})$. On peut écrire $a(1 - 1/b) = \beta$ et $a/b = \beta + \gamma = \beta\delta$ on a donc

$$\phi(t, h) \sim |t|^\beta \times F_{\pm} \left(\frac{h}{|t|^{\beta\delta}} \right),$$

où l'indice \pm de F fait référence à $\text{sgn}(t)$. Les figures ci-dessous montrent les données de Weiss et Forrer (1926) pour la transition ferromagnétique dans le Nickel, réanalysées par Arrot et Noakes [Phys. Rev. Lett. **19**, 786 (1967)]. On peut vérifier l'identité de Widom (III.5) d'après les données fournies sur les figures.

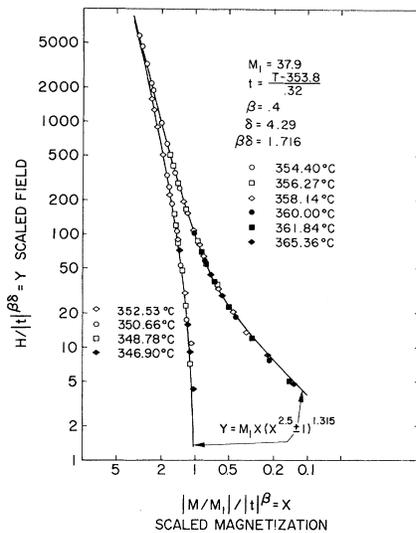


FIG. 1. Scaling law for nickel using the data of Weiss and Forrer. The curve on the left-hand side is for $T < T_c$. That on the right-hand side is for $T > T_c$.

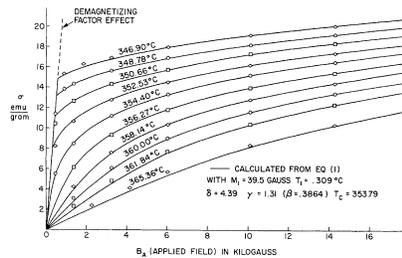


FIG. 2. Raw data of Weiss and Forrer fitted with an approximate equation of state, Eq. (18).

On pourra également consulter dans la même veine les données de Ho et Lister sur la magnétisation de CrBr_3 [Phys. Rev. Lett. **22**, 603 (1969)], ou celles de Huang et Ho pour EuO [Phys. Rev. B **12**, 5255 (1975)].

- Le tableau ci-dessous donne la valeur des exposants critiques en dimension $d = 3$ pour des transitions avec paramètre d'ordre scalaire :

	Xe	mélange binaire	laiton (Cu+Zn)	Ising 3D
α	0.11 ± 0.01	0.113 ± 0.005	0.05 ± 0.06	0.110 ± 0.005
β	0.35 ± 0.15	0.322 ± 0.002	0.305 ± 0.005	0.325 ± 0.0015
γ	$1.3 \pm \begin{smallmatrix} 0.1 \\ 0.2 \end{smallmatrix}$	1.239 ± 0.002	1.25 ± 0.02	1.2405 ± 0.0015
δ	$4.2 \pm \begin{smallmatrix} 0.6 \\ 0.3 \end{smallmatrix}$	4.85 ± 0.03		4.82 ± 0.004
η	0.1 ± 0.01	0.017 ± 0.015	0.08 ± 0.07	$0.041 \pm \begin{smallmatrix} 0.06 \\ 0.03 \end{smallmatrix}$
ν	≈ 0.57	0.625 ± 0.006	0.65 ± 0.02	$0.638 \pm \begin{smallmatrix} 0.02 \\ 0.08 \end{smallmatrix}$

La première colonne concerne la transition liquide/gaz du Xe ; la seconde la transition de mixtion-démixtion dans un mélange binaire de fluides ; la troisième la transition ordre-désordre dans le laiton ; et la dernière (seules données non expérimentales du tableau) la transition ferromagnétique dans le système d'Ising. On peut s'assurer que les relations entre les exposants critiques sont bien vérifiées (aux incertitudes expérimentales près), mais on distingue également une tendance à l'universalité: les exposants semblent ne dépendre que de la dimension de l'espace ($d = 3$ ici) et de celle du paramètre d'ordre ($n = 1$ ici).

La théorie de Landau prédit un comportement universel. Ce comportement existe, mais ce n'est pas celui prédit par le champ moyen. Il est expliqué par la théorie du groupe de renormalisation.

Chapitre IV : Percolation

3 Introduction

La transition de percolation est une transition de phase géométrique (il n’y a pas d’hamiltonien) qui permet d’illustrer sur un cas modèle simple les concepts que nous avons développés dans les chapitres précédents. Une version en est la suivante: on considère un réseau dans l’espace \mathbb{R}^d comprenant N sites, chaque site étant occupé avec une probabilité p . La figure 9 ci-dessous correspond à la percolation sur un réseau carré à deux dimensions dont on a représenté des configurations obtenues pour trois différentes valeurs de p .

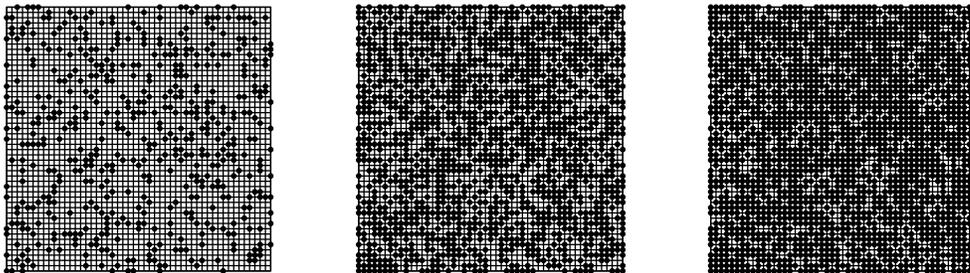


Figure 9: Percolation de site sur un réseau carré 50×50 . Les sites occupés sont représentés par des points noirs. La figure de gauche correspond à $p = 0,2$, celle du centre à $p = 0,6$ (légèrement supérieure à la probabilité critique $p_c = 0,592746..$ de ce modèle) et celle de droite à $p = 0,8$.

On atteint le point de transition lorsque la probabilité p est assez élevée pour qu’il existe un “chemin percolant”, c’est à dire un chemin permettant de traverser le système en sautant d’un site occupé à un autre et en ne faisant que des sauts dont la taille est le pas du réseau. Lorsque $p = 0$ il n’y a pas de chemin percolant et lorsque $p = 1$ tous les chemins percolent. La valeur p_c de p à laquelle apparaît le premier chemin percolant est appelée la probabilité critique, ou “seuil de percolation”. À la limite thermodynamique p_c ne dépend que de la dimension de l’espace et du type de réseau considéré (carré, triangulaire, cubique, etc..). La configuration avec $p = 0,6$ au centre de la figure 9 est légèrement au dessus du seuil de percolation, et on peut effectivement dénombrer plusieurs chemins percolants.

