

## Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide précieuse de nombreuses personnes. Je tiens donc à remercier chaleureusement tout ceux qui m'ont accompagné tout au long de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de mon Directeur de mémoire, monsieur Smaine Bekhechi, M-C-A au Département de Physique de l'Université de Tlemcen pour m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant et avoir accepté de l'encadrement de ma thèse et s'être toujours montré disponible quand j'avais besoin d'aide et pour les précieux conseils qui m'ont guidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je désire remercier aussi le directeur du Laboratoire de physique théorique le professeur Bachir Liani, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour sa vision scientifique et son enthousiasme qui ont permis de créer une équipe de chercheurs dont j'ai eu la chance de faire partie. Mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de Physique théorique pour leur patience et leur amabilité qu'ils m'ont apportés et à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à l'égard du professeur Tayeb Benouaz pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. A l'ensemble des membres du jury, j'adresse toute ma reconnaissance aux messieurs Abdelkarim E. Merad professeur de l'université de Tlemcen, Boumediène Lasri professeur de l'université de Saida, Mohammed Hamouni professeur à l'université de Tlemcen et Tarik Ouahrani M.C.A. à l'EPST de Tlemcen, pour avoir accepté de faire parti du jury et d'être rapporteurs de ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ces recherches.

D'un autre coté, je remercie le Professeur H. Ez-zahraouy (Université Mohammed V de Rabat-Maroc) et le Professeur F. Hontinfinde (Université d'Abomey-Calavi de Porto-Novo Bénin) pour leurs contributions dans l'article publié.

Une pensée particulière est adressée à mes parents et ma petite famille et notamment à ma femme pour leur soutien inestimable et de m'avoir transmis ce désir de la connaissance.

Que tous ceux qui ont participé à ce mémoire d'une manière ou d'une autre, sans jamais compter leur temps, trouvent également ici l'expression de ma reconnaissance.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	Organisation de la thèse . . . . .	3
1.2	Modilisation . . . . .	4
1.3	Limite thermodynamique : . . . . .	5
1.4	Généralités sur les systèmes magnétiques . . . . .	6
1.4.1	Influence d'un champ magnétique externe . . . . .	8
1.4.2	La susceptibilité magnétique . . . . .	9
1.4.3	Diamagnétisme . . . . .	11
1.4.4	Paramagnétisme . . . . .	11
1.4.5	L'anisotropie . . . . .	13
1.4.6	L'hystérésis . . . . .	14
1.5	Hamiltonien du système . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Transitions de phase</b>	<b>24</b>
2.1	Introduction . . . . .	24
2.2	Transitions de phase . . . . .	29
2.2.1	Transition ferromagnetisme-paramagnetisme . . . . .	29
2.2.2	Classification des transitions de phase . . . . .	31
2.2.3	Notion de brisure de symétrie . . . . .	36
2.2.4	Propriétés liées aux brisures de symétrie . . . . .	38
2.2.5	Théories de Landau des transitions de phase . . . . .	40
2.3	Phénomènes critiques . . . . .	43

2.3.1	Exposants critiques . . . . .	44
2.3.2	Universalité . . . . .	47
2.3.3	Lois d'échelle-Hypothèse d'homogénéité : . . . . .	48
2.3.4	Phénomène de Crossover . . . . .	48
2.3.5	Théorie du groupe de renormalisation . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Le modele de Blume Emery Griffiths à spin-3/2-interaction avec le second voisin</b>	<b>52</b>
3.1	Différentes théories usuelles . . . . .	52
3.1.1	Formalisme de la matrice de transfert . . . . .	52
3.1.2	Transition du premier ordre . . . . .	57
3.1.3	Simulation de Monte-Carlo . . . . .	58
3.1.4	Analyse des erreurs . . . . .	63
3.1.5	Méthode de Monte-Carlo dans l'étude des transitions de phase . . . . .	64
3.2	Généralités sur le modèle BEG . . . . .	64
3.2.1	Définition . . . . .	64
3.2.2	Point tricritique . . . . .	67
3.2.3	Comportement au voisinage de la ligne $\lambda$ . . . . .	68
3.2.4	Comportement au voisinage du point tricritique . . . . .	68
3.2.5	Mélange $H_e^3 - H_e^4$ . . . . .	70
3.2.6	Phénomène de séparation de phase : . . . . .	71
3.2.7	superfluidité . . . . .	71
3.2.8	Etude théorique . . . . .	73
3.3	Modèle d'Ising spin-1 Antiferromagnétique . . . . .	74
3.3.1	Equivalence avec le modèle de gaz sur réseau à trois états . . . . .	75
3.4	Modèles à spin-3/2 . . . . .	77
3.5	Modèle de Sivardière et Blume : . . . . .	78
3.5.1	Modélisation . . . . .	78
3.6	Etude de modèle de BEG à spin-3/2 à interaction antiferromagnétique avec le second voisin . . . . .	78
3.7	Résultats et discussions . . . . .	80

3.7.1	Diagramme de phase à $T=0$ . . . . .	80
3.7.2	Résultats à $T \neq 0$ . . . . .	81
3.7.3	Comportement critique : . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Etats fondamentaux de quelques modèles de spin sur réseau</b>	<b>93</b>
4.1	Notions sur la nature des réseaux . . . . .	93
4.2	Modèle de Blume-Emery-Griffiths à spin-3/2 frustré sur un réseau triangulaire . . . . .	94
4.3	Modèle de Blume-Capel à spin-3/2 sur réseau carré . . . . .	99
4.4	Introduction : . . . . .	99
4.5	Diagrammes de phase de l'état fondamental : . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>105</b>

# Table des figures

1.1	Origine du magnétisme dans la matière . . . . .	5
1.2	les moments magnétiques élémentaires dans le ferromagnétisme (a), dans l'anti-ferromagnétisme (b) et dans le ferrimagnétisme (c). . . . .	7
1.3	Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique . . . . .	9
1.4	Direction de facile aimantation des moments magnétiques atomiques selon les directions de la maille cubique. . . . .	14
1.5	Cycle d'hystérésis B(H). . . . .	15
1.6	Arrangement des moments magnétiques d'une substance ferromagnétique. Evolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. . . . .	17
1.7	Configuration en domaines dans le matériau ferromagnétique. . . . .	18
1.8	La paroi de Bloch. . . . .	19
1.9	Arrangement des moments magnétiques d'une substance antiferromagnétique. Evolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. . . . .	20
1.10	Diagrammes de phase typiques pour des matériaux antiferromagnétiques. a) Pour un composé possédant une faible anisotropie. b) Pour un composé très anisotrope, le comportement est dit métamagnétique. . . . .	21
2.1	Diagramme (pression, température) montrant les domaines d'existence des phases (solid, liquide, gaz). . . . .	27
2.2	Diagramme (champ magnétique, température) pour un corps ferromagnétique. . . . .	27