Le concept de percolation peut être décliné sous de nombreuses variantes, nous considérerons dans ce chapitre deux modèles très courants: (i) la percolation de site dans laquelle chaque site est occupé avec une probabilité p , c’est celle qui vient de nous servir pour définir le concept de la transition de percolation; (ii) la percolation de lien où tous les sites sont occupés et chaque lien est actif avec une probabilité p .

C’est à la percolation de lien que la classe de modèles étudiée dans ce chapitre doit son nom, car elle correspond à une description de la propagation d’un fluide dans un milieu poreux modélisé par le réseau, les liens actifs étant les connections entre les interstices du milieu poreux.

Un concept important de la théorie de la percolation est la notion d’amas: on définit un amas comme un ensemble de sites plus proches voisins occupés (pour la percolation de site) ou reliés

par des liens actifs (pour la percolation de lien). Les différents amas sont clairement visibles sur la figure ?? . Le paramètre d'ordre de la transition de percolation est alors

$$\mathcal{P}(p) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{nombre de sites de l'amas le plus gros}}{N = \text{nombre de sites du réseau}} . \quad (\text{III.1})$$

\mathcal{P} est donc la fraction des sites qui appartiennent à l'amas le plus gros¹. Il est clair que $\mathcal{P} \in [0, 1]$, que \mathcal{P} est une fonction croissante de p , que $\mathcal{P} \rightarrow 0$ lorsque $p \rightarrow 0$, que $\mathcal{P} \rightarrow 1$ lorsque $p \rightarrow 1$ et que $\mathcal{P} = 0$ en dessous du seuil de percolation

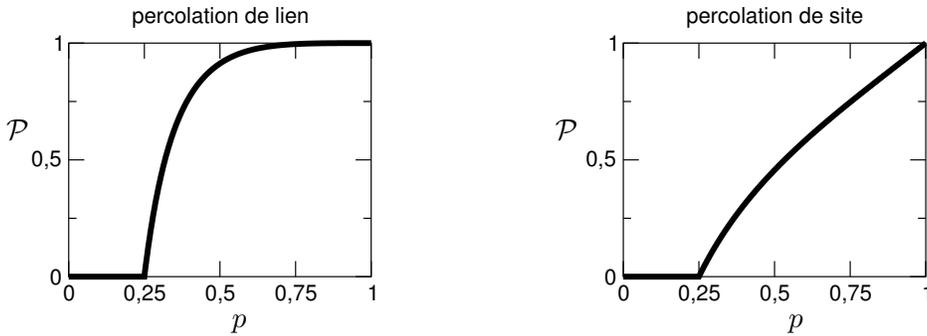


Figure 10: Résultats de champ moyen pour le paramètre d'ordre \mathcal{P} en fonction de la probabilité p pour la percolation de lien et la percolation de site. Les figures ont été obtenues par une résolution numérique de l'équation auto-cohérente du type présenté en 4.2 pour la percolation de lien.

L'allure typique de l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de p est représentée sur la figure 10 qui correspond aux résultats de champ moyen dans un réseau de coordinance $z = 4$. Comme on peut s'y attendre $\mathcal{P} < p$ pour la percolation de site: c'est une conséquence immédiate de la définition (III.1), puisque, pour la percolation de site, p est le rapport du nombre de sites occupés au nombre total de site. Noter que la figure est tracée dans le cadre d'un modèle approché (la théorie de champ moyen, cf. section 4.2) qui prévoit que la probabilité p_c de transition est la même en percolation de site et de lien et vaut $1/4$ pour le réseau carré. Ce n'est pas correct en général, et on peut montrer que $p_c^{\text{lien}} \leq p_c^{\text{site}}$.

Il semble donc que la transition de percolation a toutes les propriétés d'une transition de phase du second ordre, avec un paramètre d'ordre continu au point critique, et que la probabilité p (ou plutôt $-p$ ou $1/p$) joue grosso-modo le rôle d'une température.

¹Certains auteurs définissent le paramètre d'ordre comme la fraction \mathcal{P}_o des sites occupés qui appartiennent à l'amas le plus gros. Pour la percolation de lien cette définition est identique à (III.1) puisque tous les sites sont occupés: $\mathcal{P}^{\text{lien}} = \mathcal{P}_o^{\text{lien}}$. Pour la percolation de site $\mathcal{P}^{\text{site}} = p\mathcal{P}_o^{\text{site}}$. Un des avantages de l'utilisation de \mathcal{P}_o est que les courbes $\mathcal{P}_o^{\text{lien}}(p)$ et $\mathcal{P}_o^{\text{site}}(p)$ ont des comportements très similaires. En particulier, l'approximation de champ moyen (sec. 4.2) ne sait pas distinguer entre $\mathcal{P}_o^{\text{lien}}$ et $\mathcal{P}_o^{\text{site}}$. Démontrez le en exercice.

4 Évaluation du seuil de percolation p_c

4.1 Percolation de lien sur réseau carré bidimensionnel

4.2 Approximation du champ moyen

On raisonne sur la percolation de lien (la percolation de site est traitée en exercice section ??). Soit \mathcal{P}_i la probabilité pour que le site i appartienne à l'amas percolant. On va calculer de manière approchée la probabilité $1 - \mathcal{P}_i$ pour que i ne soit pas relié à l'amas percolant. Pour que i ne soit pas relié à l'amas il faut qu'il ne le soit par aucun de ses z plus proches voisins (ppv). La probabilité d'être relié à l'amas par un voisin j est $p\mathcal{P}_j$. Donc la probabilité pour ne pas être relié à l'amas par j est $1 - p\mathcal{P}_j$. Si on considère que ces probabilités sont indépendantes les unes des autres (ce qui est une approximation) on a alors

$$1 - \mathcal{P}_i = \prod_{j \in \text{ppv}\{i\}} (1 - p\mathcal{P}_j). \quad (\text{III.2})$$

où $\text{ppv}\{i\}$ désigne l'ensemble des plus proches voisins de i . Par hypothèse d'homogénéité \mathcal{P}_i ne dépend pas du site considéré, et donc $\mathcal{P}_i = \mathcal{P}$ qui est le paramètre d'ordre (III.1) de la transition. On arrive donc, dans le cadre de l'approximation de champ moyen à une équation auto-cohérente pour le paramètre d'ordre : $1 - \mathcal{P} = (1 - p\mathcal{P})^z$. Les résultats de la solution numérique de l'équation de champ moyen sont reportés sur la figure 10 pour la percolation de site et la percolation de lien.

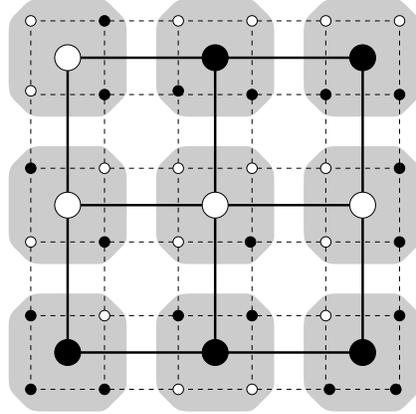
Un résolution graphique (qu'il est conseillé de faire en exercice) montre que l'équation auto-cohérente pour \mathcal{P} n'admet de solution non nulle que si $p > 1/z$: c'est la valeur du seuil de percolation p_c prédite par la théorie de champ moyen pour la percolation de lien. Selon cette approximation p_c ne dépend que de la coordinance z du réseau, ce qui est clairement incorrect: le réseau triangulaire à deux dimensions et le réseau cubique simple à trois dimensions ont la même coordinance $z = 6$ et leurs seuils de percolation de lien respectifs sont $p_c(\Delta) = 2 \sin(\pi/18) = 0.347296355\dots$ et $p_c = 0.248812\dots$

4.3 Le groupe de renormalisation

On peut déterminer de manière approchée le seuil de percolation en utilisant une version très simple de ce qu'il est convenu d'appeler la technique du groupe de renormalisation dans l'espace réel. Considérons l'exemple de la percolation de site sur un réseau carré à deux dimensions. On notera a le pas du réseau. Une configuration percole s'il existe un chemin formé de sites voisins passant du côté gauche au côté droit, ou de manière équivalente de haut en bas.

On utilise l'invariance d'échelle de la transition au point critique pour faire un changement d'échelle: on remplace 4 sites plus proches voisins les uns des autres et formant les sommets d'un carré par un "super-site" situé au centre du carré qui sera occupé si les 4 sites initiaux permettent à un chemin de percolation horizontal de continuer à se propager de la gauche vers la droite. Le réseau des super-sites est également un réseau carré, de pas $2a$. La procédure est illustrée sur la figure 11. Le réseau initial est dessiné en pointillés et le super-réseau en traits pleins. Si l'on considère par exemple le super-site situé en haut à gauche de la figure, il est considéré comme non occupé parce que les 4 sites initiaux qu'il regroupe n'autorisent pas une propagation de gauche à droite. Son super-voisin de droite regroupe comme lui 2 sites occupés et 2 sites vides, mais il est,

Figure 11: Illustration de la procédure de renormalisation pour la percolation de site sur un réseau carré. Chaque super-site regroupe les 4 sites placés dans la région grisée autour de lui.

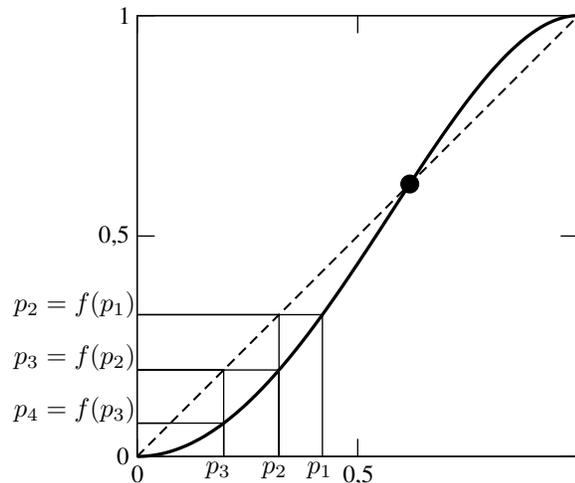


lui, considéré comme étant occupé puisqu’il regroupe 4 sites autorisant la propagation de gauche à droite. La procédure de renormalisation n’est donc pas exacte, cela se voit également si l’on fait les constatations suivantes: sur la figure 11 le super-réseau percole de droite à gauche, alors que ce n’est pas le cas pour le réseau initial. On peut également remarquer que le réseau initial ne percole pas de haut en bas, mais qu’il suffirait que son site en haut à droite soit occupé pour que cette percolation verticale apparaisse, alors que le super-réseau resterait inchangé (et ne percolerait toujours pas verticalement).

La probabilité p' d’occupation du super-réseau est une fonction de la probabilité p d’occupation du réseau initial: $p' = f(p)$. Un super-site est occupé si les 4 sites qu’il regroupe le sont (probabilité p^4), ou bien si 3 des 4 sites qu’il regroupe le sont (cela correspond à 4 configurations, de probabilité $p^3(1-p)$ chacune), ou bien si 2 des 4 sites qu’il regroupe le sont et permettent un chemin de percolation de gauche à droite (cela correspond à 2 configurations, de probabilité $p^2(1-p)^2$ chacune). On a donc $f(p) = p^4 + 4p^3(1-p) + 2p^2(1-p)^2 = p^2(2-p^2)$. En itérant la procédure on arrivera finalement à un seul et dernier site, et si ce site est occupé on considèrera que le réseau initial percolait. Dans l’exemple de la figure 11 deux nouvelles itérations de la procédure conduisent à la conclusion (erronée) que le réseau initial percolait. Bien-sûr la procédure serait meilleure si la renormalisation impliquait plus de 4 sites à chaque étape: à la limite elle est exacte si la renormalisation implique *tous* les sites en une seule fois.

L’application $f(p)$ a trois points fixes: $p = 0$, 1 et $p^* = (-1 + \sqrt{5})/2$ (cf. figure 12). Si $p > p^*$ alors $f(p) > p$ et la procédure itérative qui vient d’être décrite génère une suite avec $p_1 = p$ et $p_{n+1} = f(p_n)$ qui converge vers le point fixe stable 1. Dans ce cas on considère à la fin de la procédure de renormalisation que la configuration initiale percolait. Si au contraire $p < p^*$, la suite $p_{n+1} = f(p_n)$ converge vers 0 – qui est l’autre point fixe stable – et on en déduit que le réseau initial ne percolait pas. Il en découle que cette méthode prévoit que le seuil de percolation de site sur un réseau triangulaire vaut $p_c = p^* = 0,6180\dots$, à comparer avec la valeur numérique “exacte” $p_c = 0.5927$ obtenue par des simulations sur les réseaux gigantesques. La procédure est illustrée sur la figure 12 où l’on part d’un réseau avec une probabilité d’occupation $p_1 = p < p^*$. La construction graphique illustre la convergence de la suite des p_n vers 0. On pourra s’étonner que ce soit le point fixe instable qui fixe ici le comportement du système; mais il est finalement assez naturel que la frontière entre les deux comportements typiques (percolant ou non percolant) corresponde à un point instable.

Figure 12: Construction graphique des probabilités $p_1, p_2 \dots$ de chaque étape de la procédure de renormalisation décrite dans le texte. La probabilité initiale est $p_1 = 0,42$. La courbe en trait épais est l'application $f(p)$. La droite en trait pointillés est la bissectrice. Les droites horizontales et verticales en trait fin illustrent la construction graphique de la procédure itérative: partant de p_1 repéré sur l'axe des abscisses on construit $p_2 = f(p_1)$ sur l'axe des ordonnées que l'on reporte sur l'axe des abscisses grâce à la bissectrice. Puis on répète l'opération. Le point noir repère le point fixe instable de l'application, de coordonnées $(p^*, f(p^*) = p^*)$.