2.3	Courbes d'aimantation $M(H)$ pour un ferromagnétique a différentes températures. . . . .	28
2.4	Exemple de diagramme de phase montrant un point tricritique. Dans ce cas, il s'agit d'un matériau antiferromagnétique. On suppose que l'ordre de la transition change sous l'effet d'un champ magnétique uniforme. . .	28
2.5	Magnétisation d'un barreau de Ni en fonction de la température $T$ . . . . .	30
2.6	classification des transitions de phase selon Ehrenfest . . . . .	33
2.7	Comportement du paramètre d'ordre $m$ à la transition du second et du premier ordre. . . . .	35
2.8	Dans une transition de phase liquide - gaz, la ligne de transition est du premier ordre. Le franchissement de cette ligne, dans une variation de pression ou de température, est marqué par des discontinuités des propriétés thermodynamiques. Mais cette ligne du premier ordre présente un point d'arrêt, le point critique. Il est donc possible de suivre un chemin qui contourne le point critique, afin de passer de la phase liquide a la phase gazeuse sans franchir la ligne du premier ordre, donc sans discontinuités.	39
2.9	Représentation de l'énergie libre en fonction de l'aimantation dans le cas d'une transition de second ordre pour $T > T_C$ , $T = T_C$ et $T < T_C$ . . . . .	42
2.10	Apparition des zones localement ordonnées quand $T$ est proche de $T_C$ pour un corp ferromagnétique . . . . .	44
2.11	Une configuration du modèle d'Ising. . . . .	46
3.1	ruban de longueur $m$ et de largeur $n$ contenant $N$ spins. . . . .	53
3.2	Structure standard de l'algorithme de Métropolis . . . . .	60
3.3	schéma de l'algorithme standard de la méthode de Monte-Carlo . . . . .	62
3.4	Energie par spin $E$ , paramètre d'ordre $M$ , chaleur spécifique $C_V$ et susceptibilité $\chi$ fonctions de la température pour une transition de phase de premier ordre . . . . .	65
3.5	Energie par spin $E$ , paramètre d'ordre $M$ , chaleur spécifique $C_V$ et susceptibilité $\chi$ fonctions de la température pour une transition de phase de second ordre . . . . .	66

3.6	Diagramme de phase avec point tricritique. . . . .	67
3.7	Diagramme de phase avec séparation de phase. . . . .	70
3.8	Diagramme de phase schématique d'un mélange binaire. . . . .	72
3.9	Diagramme de l'état fondamental à $T = 0$ . . . . .	81
3.10	Diagramme de phase pour $J/K = 0$ dans le plan $(D/K, k_B T/K)$ obtenu par <i>TMFSS</i> . . . . .	82
3.11	Variation de l'aimantation en fonction de la température avec barre d'erreur pour $J/K = 0$ et $D/K = -3.5$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	82
3.12	Variation du moment octupolaire $r$ en fonction de la température pour des valeurs de $J/K = 0$ et $D/K = -3.5$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	83
3.13	Diagramme de phase pour $J/K = 0.25$ dans le plan $(D/K, k_B T/K)$ obtenu par <i>MC</i> et par <i>TMFSS</i> . . . . .	84
3.14	Variation de l'aimantation et du moment quadrupolaire en fonction de la température avec barre d'erreur pour $J/K = 0.25$ et $D/K = -12$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	85
3.15	Variation du moment octupolaire $r$ en fonction de la température pour $J/K = 0.25$ et $D/K = -12$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	85
3.16	Variation thermique de la susceptibilité avec barre d'erreur pour $J/K = 0.25$ et $D/K = -12$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	86
3.17	Diagramme de phase pour $J/K = 3$ dans le plan $(D/K, k_B T/K)$ obtenu par <i>MC</i> et par <i>TMFSS</i> . . . . .	86
3.18	Variation de l'aimantation et du moment quadrupolaire en fonction de la température avec barre d'erreur pour $J/K = 3$ et $D/K = -9$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	87
3.19	Variation du moment octupolaire $r$ en fonction de la température pour $J/K = 3$ et $D/K = -9$ obtenu par la simulation de MC. . . . .	87
3.20	Estimation de l'exposant critique $\nu$ en fonction du champ cristallin $D/K$ par la méthode de <i>TMFSS</i> pour $J/K = 0.25$ avec $N/N' = 2/4 (+)$ , $N/N' = 4/6 (\circ)$ et $N/N' = 6/8 (\bullet)$ . . . . .	89

3.21	Estimation de l'exposant critique $\nu$ en fonction du champ cristallin $D/K$ par la méthode de TMFSS pour $J/K = 3$ avec $N/N' = 2/4$ (+), $N/N' = 4/6$ (o) et $N/N' = 6/8$ (•) . . . . .	89
4.1	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = -1.25$ . . . . .	95
4.2	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = -1$ . . . . .	95
4.3	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = -0.75$ . . . . .	96
4.4	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = -0.5$ . . . . .	96
4.5	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = -0.25$ . . . . .	97
4.6	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = 0$ . . . . .	97
4.7	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = 0.25$ . . . . .	98
4.8	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = 0.5$ . . . . .	98
4.9	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour $ J_1  = 1$ et $J_2 = 0$ . . . . .	101
4.10	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour $ J_1  = 1$ et $ J_2  = 0.25$ . . . . .	102
4.11	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour $ J_1  = 1$ et $ J_2  = 0.5$ . . . . .	102
4.12	Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour $ J_1  = 1$ et $ J_2  = 1$ . . . . .	103

# Liste des tableaux

1.1	Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux . . . . .	11
2.1	Points critiques de diverses matières ferromagnétiques . . . . .	30
2.2	Récapitulatif des transitions de phase . . . . .	32
2.3	Principaux exposants critiques . . . . .	47



# Chapitre 1

## Introduction générale

La physique statistique est un cadre théorique pour décrire les systèmes avec de nombreux degrés de liberté. En d'autre terme, elle intervient où la mécanique classique (Newton 1643-1727) devient trop difficile à utiliser. Tous les différents aspects ont été regroupés finalement sous le nom de la physique statistique. Au cours du temps, ses techniques ont été développées de plus en plus. Les différents points de vue et les différentes techniques sont reflétés dans les noms qui ont été introduits pour désigner ce domaine de la physique. Au début, ce fut la thermodynamique. Cette approche macroscopique a été suivie par la mécanique statistique qui essaie de décrire l'ensemble des particules par des lois probabilistes. Tous les différents aspects ont finalement été regroupés sous le nom de physique statistique. Cette approche de la physique est pertinente quand le nombre de ces constituants est suffisamment grand pour que calculer des moyennes sur eux soit plus intéressant que de les étudier individuellement. Quand les constituants sont trop nombreux, il devient impossible de les étudier isolément (par exemple dans un verre d'eau, il y a environ  $10^{29}$  molécules. Stocker les positions de chacune de ces molécules nécessiterait au moins cent milliards de disques durs d'ordinateurs courants de 100 Go, c'est à dire bien plus que le nombre d'humains présents sur la terre), donc on ne peut calculer que des propriétés moyennes ou typiques. Là on a fait intervenir un aspect spectaculaire des phénomènes qu'étudie la physique statistique : le comportement global de l'ensemble des constituants semble complètement détaché des lois qui les régissent. Pour les molécules d'eau, à  $99^{\circ}\text{C}$  et à  $101^{\circ}\text{C}$ , les lois du mouvement microscopique sont strictement les mêmes malgré qu'on

a l'impression d'avoir affaire à deux corps différents de point de vue macroscopique (un liquide et un gaz). Comment alors expliquer qu'un changement aussi faible de température ait une conséquence aussi grande sur le comportement macroscopique de la matière ? Ce type de passage d'un corps à un autre est appelé traditionnellement «transition de phase». En ferromagnétisme, sachant que les interactions entre entités microscopiques sont responsables des transitions de phase, comment alors expliquer qu'une simple interaction à courte portée suffit à produire un changement d'état à travers tout le système ?

Du fait de leur nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont, à l'échelle mondiale, une importance économique très grande comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches dans des laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances de plus en plus élevées. Les trois matériaux magnétiques classiques sont les matériaux doux, durs et des matériaux destinés à l'enregistrement magnétique. Le quatrième groupe qui mérite le qualificatif de matériaux nouveaux comprend les super-réseaux métalliques magnétiques qui ont vu le jour au milieu des années 1980. D'un point de vue pratique, la synthèse de composés de terres rares riches en métaux de transition peut conduire à des matériaux magnétiques performants caractérisés par une température de curie et des constantes d'anisotropie élevées.

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau ; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde  $4f$  (d'où le nom d'éléments  $4f$  que leur donnent parfois les physiciens).