5 Thermodynamique et exposants critiques

La valeur du seuil de percolation étudiée en 4 est loin d'être la seule caractéristique intéressante de la transition de percolation, de même que la connaissance de valeur de la température critique d'une transition de second ordre n'est pas une fin en soit. Le comportement des grandeurs thermodynamiques à la transition est également très important. Notre expérience des transitions de deuxième ordre nous a montré que ce comportement est d'autant plus intéressant qu'il est universel, ce qui se vérifie encore ici: nous allons voir que l'étude de la distribution en taille des amas permet de caractériser la transition de percolation par des exposants critiques similaires à ceux qui nous avons étudié dans les chapitres précédents. Alors que la valeur des seuils de percolation dépend de la géométrie du réseau, les exposants critiques n'en dépendent pas et sont universels.

5.1 Distribution en taille des amas

Soit $\mathcal{N}(s)$ le nombre d'amas comprenant s sites. On parlera par abus de langage d'amas de "taille s ". Pour la percolation de site on a $\sum_{s=1}^N s \mathcal{N}(s) = p N$. Pour la percolation de lien, comme tous les sites sont occupés on a $\sum_{s=1}^N s \mathcal{N}(s) = N$. Dans cette somme, on singularise l'éventuel amas percolant² (de taille $\mathcal{P}N$) et on écrit

$$\sum_s^* s \mathcal{N}(s) + \mathcal{P}N = \begin{cases} p N & \text{pour la percolation de site ,} \\ N & \text{pour la percolation de lien .} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

où la notation \sum_s^* signifie que la somme est restreinte aux amas non percolants (ou de "taille finie"). Remarque: on introduit souvent $n(s) = \mathcal{N}(s)/N$ qui est une quantité intensive à la limite thermodynamique.

²Les mathématiciens démontrent que l'amas percolant, s'il existe, est presque sûrement unique. Cela correspond à l'intuition physique: on imagine bien qu'une configuration où il existe deux amas percolants disjoints a une probabilité nulle à la limite thermodynamique.

- Pour la percolation de site et la percolation de lien, la taille moyenne des amas de taille finie est définie par la quantité

$$S = \frac{\sum_s^* s^2 \mathcal{N}(s)}{\sum_s^* s \mathcal{N}(s)}. \quad (\text{III.4})$$

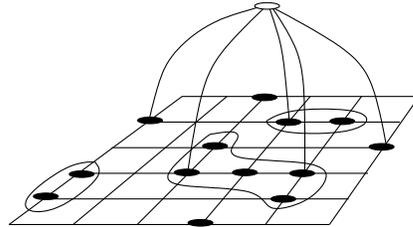
En effet, le nombre total de sites compris dans les amas de taille s est $s \mathcal{N}(s)$. Il y a donc $\sum_s^* s \mathcal{N}(s)$ sites dans les amas de taille finie. Donc la probabilité pour que l'amas auquel appartient un site donné soit de taille s est $\pi(s) = s \mathcal{N}(s) / \sum_s^* s \mathcal{N}(s)$. Et donc $S = \sum_s^* s \pi(s)$; c'est la formule (III.4). On trouve numériquement que S diverge au voisinage de p_c . Ce résultat peut se démontrer en reliant S à la susceptibilité χ (définie par l'équation (III.8)). On définit l'exposant critique associé: $S \propto |p - p_c|^{-\gamma}$ lorsque $p \rightarrow p_c$.

- Remarque: on pourrait jouer le jeu de définir la taille moyenne comme étant la quantité $\sum_s^* s \mathcal{N}(s) / \sum_s^* \mathcal{N}(s)$. Mais alors cela reviendrait à compter chaque amas avec un poids égal, indépendant de sa taille. Comme il y a $\mathcal{N}(s)$ amas de taille s on dirait alors que la probabilité d'avoir un amas de taille s est $\mathcal{N}(s) / \sum_s^* \mathcal{N}(s)$.

5.2 Énergie libre

On peut de manière assez formelle, mais utile en pratique, définir un pseudo-champ magnétique h et une énergie libre $F(p, h)$. Pour ce faire on ajoute un site fantôme qui est relié avec une probabilité $q = 1 - \exp\{-h\}$ ($h > 0$) à chacun des sites occupés³. h est grosso-modo équivalent à un champ magnétique parce que, comme dans le modèle d'Ising, si $h \neq 0$, le paramètre d'ordre sera non nul, même si $p \ll 1$. En effet: prenons l'exemple de la percolation de site. Si $p \ll 1$, en l'absence du fantôme, les amas ont tous une taille 1. Si on rajoute un fantôme, on a immédiatement un amas macroscopique (c'est à dire de taille d'ordre N). La probabilité pour qu'un site soit sur cet amas percolant est $P = pp$.⁴

Figure 13: Représentation schématique de l'adjonction d'un fantôme pour la percolation de site. Les amas pré-existants au fantôme sont entourés. Grâce au fantôme (représenté par un point blanc hors du plan) l'amas le plus gros comprend 11 sites.



On définit la quantité

$$F(p, h) = \sum_s^* \mathcal{N}(s) e^{-sh}. \quad (\text{III.5})$$

³Rappelons que pour la percolation de lien tous les sites sont occupés, alors que seule une fraction p des sites sont occupés pour la percolation de site.

⁴Démontrez ce résultat. Faites la même analyse pour la percolation de lien et montrez alors que lorsque $p \rightarrow 0$, en présence d'un fantôme, P tend vers une valeur finie (que vous déterminerez).

F joue le rôle d'une énergie libre. La relation (III.3) conduit immédiatement à

$$-\frac{1}{N} \left. \frac{\partial F}{\partial h} \right|_{h=0} + \mathcal{P} = \begin{cases} p & \text{pour la percolation de site,} \\ 1 & \text{pour la percolation de lien.} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

(à comparer à $\phi = -\partial f / \partial h$). La connaissance de F permet par exemple de calculer la taille moyenne des amas définie en (III.4):

$$S = - \frac{\partial^2 F / \partial h^2 \big|_{h=0}}{\partial F / \partial h \big|_{h=0}}. \quad (\text{III.7})$$

F permet également d'évaluer l'équivalent d'une susceptibilité, c'est la quantité χ définie par [cf. la définition (I.10)]

$$\chi = \left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial h} \right|_{h=0}. \quad (\text{III.8})$$

On peut relier χ à l'énergie libre (III.5) comme suit: si h passe de 0 à la valeur non nulle $\delta h \ll 1$, alors $\mathcal{P} \rightarrow \mathcal{P} + \delta \mathcal{P}$ par le mécanisme du lien avec le fantôme. Il est certain que l'amas percolant, s'il existe (c'est à dire si $p > p_c$) sera relié au fantôme, et qu'également quelques autres amas y seront reliés si $h \neq 0$, augmentant ainsi la valeur de \mathcal{P} . Si $p < p_c$ il n'y a initialement pas d'amas percolant, mais lorsque h devient non nul, les amas de taille finie qui rejoignent le fantôme créent un amas macroscopique. Donc, que p soit plus élevée ou plus faible que p_c , c'est l'adjonction d'amas de taille finie via le fantôme qui fait varier le paramètre d'ordre lorsque h passe de 0 à δh . La probabilité pour qu'un amas de taille finie s rejoigne le fantôme lorsque h passe de 0 à δh est $1 - (1 - q)^s \simeq s \delta h$, et cet amas apportera s nouveaux sites à l'amas percolant. En sommant sur toutes les tailles d'amas cela donne

$$\delta \mathcal{P} = \frac{1}{N} \sum_s^* \mathcal{N}(s) \times s \delta h \times s,$$

et donc

$$\left. \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{N} \sum_s^* s^2 \mathcal{N}(s) = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \right|_{h=0}. \quad (\text{III.9})$$

Ce résultat était évident d'après (III.6), mais nous en avons ici une interprétation physique qui explicite la manière dont le paramètre d'ordre \mathcal{P} varie en fonction du "champ magnétique" h . On dénote donc par γ l'exposant associé à la divergence de χ au voisinage de p_c [cf. table (2)]. C'est bien-sûr le même que celui qui est associé à la divergence de S : cela se voit en comparant les expressions (III.3), (III.7) et (III.9).

Nous avons précédemment défini un exposant β et un exposant γ . On peut également définir δ (en étudiant le comportement de \mathcal{P} en fonction de h à $p = p_c$). Une hypothèse de loi d'échelle nous conduit à la relation de Widom (III.5). Elle est bien-sûr vérifiée en champ moyen ($\beta = 1$, $\gamma = 1$ et $\delta = 2$) et pour les résultats exacts en dimension 2 ($\beta = 5/36$, $\gamma = 43/18$ et $\delta = 91/5$).

Chapitre V : Dynamique des transitions de phase

1 Équation de Ginzburg-Landau dépendant du temps

On se place dans une configuration hors équilibre. Le paramètre d'ordre va donc dépendre du temps ($\partial_t \phi \neq 0$), jusqu'à tendre vers la configuration d'équilibre solution de (II.2). Les quantités $\partial_t \phi$ et $\delta F_L / \delta \phi$ sont donc reliées dans le sens où elles doivent s'annuler ensemble. Dans une configuration pas trop éloignée de l'équilibre il est logique de faire l'hypothèse que ces deux quantités sont proportionnelles. On écrit donc

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F_L}{\delta \phi} = -\Gamma \left\{ -2g \vec{\nabla}^2 \phi + \frac{\partial f_L}{\partial \phi} \right\}. \quad (\text{IV.1})$$

Dans (IV.1) Γ est un paramètre phénoménologique appelé paramètre de Khalatnikov. On verra que Γ^{-1} peut être interprété comme une viscosité. Γ doit être positif pour que les minima de l'énergie libre correspondent à des équilibres stables. En effet, pendant dt , $\phi(\vec{r}, t)$ varie de $d\phi(\vec{r}, t) = \partial_t \phi dt$ et dF_L varie de $dF_L = \int d^d r (\delta F_L / \delta \phi) d\phi$. Avec (IV.1) il vient immédiatement

$$\frac{dF_L}{dt} = -\frac{1}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 d^d r. \quad (\text{IV.2})$$

Si $\Gamma > 0$ alors $dF_L/dt < 0$ et la dynamique décrite par (IV.1) traduit la tendance qu'à le système à se rapproche des minima d'énergie libre.

Cependant il faut noter que l'équation de champ moyen (IV.1) décrit une relaxation vers l'équilibre très schématique. En particulier on reste "bloqué" dans n'importe quel minimum local de F_L . Une manière d'améliorer la description du retour à l'équilibre consiste à ajouter à (IV.1) un terme de bruit aléatoire $\eta(\vec{r}, t)$. On fait l'hypothèse que η est une variable aléatoire indépendante en chaque point de l'espace et du temps avec une moyenne nulle $\langle \eta(\vec{r}, t) \rangle = 0$ et un spectre de bruit blanc: $\langle \eta(\vec{r}', t') \eta(\vec{r}, t) \rangle \propto \delta^{(d)}(\vec{r}' - \vec{r}) \delta(t' - t)$.

Dans la suite de cette section nous allons discuter le type de comportement décrit par l'équation de Ginzburg-Landau en considérant des cas simples.

1.1 Système homogène hors équilibre

Un premier examen de la physique contenue dans l'équation (IV.1) peut être fait sur l'exemple d'une configuration peu réaliste où ϕ est hors équilibre, évolue donc en fonction de t , mais tout en restant homogène. Dans la limite des petits écarts à l'équilibre on écrit $\phi(t) = \phi_0 + \delta\phi(t)$. On trouve alors que $\delta\phi(t) = \delta\phi(0) \exp\{-t/\tau_0\}$ avec

$$\tau_0^{-1} = \Gamma \left. \frac{\partial^2 f_L}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} = \begin{cases} 2\Gamma a (T - T_c) & \text{si } T > T_c \\ 4\Gamma a (T_c - T) & \text{si } T < T_c \end{cases}. \quad (\text{IV.3})$$

$\tau_0 \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow T_c$, c'est le phénomène du "ralentissement critique".

1.2 Système faiblement inhomogène hors équilibre

On considère dans cette partie un système où le paramètre d'ordre varie en fonction du temps et de la position sous l'effet d'un champ extérieur $h(\vec{r}, t)$. On suppose qu'on est assez proche de l'équilibre et que $h(\vec{r}, t)$ est assez faible pour que l'on puisse écrire $\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 + \delta\phi(\vec{r}, t)$ et linéariser (IV.1). On obtient

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - 2g\Gamma\vec{\nabla}^2 + \frac{1}{\tau_0} \right) \delta\phi(\vec{r}, t) = \Gamma h(\vec{r}, t). \quad (\text{IV.4})$$

Alors, selon la même technique que celle qui a été utilisée Chapitre ?? section 5, on introduit la susceptibilité dynamique $\chi(\vec{r}, t)$ (on l'appelle également "fonction de réponse"), solution de

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - 2g\Gamma\vec{\nabla}^2 + \frac{1}{\tau_0} \right) \chi(\vec{r}, t) = \Gamma \delta^{(d)}(\vec{r})\delta(t). \quad (\text{IV.5})$$

La solution de (IV.4) se met alors sous la forme $\delta\phi(\vec{r}, t) = \int dt' d^d r' \chi(\vec{r} - \vec{r}', t - t') h(\vec{r}', t')$. Il suffit donc de résoudre (IV.5). Pour cela on fait une analyse de Fourier:

$$\chi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{d\omega}{2\pi} \hat{\chi}(\vec{k}, \omega) \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\}. \quad (\text{IV.6})$$

Alors il est facile de voir que

$$\hat{\chi}(\vec{k}, \omega) = \frac{\Gamma}{\frac{1}{\tau_k} - i\omega} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_0} + 2g\Gamma\vec{k}^2. \quad (\text{IV.7})$$

Le calcul de l'intégrale (IV.6) ne pose pas de difficulté et conduit à l'expression

$$\chi(\vec{r}, t) = \Theta(t) \times \Gamma e^{-t/\tau_0} \times \frac{e^{-\vec{r}^2/(8g\Gamma t)}}{(8\pi g\Gamma t)^{d/2}}, \quad (\text{IV.8})$$

où Θ est la fonction de Heaviside ($\Theta(t < 0) = 0$ et $\Theta(t > 0) = 1$). Dans l'expression de $\chi(\vec{r}, t)$ le premier terme correspond à la causalité, le second à l'amortissement et le dernier décrit la diffusion dans l'échantillon des fluctuations du paramètre d'ordre induites par h [une fluctuation s'étale en un temps t sur une distance $\sim \sqrt{g\Gamma t}$, cela pouvait se voir directement sur l'équation (IV.1)].