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant l'ordre magnétique n'existe qu'à des

températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à  $500^{\circ}\text{C}$ ). Cela a débouché sur les alliages terres rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ( $T_c > 700^{\circ}\text{C}$ ) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à  $0,16\text{MJ}/\text{m}^3$  contre des valeurs ne dépassant pas  $30$  à  $50\text{kJ}/\text{m}^3$  pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs).

## 1.1 Organisation de la thèse

Cette thèse est composée de quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par une introduction générale dans laquelle nous avons expliqué les différentes approches de la physique statistique. Nous avons parlé aussi de l'importance des matériaux du fait de ses différentes applications technologiques. Ensuite, nous avons rappelé quelques notions des systèmes magnétiques, précisément l'origine du magnétisme.

Dans le second chapitre, nous avons mis en évidence les différents états magnétiques qui apparaissent à partir des transitions de phase où nous avons présenté les critères de classification. La théorie thermodynamique de Landau a eu sa part d'intérêt. Dans cette classification, la théorie des phénomènes critiques apporte un élément important avec la notion d'universalité. Ces classes regroupent des systèmes qui montrent le même comportement singulier lorsque les valeurs des paramètres extérieurs approchent leurs valeurs critiques.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté notre travail de fond. Nous avons rappelé quelques notions de deux méthodes exactes et puissantes que nous avons utilisé, à

savoir la méthode de Monte-Carlo et la méthode du "Finite-Size-Scaling" basée sur la matrice de transfert. Nous avons utilisé ces deux approches pour étudier notre modèle dit le modèle de Blume-Emery-Griffiths. Notre analyse a commencé par trouver le diagramme des états fondamentaux ( $T = 0$ ), ensuite par construire des diagrammes de phase à  $T \neq 0$ . Nous avons justifié les résultats par des études numériques traitant l'évolution thermique de différentes caractéristiques : à titre d'exemple l'aimantation, le moment quadrupolaire, le moment octupolaire, la susceptibilité... Nous avons aussi fait une étude numérique du comportement critique et en trouver la classe d'universalité du système considéré.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude de l'état fondamental de deux autres modèles. Nous avons proposé d'étudier le modèle de spin-1 Blume-Emery-Griffiths où nous avons considéré un système triangulaire. L'autre modèle était celui de Blume-Capel avec introduction du spin 3/2. Nous avons considéré un système carré où nous avons étendu les interactions, pour ce dernier modèle, au deuxième voisin.

Enfin, une conclusion générale où nous avons fait le point du travail et l'état des perspectives de nos recherches est donnée à la fin de ce mémoire.

## 1.2 Modilisation

Pour comprendre les propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des modèles capables de capturer les caractéristiques principales du système réel. Chacun de ces modèles se prête à une technique ou une méthode spéciale. Pour notre modèle de Blume-Emery-griffiths, par exemple, qui explique la séparation de phase et l'apparition d'une transition de phase de second ordre, l'utilisation d'une méthode classique ne reproduit pas une miscibilité finie pour de très faibles températures et des concentrations jusqu'à 6%.

Les modèles ont différents paramètres. En changeant les valeurs de ces paramètres, les modèles peuvent montrer des effets collectifs, par exemple l'apparition d'un ordre spatial. A fin de décrire ces effets, la notion du paramètre d'ordre a été introduite. Une difficulté majeure consiste à identifier la nature de ce paramètre d'ordre approprié pour un système donné. Par exemple dans le cas du modèle d'Ising et de son paramètre d'ordre, pour des valeurs appropriées des paramètres et des champs externes, le paramètre d'ordre est non nul et indique un état ordonné. La transition d'une valeur nulle à une valeur non nulle s'ef-

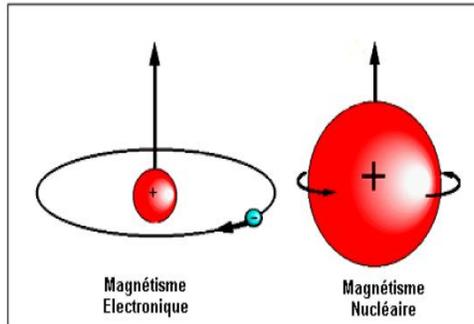


FIGURE 1.1 – Origine du magnétisme dans la matière

fectue à une valeur critique du paramètre et correspond à une transition de phase. Il peut y avoir des transitions avec chaleur latente, dite de premier ordre comme pour le processus de fusion de la glace.

### 1.3 Limite thermodynamique :

La question qu'on doit se poser est : pourquoi on s'intéresse tant à la limite thermodynamique ? Dans les expériences, on a des échantillons macroscopiques sauf si on est spécialement intéressé à des échelles microscopiques telles que les nanomètres. Du fait que les échantillons sont de tailles macroscopiques, on a un très grand nombre  $N$  de particules,  $N \approx N_A = 6.10^{23}$  et on est très proche de la limite thermodynamique quand  $N \rightarrow \infty$ . Cette limite a certains avantages. D'abord les calculs analytiques sont plus faciles, les corrections de taille finie présentent très souvent des difficultés sérieuses. Ensuite les fonctions thermodynamiques ne développent de vraies singularités que dans cette limite. Pour des tailles finies, ces fonctions ne possèdent que de grands maxima et ainsi les transitions de phase sont arrondies.

## 1.4 Généralités sur les systèmes magnétiques

Le magnétisme du matériau est la conséquence des mouvements des électrons qui gravitent autour du noyau des atomes. Il trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Il est donc produit par les charges électriques en mouvement. La force dite force de Lorentz, agissant sur ces charges, traduit la présence d'un champ magnétique. L'électron possède un moment magnétique élémentaire (le quantum magnétique étant le magnéton de Bohr) qui peut être associé à l'image de son mouvement de rotation du spin sur lui-même (voir Figure 1-1). Le nombre quantique de spin (un des quatre nombres qui quantifient les propriétés de l'électron) est égal à  $\pm 1/2$  ( $+1/2$  ou  $-1/2$ ). Une paire d'électrons ne peut occuper la même orbitale que si l'un et l'autre sont de moments magnétiques opposés.

Donc au niveau atomique, les propriétés magnétiques d'un matériau sont attribuables à la contribution du moment magnétique de spin qui existe intrinsèquement dans chaque électron et à la contribution du moment orbital due à la rotation des électrons autour du noyau (figure 1.1), et dont la superposition conduit au moment magnétique  $m$  de l'atome. De nombreux moments peuvent, à une échelle plus importante, constituer des domaines magnétiques dans lesquels tous ces moments sont orientés dans la même direction. Ces régions de l'espace sont séparées entre elles par des parois. Rassemblés, ces domaines peuvent eux-mêmes constituer un aimant à l'échelle macroscopique. La manifestation de différents types de magnétisme dépend de l'organisation de ces constituants élémentaires.

Dans les états peu condensés de la matière (gaz, liquide), il n'y a pas d'interaction entre les moments magnétiques d'atomes proches voisins. En revanche, la situation peut être très différente dans les solides où les atomes porteurs de moments sont proches et ordonnés sur un réseau cristallin.

Le cas le plus simple et le plus intéressant pour différentes applications est le ferromagnétisme que l'on observe dans des matériaux tels que le fer, le cobalt, le nickel et la plupart de leurs alliages. L'alignement des moments magnétiques atomiques conduit à une sorte de magnétisme géant. Les substances magnétiques sont généralement classés en plusieurs catégories : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques et ferrimagnétiques (Figure 1.2). Toute substance est formée d'un ensemble d'atomes ou de molé-

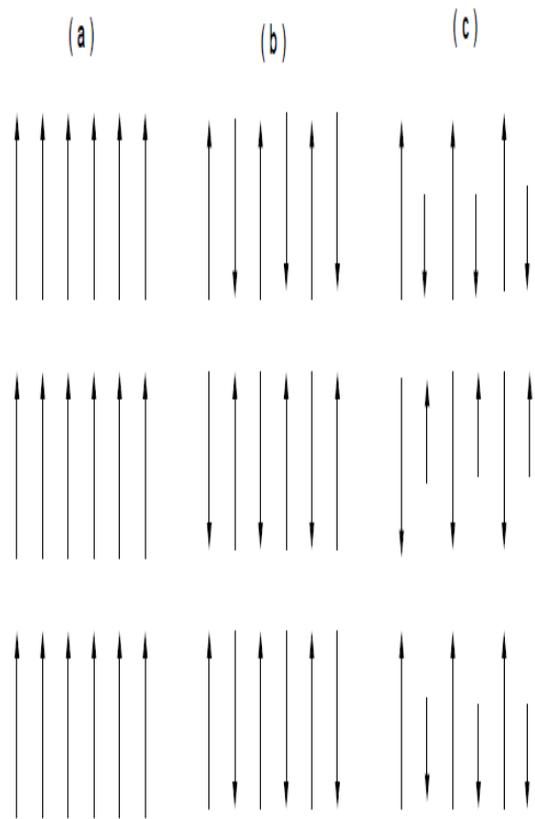


FIGURE 1.2 – les moments magnétiques élémentaires dans le ferromagnétisme (a), dans l’anti-ferromagnétisme (b) et dans le ferrimagnétisme (c).

cules qui peuvent ou non présenter un moment magnétique permanent. Le diamagnétisme concerne les substances qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent, le paramagnétisme concerne les substances dont les moments magnétiques permanents sont sans interactions mutuelles. Les substances comportant des atomes ou molécules dont les moments magnétiques permanents sont en forte interaction mutuelle donnent naissance au ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme.

La distinction entre les substances magnétiques devient évidente au fur et à mesure que la science se développe et par conséquent de nouvelles classes de magnétisme sont proposées chaque année. Citons comme exemples :

- les verres de spin
- les substances héliomagnétiques.

Par ailleurs, des observations de la vie quotidienne nous conduisent à remarquer davantage de phases et de transitions de phases. Quand la vitesse moyenne des voitures sur l'autoroute tombe au delà d'un certain seuil, elles freinent collectivement et il se forme brutalement un embouteillage. Les cristaux liquides transparents de l'écran d'une montre électronique deviennent soudain opaques quand on leur applique une tension électrique et ils forment le segment d'un chiffre que l'on peut lire. Un clou d'acier cesse brutalement d'être attiré par un aimant si on le chauffe à l'aide d'une flamme (transition de Curie du magnétisme). Tous ces états et tous ces changements d'états sont-ils de même nature ? Il semble que non, certains d'entre eux ne s'insèrent pas dans la classification solide-liquide-gaz. Mais peut-on cependant les classer autrement ? Le mérite de la physique statistique est d'apporter des éléments de classification, d'explication et de calcul pour tous ces phénomènes. Il faut noter que la température joue un rôle déterminant sur les propriétés magnétiques des matériaux. En effet, soumises à la chaleur, les substances ferromagnétiques se transforment, peu à peu, en matériaux paramagnétiques.

### **1.4.1 Influence d'un champ magnétique externe**

L'application d'un champ magnétique extérieur  $H$  se traduit par l'introduction d'un nouveau terme d'énergie qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau

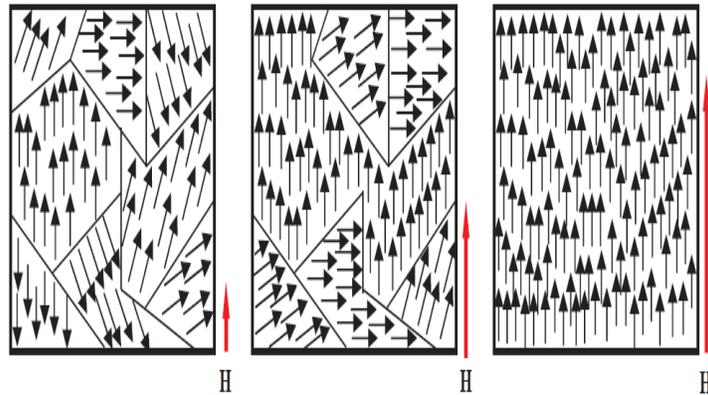


FIGURE 1.3 – Evolution des domaines de Weiss sous l’action d’un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique

pour créer une nouvelle configuration.

Il se produit d’abord une augmentation de certains domaines au détriment de leurs voisins par déplacements des parois (figure 1.3). Pour des champs faibles, ce déplacement reste encore réversible. Quand les champs sont plus forts, les déplacements deviennent irréversibles : les domaines deviennent moins nombreux, leur direction de l’aimantation spontanée s’oriente progressivement suivant la direction du champ  $H$ . Pour des champs importants, les dernières parois disparaissent et on obtient la saturation macroscopique du matériau (figure 1.3).

## 1.4.2 La susceptibilité magnétique

La grandeur qui résume les propriétés magnétiques d’une substance est la susceptibilité magnétique  $\chi$  définie comme suit : un échantillon, placé dans un champ magnétique homogène ( $H$ ), acquiert une aimantation  $M$  qui dépend du champ magnétique appliqué et

de la température. L'aimantation est reliée au champ par la relation :

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} \quad (1.1)$$

$\chi$  se réduit à une grandeur scalaire si l'échantillon est isotrope du point de vue magnétique. Si le champ magnétique est petit,  $\chi$  devient indépendant du champ et :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\langle m \rangle}{H} N \quad (1.2)$$

où  $\langle m \rangle$  est le moment magnétique moyen par molécule et  $N$  est le nombre d'Avogadro. Ce paramètre  $\chi$  est très différent suivant la nature du matériau à considérer (dia-, para-ferri-, . . . , ferromagnétique) et peut varier ou non en fonction du champ appliqué. Il peut présenter un comportement spécifique à température élevée (dans la région dite de Curie). La susceptibilité varie, en valeur, de  $10^{-6}$  pour les matériaux les plus faiblement magnétiques à  $10^6$  pour les plus facilement aimantables, mais elle varie également en signe. Une susceptibilité positive implique que l'aimantation est du même sens que l'excitation et la renforce au sein du matériau. A l'inverse, une susceptibilité négative implique une aimantation opposée au champ et qui le diminue. Enfin, une susceptibilité faible, inférieure à 1, implique que le champ extérieur domine, alors que pour une susceptibilité forte, supérieure à 1, le champ créé par le matériau amplifie significativement le champ extérieur. Le tableau 1.1 donne des exemples de valeurs de  $\chi$  pour divers matériaux.

Matériau	$\chi$
Bi	$-16.9 \times 10^{-5}$
C	$-2.1 \times 10^{-5}$
eau	$-1.2 \times 10^{-5}$
Cu	$-1.0 \times 10^{-5}$
vide	0
$O_2$	$0.19 \times 10^{-5}$
Al	$2.2 \times 10^{-5}$
Co	70
Ni	110
Fe	200

TABLE 1.1 – Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux

### 1.4.3 Diamagnétisme

Pour toutes les substances, il existe une contribution faible et négative  $\chi$  liée à la déformation des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique [1] et qui est indépendante de la température ; c'est le diamagnétisme. Les matériaux diamagnétiques présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de  $10^{-5}$ ). Elle est généralement estimée par la systématique de Pascal [2, 3, 4, 5, 6]. L'aimantation induite par un champ magnétique s'opère dans la direction opposée à ce dernier : ils ont donc tendance à s'éloigner le long des lignes de champ vers les zones de faible champ. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle ( $\chi = -1$ ). Les métaux comme l'or, l'argent, le cuivre ou le plomb, le graphite, le quartz, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie de substances magnétiques.