2 Mouvement d'une paroi

Dans cette section on considère des configurations fortement hors équilibre. On veut en particulier décrire la dynamique d'un mur de domaine séparant deux régions, l'une où le paramètre d'ordre vaut majoritairement $+\phi_0$, l'autre où il vaut majoritairement $-\phi_0$ (cf. Chapitre ?? section ??).

2.1 Interface plane

On se place dans un premier temps dans la configuration simple illustrée sur la figure ?? où l'interface est plane. Si, partant de cette configuration très inhomogène, on applique dans tout l'espace un faible champ magnétique homogène $h > 0$, le système va essayer de relaxer vers un

état où ϕ prend dans tout l'espace la valeur $+\phi_0(h)$. L'interface va donc se mettre en mouvement, à coup sûr vers la gauche, et on cherche à évaluer à quelle vitesse v le mouvement va s'effectuer. On suppose que l'interface se déplace sans se déformer et on cherche une solution de la forme $\phi(x, t) = \phi(X = x - vt)$, où v est pour l'instant inconnue. Dans ce qui suit on note $\varphi' = d\phi/dX$. D'après (IV.1) ϕ est solution de $2g\varphi'' - \partial_\varphi f_L + h = -\frac{v}{\Gamma}\varphi'$. En multipliant cette équation par φ' et en intégrant sur \mathbb{R} cela donne

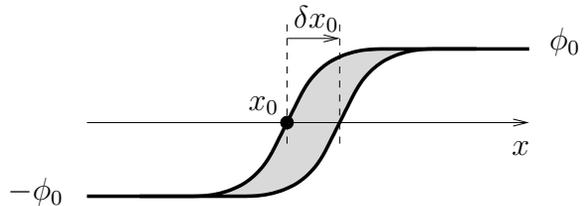
$$\left[g(\varphi')^2 - f_L(\varphi) + h\varphi \right]_{-\infty}^{+\infty} = -\frac{v}{\Gamma} \int_{\mathbb{R}} (\varphi')^2 dX = -\frac{v}{\Gamma} \frac{\sigma}{2g}, \quad (\text{IV.9})$$

Dans le terme de droite de cette équation on a utilisé les résultats (??) et (??) pour la tension de surface, puisque l'interface se déplace sans se déformer par rapport à la configuration stationnaire. Le terme de gauche de cette expression vaut approximativement $2h\phi_0$, on obtient alors

$$v = -4\Gamma g \phi_0 h / \sigma. \quad (\text{IV.10})$$

Nous allons voir que l'on peut interpréter ce résultat en considérant l'interface comme une particule classique soumise à deux forces opposées: l'une dérivant d'un potentiel extérieur (pilotée par h) et l'autre, visqueuse. En effet, la paroi est en premier lieu soumise à une force induite par le champ extérieur h qui traduit sa tendance à se déplacer vers la gauche pour diminuer l'énergie potentielle $U_{\text{pot}} = -\int \phi(x) h d^3r = -hL_y L_z \int \phi(x) dx$ est l'énergie potentielle d'interaction de ϕ avec h . U_{pot} est une quantité mal définie, mais sa variation lors d'un déplacement δx_0 de l'interface est bien définie et vaut $\delta U_{\text{pot}} = 2\phi_0 h L_y L_z \delta x_0$ (cf. Fig. 14). On peut donc définir une force par unité de surface : $\mathcal{F}_h = -(L_y L_z)^{-1} \delta U_{\text{pot}} / \delta x_0 = -2\phi_0 h$: la force magnétique est constante et dirigée vers la gauche.

Figure 14: Schéma permettant de calculer la variation d'énergie potentielle lors du déplacement de l'interface d'une quantité $\delta x_0 > 0$. δU_{pot} est égale à l'aire grisée sur la figure multipliée par un facteur $hL_y L_z$. L'interface se déplaçant sans se déformer, l'aire grisée vaut $2\phi_0 \delta x_0$.



Il y a également une force visqueuse puisque l'énergie du système ne se conserve pas: on peut écrire en utilisant (IV.2) dans le cas qui nous intéresse (où $\partial_t \phi = -v\varphi'$) puis (IV.9):

$$\frac{1}{L_y L_z} \frac{dF_L}{dt} = \mathcal{F}_{\text{vis}} \times v, \quad \text{où} \quad \mathcal{F}_{\text{vis}} = -\frac{\sigma}{2g\Gamma} v. \quad (\text{IV.11})$$

La dissipation d'énergie a été écrite dans (IV.11) afin de faire apparaître une force visqueuse (par unité de surface) \mathcal{F}_{vis} , proportionnelle à la vitesse.

L'interface se déplaçant sous l'effet de deux forces de sens contraire, l'une constante et l'autre (visqueuse) opposée au mouvement, on sait que la solution stable des équations du mouvement correspond à un déplacement où la vitesse v est constante et pour laquelle les deux forces s'équilibrent exactement:

$$\mathcal{F}_{\text{vis}} + \mathcal{F}_h = 0 \quad \text{soit} \quad -2h\phi_0 = \frac{\sigma}{2g\Gamma} v. \quad (\text{IV.12})$$

Cela conduit bien à l'expression (IV.10) pour la vitesse de déplacement de l'interface et confirme l'interprétation que nous venons de faire du mur de domaine comme une particule classique soumise aux forces \mathcal{F}_h et \mathcal{F}_{vis} .

2.2 Interface de forme quelconque, équation de Allen-Cahn

On se place ici en champ nul. On va voir que les interfaces entre les domaines se déforment car elles ont tendance à essayer d'éliminer les zones de la frontière où la courbure est élevée. On se place près de l'interface entre deux domaines et on définit localement un axe x porté par la normale \vec{n} à l'interface orientée vers le domaine où le paramètre d'ordre prend la valeur $+\phi_0$. Dans la zone que l'on considère le paramètre d'ordre varie rapidement dans la direction x de sorte qu'on peut écrire $\vec{\nabla}\phi \simeq \partial_x\phi \vec{n}$. On a donc également $\vec{\nabla}^2\phi \simeq \partial_x^2\phi + \partial_x\phi \vec{\nabla}\cdot\vec{n}$. Et, toujours au voisinage de l'interface on écrit $\partial_t\phi = -v\partial_x\phi$ où v est la vitesse *locale* de déformation de l'interface. l'équation (IV.1) s'écrit donc ici

$$-v\partial_x\phi = \Gamma \left\{ 2g\partial_x^2\phi + 2g\partial_x\phi \vec{\nabla}\cdot\vec{n} - \partial f_i/\partial\phi \right\}. \quad (\text{IV.13})$$

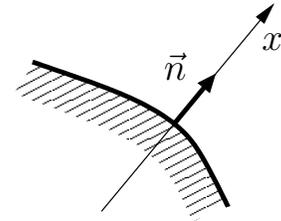


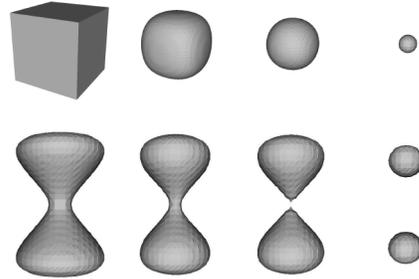
Figure 15: blabla

En intégrant (IV.13) sur un intervalle $[-e, e]$ où e est une distance grande devant l'épaisseur ξ de l'interface et petite devant la distance typique sur laquelle l'interface se déforme (c.a.d. le rayon de courbure typique R_c), on obtient l'équation de Allen-Cahn

$$v = -2g\Gamma \vec{\nabla}\cdot\vec{n} = -g\Gamma K, \quad (\text{IV.14})$$

où $K = \vec{\nabla}\cdot\vec{n}$ ($K = 1/R_c$ en dimension 2, $K = 1/R_1 + 1/R_2$ en dimension 3).

Figure 16: Domaines évoluant selon l'équation de Allen-Cahn (IV.14) en dimension 3. Figure extraite de la thèse de M. Brassel (2009), disponible à l'adresse <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00379392/en/>.



3 Trempe rapide

On considère un système au dessus de la température critique, avec $T_{\text{init}} > T_c$, en l'absence de champ extérieur ($h = 0$). À l'instant initial on varie brutalement la température qui prend une valeur $T < T_c$, fixe dans tout le reste de l'évolution du système (c'est une "trempe", "quench" en

anglais). On veut décrire le comportement du système dont on peut imaginer qu'il va relaxer (à tort, on le verra) vers une configuration homogène dans laquelle ϕ prend au hasard, soit la valeur uniforme $+\phi_0$ soit la valeur $-\phi_0$. On verra que ce scénario simple est incorrect et qu'un système infiniment étendu n'atteint jamais un état stationnaire décrit par une des ces deux configurations homogènes.

3.1 Temps faibles

On a $\phi(\vec{r}, t = 0) = 0$ qui est dans la zone instable de F_L . Pour les temps courts on suppose que $\phi(\vec{r}, t)$ reste faible de sorte qu'on peut linéariser l'équation d'évolution (IV.1). Cela donne

$$\partial_t \phi = 2g\Gamma \vec{\nabla}^2 \phi + 2a\Gamma(T_c - T)\phi. \quad (\text{IV.15})$$

On fait une analyse de Fourier spatiale: $\phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \hat{\phi}(\vec{k}, t) \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\}$. Alors il est clair que

$$\hat{\phi}(\vec{k}, t) = \hat{\phi}(\vec{k}, 0) \exp\{\omega_k t\}, \quad \text{avec} \quad \omega_k = 2\Gamma [-gk^2 + a(T_c - T)] = \frac{1 - 2k^2\xi^2}{2\tau_0}, \quad (\text{IV.16})$$

où l'on a utilisé les expressions (II.12) et (IV.3) pour ξ et τ_0 . D'après l'expression (IV.16) les fluctuations avec $k < (a(T_c - T)/g)^{1/2} = (\sqrt{2}\xi)^{-1}$ sont instables et explosent exponentiellement avec t puisque le ω_k correspondant est positif. Notre analyse perturbative (valable pour les temps courts: $t < t_{\text{typ}} \sim (\omega_{k=0})^{-1} = 2\tau_0$) montre que des modes de grande longueur d'onde ($\lambda \gtrsim \xi$) sont instables, et plus λ est grand, plus grande est l'instabilité : des domaines se forment, dont la taille typique est grande devant ξ . Ces grands domaines sont séparés par des parois bien définies, puisque, comme on l'a vu en ??, les murs de domaine ont épaisseur $\sim \xi$. À l'intérieur d'un domaine le paramètre d'ordre est quasiment uniforme et c'est la dynamique des parois qui gouverne l'évolution ultérieure du système.

3.2 Temps longs

On vient donc de voir qu'après que l'instabilité initiale se soit développée (juste après la trempe) le système est structuré en domaines dont l'évolution ultérieure est gouvernée par la dynamique des murs de domaine, pilotée par l'équation de Allen-Cahn (IV.14). Une simple analyse des ordres de grandeur de l'équation de Allen-Cahn montre qu'un domaine isolé de taille typique L disparaît en un temps typique $\propto L^2$. C'est ce qui est observé par exemple dans le cas schématisé du précipité circulaire étudié section ?. Il est donc légitime de supposer qu'au bout d'un temps t après la trempe, ne subsistent que des domaines de taille typique supérieure ou égale à $t^{1/2}$. C'est ce qui est illustré sur la figure 17 ci-contre qui correspond à la trempe rapide d'un système d'Ising bi-dimensionnel.

3.3 Théorie O.J.K

L'approche proposée par Ohta, Jasnow et Kawasaki [Phys. Rev. Lett. **49**, 1223 (1982)] correspond à une étude quantitative du phénomène illustré sur la figure 17. On postule pour simplifier qu'il existe un champ auxiliaire $m(\vec{r}, t)$ qui varie lentement dans l'espace tel que l'on peut écrire $\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 \text{sgn}[m(\vec{r}, t)]$. L'idée étant de dire: presque partout dans l'espace $\phi(\vec{r}, t) = \pm\phi_0$ sauf au voisinage

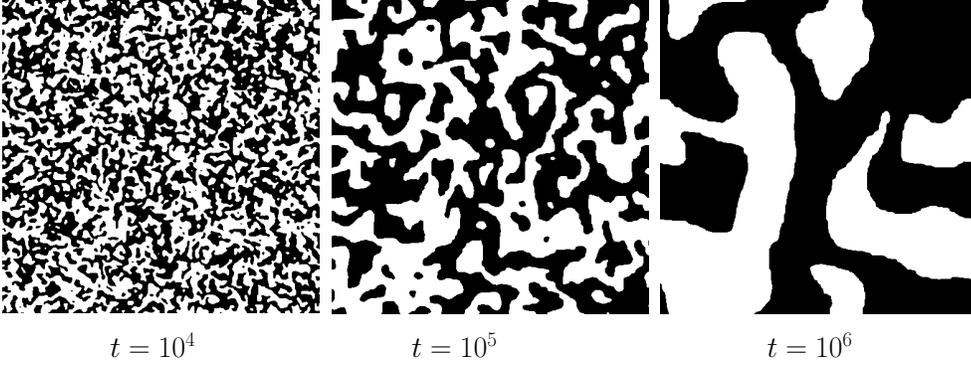


Figure 17: Trempe rapide d'un système d'Ising bi-dimensionnel. La température du système est initialement au dessus de T_c et, à $t = 0$ on la fait brutalement passer à $T < T_c$. Les 3 figures représentent les domaines magnétiques pour 3 instants postérieurs à la trempe [extrait de Schehr, Majumdar, Bray (2013)].