### 1.4.4 Paramagnétisme

La susceptibilité  $\chi$  associée aux substances présentant du paramagnétisme varie souvent de manière inversement proportionnelle à la température. Le paramagnétisme est un état du système acquis sous l'effet de la température. Placés dans un champ magnétique,

ces corps acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. L'énergie d'interaction entre moments est faible, inférieure à l'agitation thermique. Celle-ci réoriente aléatoirement les moments et s'oppose à l'organisation due à la présence du champ [7, 8]. Quoique très faible, une aimantation globale apparaît néanmoins dans le sens de l'excitation. Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude, c'est à dire comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ . Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres. Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. Toutefois, la polarisation qui en résulte demeure très faible, car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant. A quelques exceptions près telles que l'uranium et le titane, la susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue. Les corps paramagnétiques sont la plupart des gaz, certains métaux, en particulier les matériaux alcalins, quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie.

### **a-Paramagnétisme de curie**

Considérons un échantillon, placé dans un champ magnétique, formé d'un ensemble de molécules identiques avec des moments magnétiques  $\mu$  qui s'alignent dans le sens du champ. Le moment moyen mesuré par molécule,  $\bar{m}$ , est plus petit que  $\mu$ . En champ faible, Langevin a démontré la relation suivante [9, 10] :

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3k_B T} \quad (1.3)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. En combinant cette équation avec la relation (1.2), nous aurons l'expression connue sous le nom de la loi de Curie :

$$\chi_M = \frac{\mu^2 N}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.4)$$

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Les systèmes paramagnétiques se distinguent du fait que le produit  $\chi_M T$  est constant. Ces composés sont constitués de sites paramagnétiques isolés (sans interaction) possédant un spin  $S$  avec un facteur de Landé  $g$ , tel que :

$$C = \frac{NS(S + 1)g^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (1.5)$$

où  $C$  est la constante de Curie intrinsèque au matériau considéré.

## **b-Paramagnétisme de curie Weiss**

La loi de curie Weiss s'est formée en remplaçant  $T$  par  $T - \theta$  à cause de l'interaction entre spins voisins dans le système cristallin. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\chi = M/H_M = C/(T - \theta) \quad (1.6)$$

où  $\theta$  est la constante de Weiss.

### **1.4.5 L'anisotropie**

Dans un matériau anisotrope, les propriétés magnétiques dépendent de la direction suivant laquelle elles sont mesurées. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, l'anisotropie peut fortement influencer la loi de comportement. L'anisotropie peut avoir des origines diverses. Tout d'abord, l'anisotropie peut-être d'origine cristallographique ou magnéto-cristalline. Cette origine est intrinsèque au matériau magnétique et se situe au niveau atomique. Dans les matériaux dont l'anisotropie est très prononcée, pour un atome donné, il existe un couplage important entre le moment magnétique de spin et les moments magnétiques orbitaux. A cela s'ajoutent des orbitales atomiques généralement non sphériques. Ceci entraîne un alignement des orbitales suivant une ou plusieurs directions cristallographiques préférentielles. Le couplage spin-orbite crée donc une direction d'aimantation préférentielle, dite direction de facile aimantation, pour les moments magnétiques atomiques (Figure I-4). Ainsi, écarter l'aimantation de cette direction coûte de l'énergie : c'est l'énergie d'anisotropie. Cette énergie dépend aussi de la structure cristallographique du maté-

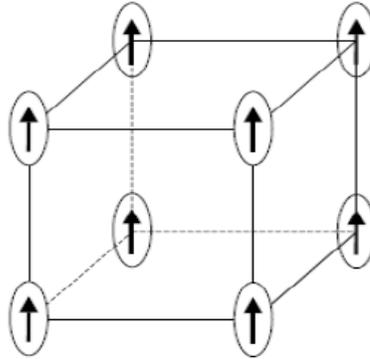


FIGURE 1.4 – Direction de facile aimantation des moments magnétiques atomiques selon les directions de la maille cubique.

riau. Enfin, l’anisotropie de contrainte qui est la conséquence d’un changement important dans la structure atomique lorsqu’un matériau est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Cette propriété est directement liée au phénomène de magnétostriction qui est utilisé pour les applications de capteurs et d’actionneurs magnétiques [11].

### 1.4.6 L’hystérésis

C’est un fait d’expérience évident : quand on mesure les variations d’aimantation d’un matériau, on constate que le résultat acquis dépend non seulement des conditions expérimentales utilisées (le champ d’excitation, la température, la pression, etc. . . ) mais aussi de tous les états d’aimantation antérieurs. Les matériaux magnétiques gardent la mémoire de tous leurs états d’aimantation antérieurs par l’intermédiaire des domaines élémentaires. C’est J-A. Ewing, un expérimentateur remarquable, qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du fer, et qui l’a appelé “hystérésis”[12].

L’hystérésis est particulièrement évident quand l’échantillon est soumis à un champ d’excitation cyclique, lentement variable entre  $+\hat{H}$  et  $-\hat{H}$ . Le point représentatif de l’état magnétique décrit alors un cycle qu’on appelle le cycle d’hystérésis (figure 1-5).

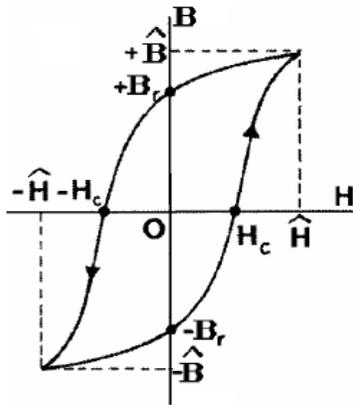


FIGURE 1.5 – Cycle d’hystérésis  $B(H)$ .

Pour chaque cycle d’hystérésis décrit entre  $+\hat{H}$  et  $-\hat{H}$ , l’expérience permet de définir au moins deux paramètres remarquables :

- on appelle induction (ou aimantation) rémanente l’induction  $B_r$  (ou l’aimantation  $M_r$ ) observée en champ d’excitation nul.
- on appelle champ coercitif  $H_c$  le champ d’excitation qu’il faut appliquer au matériau dans la direction opposée à son aimantation initiale pour annuler son induction.

## 1.5 Hamiltonien du système

Pour étudier un système physique quelconque, on doit suivre les étapes suivantes :

- Observation.
- Modélisation théorique.
- Résolution mathématique.
- Comparaison des résultats avec la physique du modèle lui même.

Il est clair que la représentation mathématique de l’évolution du système est plus qu’importante. La grandeur physique responsable de cette évolution est bien l’énergie.

Donc pour une interprétation juste des propriétés magnétiques, l'hamiltonien du spin doit être défini correctement. Cet hamiltonien  $\mathcal{H}$  peut être décrit simplement comme une somme de deux composantes :

$$\mathcal{H} = H_{ZEE} + H_{int} \quad (1.7)$$

Où  $H_{ZEE}$  est le terme Zeeman (magnétique) et  $H_{int}$  le terme d'échange. Heizenberg [13] a décrit pour la première fois l'interaction d'échange dans l'hamiltonien suivant [14, 15] :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J(ij) S_i S_j \quad (1.8)$$

$J(ij)$  est l'interaction d'échange entre deux sites  $i$  et  $j$ ,  $\langle i, j \rangle$  veut dire que la sommation porte sur les spins premiers voisins. Le réseau est considéré isotrope, donc on tient compte d'un seul  $J$ . Si  $J < 0$ , l'interaction est dite antiferromagnétique. Au cas contraire  $J > 0$ , l'interaction est dite ferromagnétique. La relation de l'hamiltonien s'écrit finalement :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - g\mu_B \sum_i \vec{H} \vec{S} \quad (1.9)$$

## a-Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est une propriété que certains matériaux possèdent, ils ont tendance de s'aimanter sous l'action d'un champ extérieur ou bien d'être naturellement magnétiques, et conservent une partie de ce magnétisme en l'absence de ce champ. Sous son action, les matériaux ferromagnétiques constitués des atomes, à l'intérieur de petits domaines, tendent à s'aligner dans sa direction. En absence de champ et dans le but de minimiser l'énergie libre du système, le matériau est divisé en domaines possédant une aimantation spontanée. Cette aimantation diminue avec l'augmentation de la température pour atteindre la valeur 0 quand  $T = T_C$ . Au-dessus de  $T_C$  le composé répond à la loi de Curie-Weiss (Figure 1.6). Les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en absence de ce champ extérieur. La disparition du ferromagnétisme s'effectue à une température critique appelée température de curie faisant hommage à P. Curie. Un couplage ferromagnétique entre les moments implique que

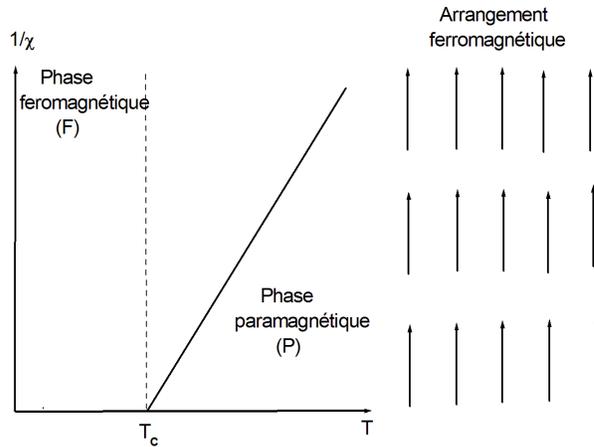


FIGURE 1.6 – Arrangement des moments magnétiques d’une substance ferromagnétique. Evolution de l’inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

l’interaction  $J$  de l’équation (1.6) est positive.

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques ont la même direction, même en absence de champ appliqué. Mais comment expliquons-nous la nécessité d’un champ extérieur pour aimanter un ferromagnétique si ce dernier possède sa propre aimantation ? La réponse a été formulée par Pierre Weiss dès 1907. En effet, les moments magnétiques de chaque matériau se regroupent dans des volumes qui s’appellent ”domaines”, selon leurs différentes orientations (figure 1-7). Les domaines possédant une orientation aléatoire annulent le champ macroscopique.

Les domaines de Weiss sont séparés entre eux par des parois. On peut donc imaginer une subdivision de ces domaines et l’apparition de parois (figure 1-8). Cela fait appel à une énergie compensant celle qui devrait être à l’extérieur si tous les moments étaient alignés. Les parois ont une épaisseur de l’ordre de quelques centaines d’Angström. A l’intérieur de la paroi, le changement d’orientation de l’aimantation se fait quasi continûment. Les moments des différents domaines étant dirigés dans toutes les directions, l’aimantation macroscopique globale est alors nulle [16], ceci malgré l’aimantation spontanée à satura-

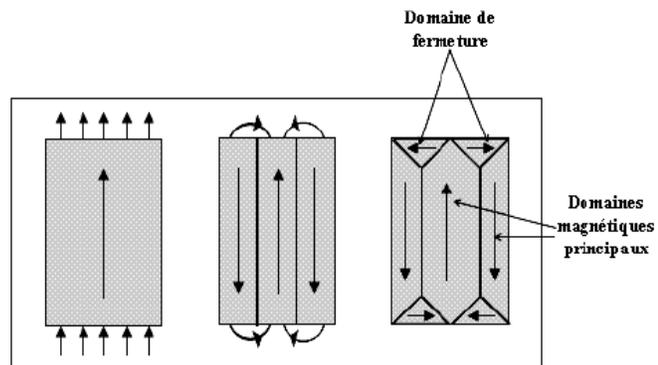


FIGURE 1.7 – Configuration en domaines dans le matériau ferromagnétique.

tion de chaque domaine pris séparément. Pour obtenir une aimantation macroscopique, un champ appliqué est alors indispensable.

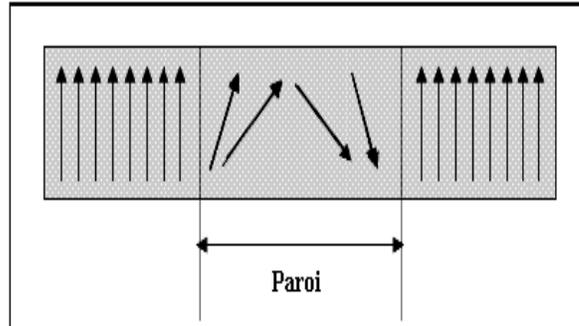


FIGURE 1.8 – La paroi de Bloch.

## **b-Anti-ferromagnétisme :**

Dans le matériau anti-ferromagnétique, les interactions entre particules tendent à aligner les moments antiparallèles les uns par rapport aux autres avec absence d'aimantation spontanée. A la température critique,  $T_N$ , dite température de Néel, le composé suit alors la loi de Curie-Weiss sous l'effet de l'agitation magnétique tout en détruisant l'ordre à longue distance. La figure (1-9) montre le comportement d'un composé antiferromagnétique idéal. Revenons à l'équation (1.9), en y introduisant une valeur négative de la constante  $J$ , le couplage anti-ferromagnétique apparaît.

En présence d'un champ magnétique une nouvelle phase apparaît. La figure (1.10) montre le diagramme de phases (champ magnétique en fonction de la température) typiquement pour un composé anti-ferromagnétique possédant une faible anisotropie. Le champ est appliqué parallèlement à la direction d'alignement des moments magnétiques. A un certain champ critique,  $H_{C1}$ , l'action du champ magnétique provoque un "renversement" des moments magnétiques dans la direction perpendiculaire au champ. Cette nouvelle phase est appelée phase "Spin-Flot" (SF). Le passage des phases (AF) à (SF) est une transition de phase du premier ordre. Une augmentation supplémentaire du champ magnétique jusqu'au

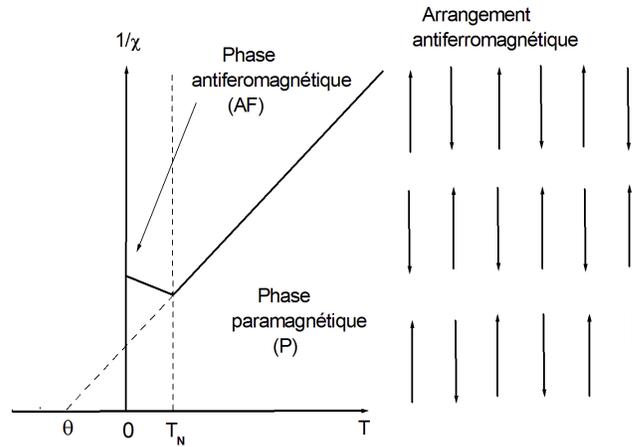


FIGURE 1.9 – Arrangement des moments magnétiques d’une substance antiferromagnétique. Evolution de l’inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

deuxième champ critique,  $H_{C2}$ , implique que le matériau passe dans la phase paramagnétique. Le passage des phases (SF) à (P) est une transition du second ordre.

Dans un composé antiferromagnétique pour lequel l’anisotropie axiale est forte, il n’existe pas de phase (SF). En effet, le retournement des spins qui sont de sens opposé au champ se fait brutalement pour un champ élevé. Il existe dans le diagramme de phase de tels composés (Fig.1.10 b), un champ critique,  $H_{C1}$ , qui détermine généralement une ligne de transition du premier ordre entre les phases antiferromagnétique et paramagnétique [17].