des interfaces [qui correspondent à $m(\vec{r}, t) = 0$]. Alors, à partir de l'équation d'Allen-Cahn, on montre (modulo quelques approximations) que le champ m obéit à une équation de diffusion :

$$\partial_t m = D \vec{\nabla}^2 m \quad \text{avec} \quad D = 2g\Gamma \frac{d-1}{d}. \quad (\text{IV.17})$$

Démonstration: L'équation d'Allen-Cahn (IV.14) peut se ré-écrire en fonction de $m(\vec{r}, t)$ car¹ $\vec{n} = \vec{\nabla} m / |\vec{\nabla} m|$. Cela s'écrit en utilisant des notations tensorielles avec une sommation implicite sur les indices répétés: $n_i = \partial_i m / \sqrt{\partial_j m \partial_j m}$. Alors on obtient $\vec{\nabla} \cdot \vec{n} = \partial_i n_i = (\partial_i \partial_i m - n_i n_j \partial_i \partial_j m) / |\vec{\nabla} m|$.

On remarque également que l'interface a une équation $\vec{r}(t)$ telle que $m(\vec{r}(t), t) = 0$ [et $\dot{\vec{r}}(t) = \vec{v}$]. Donc sur l'interface on a $dm/dt = 0 = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} m + \partial_t m$. Comme \vec{v} et $\vec{\nabla} m$ sont colinéaires cela s'écrit $v = -\partial_t m / |\vec{\nabla} m|$.

En reportant les expressions de v et $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$ dans l'équation de Allen-Cahn (IV.14) il vient

$$\partial_t m = 2g\Gamma \left(\vec{\nabla}^2 m - n_i n_j \partial_i \partial_j m \right). \quad (\text{IV.18})$$

Cette équation est non linéaire parce que $\vec{n} = \vec{\nabla} m / |\vec{\nabla} m|$. On peut la simplifier en remplaçant $n_i n_j$ par leur moyenne sur les angles solides: $\langle n_i n_j \rangle = \delta_{i,j} / d$, où d est la dimension de l'espace². Cette approximation conduit directement à (IV.17).

Nous avons établi une équation d'évolution pour le champ $m(\vec{r}, t)$ sans spécifier quelle était son état initial. Au vu de l'instabilité initiale décrite section 3.1 on aura tendance à penser que m est initialement désordonné avec $\langle m(\vec{r}, 0) \rangle = 0$. Pour simplifier la description du système on ne tient pas compte de la taille des domaines qui apparaissent juste après la trempe et on suppose

¹Se souvenir que le gradient d'un champ scalaire (ici $\vec{\nabla} m$) est perpendiculaire aux surfaces équi-champ (ici $m(\vec{r}, t) = 0$).

²Le résultat $\langle n_i n_j \rangle = \delta_{i,j} / d$ est facile à établir: un peu de réflexion ou un calcul direct montre que $\langle n_i n_j \rangle$ est une matrice diagonale. L'isotropie de l'espace impose que cette matrice soit proportionnelle à l'unité. Ensuite il est clair que sa trace vaut 1 puisque \vec{n} est un vecteur normé. D'où le résultat.

qu'initialement le champ m est un bruit blanc non corrélé: $\langle m(\vec{r}_1, 0) \cdot m(\vec{r}_2, 0) \rangle = \Delta \delta^{(d)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ où Δ est un paramètre dont la valeur est sans importance pour ce qui suit. Alors la solution de (IV.17) pour $t > 0$ s'écrit

$$m(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^d} d^d r' K(\vec{r} - \vec{r}', t) m(\vec{r}', 0) \quad \text{avec} \quad K(\vec{R}, t) = \frac{\exp\left[-\frac{R^2}{4Dt}\right]}{(4\pi Dt)^{d/2}}. \quad (\text{IV.19})$$

$K(\vec{R}, t)$ est le propagateur de l'équation de diffusion (IV.17). La formule (IV.19) peut être vérifiée en reportant la valeur de $m(\vec{r}, t)$ qui en découle dans (IV.17). Ensuite (IV.19) conduit directement à

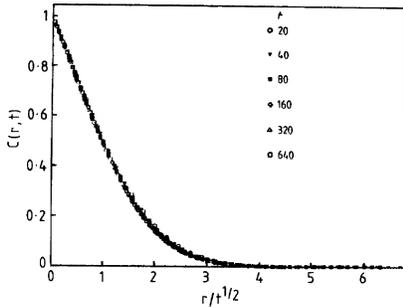
$$\begin{aligned} \langle m(\vec{x}, t) \cdot m(\vec{y}, t) \rangle &= \Delta \int_{\mathbb{R}^d} d^d r K(\vec{r}, t) K(\vec{y} - \vec{x} + \vec{r}, t) \\ &= \frac{\Delta}{(8\pi Dt)^{d/2}} \exp\left\{-\frac{|\vec{y} - \vec{x}|^2}{8Dt}\right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Le calcul de la valeur de la fonction de corrélation du champ m est seulement une étape du calcul qui nous occupe. Ce qui nous intéresse vraiment ce sont les corrélations du champ physique: on définit

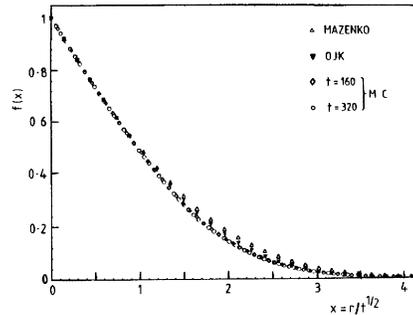
$$C(\vec{r}, t) = \frac{1}{|\phi_0|^2} \langle \phi(\vec{x} + \vec{r}, t) \cdot \phi(\vec{x}, t) \rangle = \left\langle \text{sgn}\left[m(\vec{x} + \vec{r}, t)\right] \times \text{sgn}\left[m(\vec{x}, t)\right] \right\rangle. \quad (\text{IV.21})$$

Après un long calcul on obtient

$$C(\vec{r}, t) = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\exp\left\{-\frac{r^2}{8Dt}\right\} \right]. \quad (\text{IV.22})$$



Résultats numériques de Humayun et Bray (1991) pour Ising à 2D. $C(\vec{r}, t)$ est défini par l'équ. (IV.21).



Comparaison des résultats numériques ci-contre avec la théorie O.J.K. [formule (IV.22)].