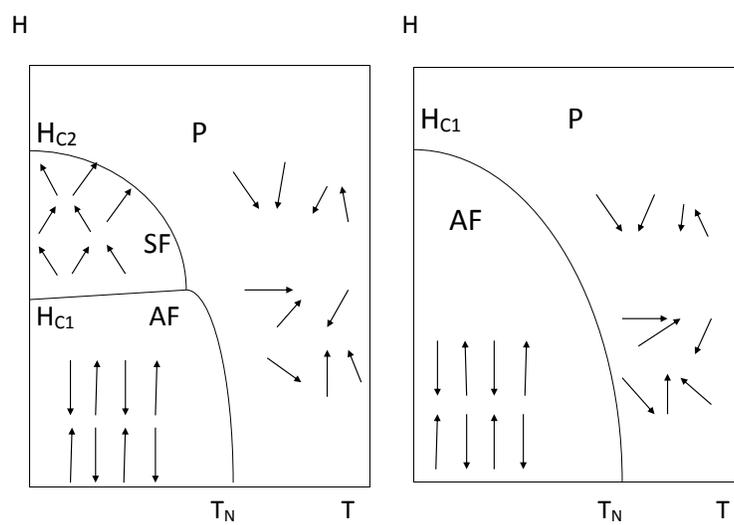


FIGURE 1.10 – Diagrammes de phase typiques pour des matériaux antiferromagnétiques. a) Pour un composé possédant une faible anisotropie. b) Pour un composé très anisotrope, le comportement est dit métamagnétique.

# Bibliographie

- [1] R. Annequin, J. Boutigny, Electricité 2, 2ime Ed., Eds. Vuilbert, Paris, (1974).
- [2] W. E. Hatfield, "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism", Eds. E.A. Boudreaux, L. N. Mulay, Wiley New York, (1976) 491.
- [3] A. Pacault, Rev. Sci., 86, (1948) 38.
- [4] P. Pascal, Ann. chim et Phys.,19, (1910) 5.
- [5] P. Pascal, Ann. chim et Phys.,25, (1912) 289.
- [6] P. Pascal, Ann. chim et Phys.,29, (1913) 218.
- [7] R. P. Feynman. Les cours de physique de Feynman, volume Electromagnétisme 2. Dunod, aout 2000.
- [8] Etienne Tremolet de Lachesserie. Magnétisme : I fondements, volume 1. PUG, 1999.
- [9] " Théorie du magnétisme ", Eds CEA, (1910) 34.
- [10] " Physique de l'état solide ", 7<sup>ime</sup> Ed., Eds Dunod, Paris, (1998) 379.
- [11] A. Benabou, Thèse de Doctorat, Université Lille (2002).
- [12] J. A. Ewing, Proc. of the royal soc ; 216, (1881), p.22 et 228, (1883), p.123
- [13] P.W. Anderson, " Magnetism I ", Academic Press, New York and London, (1963)25.
- [14] W. Heisenberg, Z. Phys., (1928) 619.

- [15] J. H. Van Vleck, " The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities ", Chapitre XII, Oxford Univ. Press, London and New York, (1932).
- [16] H. Gie, J.P. Sarment : Electromagnétisme volume 2 Technique et documentation Lavoisier.
- [17] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, " Principles of condensed matter physics ", Cambridge University Press, London, (1998) 172.

# Chapitre 2

## Transitions de phase

### 2.1 Introduction

L'étude des transitions de phase qui apparaissent dans un système, a reçu spécialement une attention particulière des scientifiques durant des années. Un intérêt particulier a été consacré aux phénomènes associés au point critique qui se manifeste dans les transitions liquide-vapeur et dans les systèmes ferromagnétiques (point de curie).

La théorie classique de Landau nous donne une bonne compréhension des transitions du second ordre, mais le calcul des exposants associés aux grandeurs thermodynamiques est aberrant. Les exposants critiques obtenus par l'expérience sont différents de ceux trouvés par des méthodes exactes. La théorie traitant des exposants a été introduite pour la première fois par Widom [1], en 1965, pour expliquer les points critiques dans les fluides simples. C'est la théorie d'échelle, elle se base sur l'homogénéité des fonctions thermodynamiques et nous permet d'avoir les différentes relations entre les exposants, mais elle ne nous donne pas les valeurs des exposants individuellement. Afin de justifier l'hypothèse de Widom, Kadanoff [2] proposa en 1966 une nouvelle méthode. Il admet que si on divise le réseau en bloc dont les dimensions sont grandes par rapport à celle de la maille, chaque bloc se comporte comme un spin unique. Cette hypothèse de similarité conduit, pour l'énergie libre du système, à la forme de Widom et entraîne, une propriété d'homogénéité pour la fonction de corrélation donnant ainsi de nouvelles relations entre exposants

critiques. Cette théorie a été vérifiée par l'expérience et par plusieurs modèles théoriques.

Le phénomène de transition de phase occupe une place importante en Physique de la Matière Condensée, pour diverses raisons : sa fréquence et sa diversité, son caractère spectaculaire et l'intérêt des problèmes conceptuels qui s'y rattachent. Prenons un exemple bien connu, l'eau et ses diverses phases : solide (glace), liquide, gaz (vapeur) qu'on peut distinguer dans l'expérience quotidienne. Les transitions d'une phase à l'autre qu'un changement de température permet d'observer sont très familières :

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

Ce qui caractérise ces transitions, c'est le changement qualitatif et la discontinuité des propriétés : une petite variation d'un paramètre (température, pression ...) déclenche une modification qualitative spectaculaire. La physique de la matière condensée est très riche d'exemples de telles transitions : citons les transitions magnétiques, ferroélectriques, suprafluides, supraconductrices, démixion de mélange, ordre-désordre dans les alliages, les transitions structurales solide-liquide ou entre différentes phases cristallines ou encore entre mésophases des cristaux liquides, etc ...

Ce qui frappe tout d'abord, c'est la très grande diversité de ce domaine des transitions de phase : diversité des systèmes, des interactions mises en jeu, des paramètres physiques pertinents pour induire la transition et des grandeurs thermodynamiques affectées, des ordres de grandeur, etc... Il faut, bien sûr, souligner qu'en dépit de cette richesse, ce champ d'étude présente également une très grande unité : unité des concepts mis en jeu, des méthodes d'études utilisées et surtout universalité d'un grand nombre de propriétés, notamment des propriétés critiques. Dans ce domaine d'une si grande diversité et d'une si grande complexité, il est tout à fait remarquable que certains résultats physiques aient une portée absolument générale. Comprendre ce caractère universel représente un défi particulièrement intéressant et important à relever.

Pour un système donné, on fait varier un certain nombre de paramètres (température, pression, champs extérieurs, etc ...) pour mettre en évidence les diverses phases du système et en explorer les domaines d'existence pour qu'on puisse à la fin reporter les résultats sur

une carte : **un diagramme de phase.**

Pour bien comprendre, considérons trois diagrammes de phase particuliers :

(i) Diagramme de la figure 2.1 (pression, température) : c'est un diagramme qui montre les domaines d'existence de trois phases (solide, liquide, gaz). On note deux points particuliers : le point triple  $T_t$ , à la jonction des trois domaines et le point critique  $(p_c, T_c)$  qui est un point d'arrêt à la frontière entre domaines liquide et gaz. En tournant autour du point critique, on peut passer continûment de la phase liquide à la phase gazeuse sans transition discontinue.

(ii) Diagramme (champ magnétique, température) de la figure 2-2 pour un corps qui présente une transition ferromagnétique : Ce diagramme présente une frontière sur l'axe  $H = 0$  avec un point d'arrêt, qu'on appelle aussi point critique. En champ nul, on observe à haute température une phase désordonnée, dite paramagnétique sans aimantation. Lorsque  $T = T_c$ , au point critique, une transition se produit, et pour  $T < T_c$  on observe une phase ordonnée, dite ferromagnétique, présentant une aimantation spontanée. Il y a une analogie avec la transition liquide-gaz,  $H$  et  $p$  jouant des rôles similaires. Dans le deuxième diagramme de la figure 2-3 (aimantation, champ magnétique), si on traverse la frontière ( $H = 0; 0 < T < T_c$ ) on observe un saut de l'aimantation. Ce saut diminue quand le point de franchissement de la frontière se rapproche du point critique. Au point critique, il n'y a plus de saut de l'aimantation.

(iii) Le troisième diagramme est un diagramme (champ magnétique, température) de la figure 2-4 mais pour un corps qui présente une transition antiferromagnétique (avec une aimantation alternée dans la phase ordonnée) : Si on franchit la partie épaisse, on observe un saut de l'aimantation alternée ; quand on franchit la ligne fine, il n'y a pas de saut. Cette dernière ligne est une ligne de points critiques (puisqu'il n'y a pas de saut). La ligne de points critiques a un point d'arrêt, sur la ligne de transition, qu'on appelle un point tricritique.

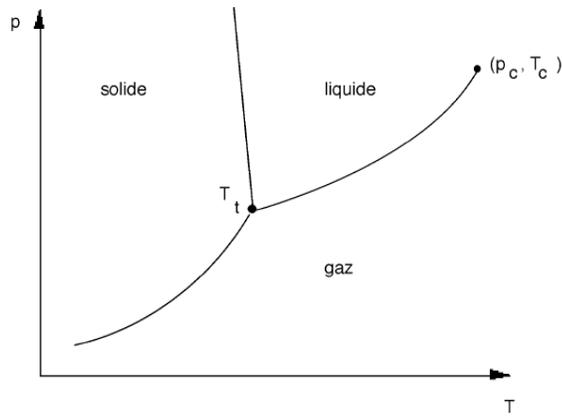


FIGURE 2.1 – Diagramme (pression, température) montrant les domaines d’existence des phases (solid, liquide, gaz).

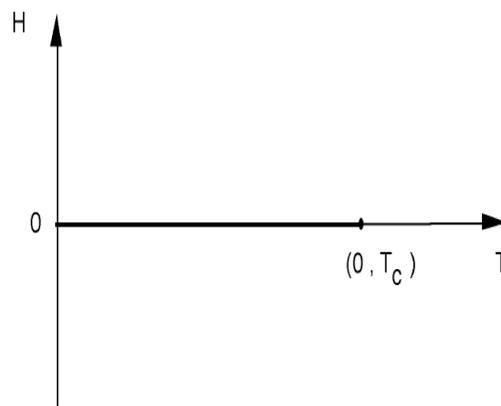


FIGURE 2.2 – Diagramme (champ magnétique, température) pour un corps ferromagnétique.

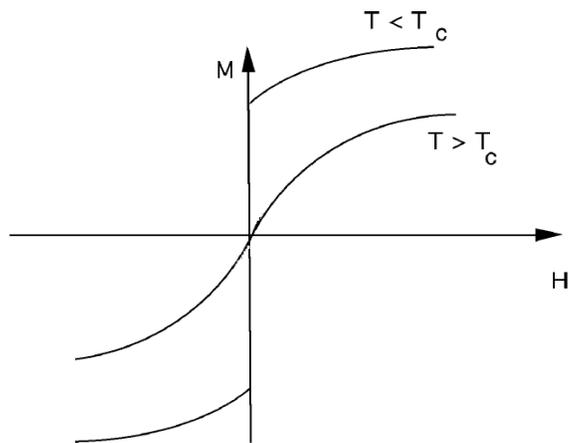


FIGURE 2.3 – Courbes d'aimantation  $M(H)$  pour un ferromagnétique a différentes températures.

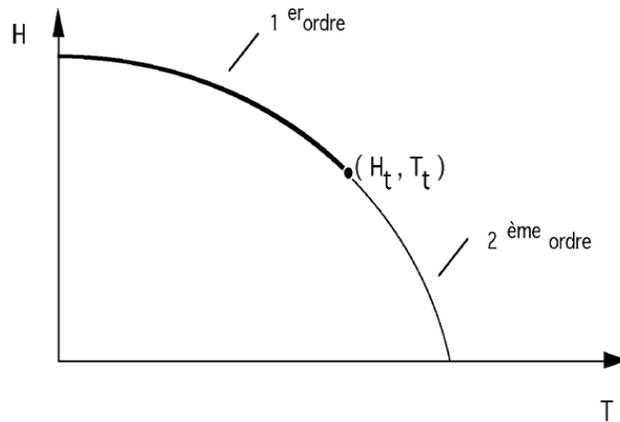


FIGURE 2.4 – Exemple de diagramme de phase montrant un point tricritique. Dans ce cas, il s'agit d'un matériau antiferromagnétique. On suppose que l'ordre de la transition change sous l'effet d'un champ magnétique uniforme.

## 2.2 Transitions de phase

### 2.2.1 Transition ferromagnétisme-paramagnétisme

D'une manière générale, la plupart des matériaux peuvent exister sous différentes phases. Chacune de ces phases se caractérise par des propriétés macroscopiques différentes qui sont fonction d'un ensemble de paramètres intensifs tels que la température, la pression, un champ électrique ou magnétique. La variation continue d'un de ces paramètres permet de passer d'une phase à une autre. On parle alors de transition de phase. Celle-ci s'accompagne de changements de propriétés tels que :

- un réarrangement structural du réseau cristallin.
- le changement de comportement magnétique : ferro/para au point de Curie.

Un exemple générique de transition de phase est observé dans les matériaux ferromagnétiques. Ce sont des matériaux qui présentent une aimantation permanente en l'absence de champ magnétique extérieur. Ce ferromagnétisme s'observe dans certains métaux comme le fer, le cobalt et le nickel. Si l'on chauffe un matériau ferromagnétique au-dessus d'une température critique  $T_c$ , le ferromagnétisme disparaît pour faire place au paramagnétisme. Et si l'on refroidit cette matière sous  $T_c$ , une aimantation spontanée peut à nouveau réapparaître. La température critique s'appelle la température de Curie. La table 2.1 nous donne différents points critiques pour divers corps ferromagnétiques. Pour représenter une transition ferromagnétique-paramagnétique, on trace la magnétisation  $M$  du matériau en fonction de la température  $T$  (figure 2.5). Sous  $T_c$ , la magnétisation est non-nulle et peut être négative ou positive selon l'orientation moyenne des moments magnétiques microscopiques. Pour des températures supérieures à la température de Curie  $T > T_c$ , la magnétisation s'annule. En traversant la température de Curie  $T_c$ , la magnétisation ne présente pas de saut. Par contre, on observe une divergence de la susceptibilité magnétique  $\chi$ , c'est à dire une divergence de la dérivée première de  $M$ .

On a donc la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \chi = \frac{C}{|T - T_c|} \quad (2.1)$$

systeme	$T_C(K)$
Fe	1043
Co	1388
Ni	627.2
Gd	292.5
CrO <sub>2</sub>	386.5

TABLE 2.1 – Points critiques de diverses matières ferromagnétiques

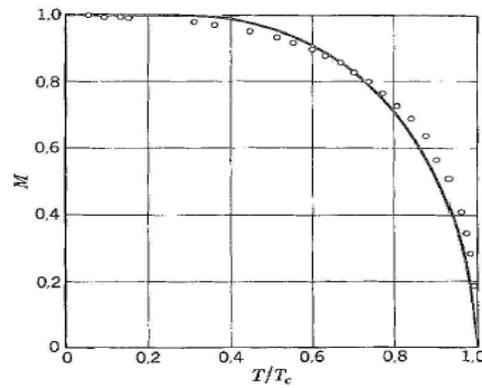


FIGURE 2.5 – Magnétisation d'un barreau de Ni en fonction de la température  $T$ .

## 2.2.2 Classification des transitions de phase

Le domaine des transitions de phase connaît, tout à la fois, une diversité foisonnante extrêmement riche, mais aussi de nombreuses propriétés communes, voire universelles. C'est pourquoi est apparue, très tôt, la nécessité d'apporter une certaine classification dans cette diversité. Tout naturellement, les transitions de phase étant caractérisées par leurs singularités thermodynamiques, c'est par la nature de ces singularités qu'on a, tout d'abord, tenté d'effectuer cette classification. Mais, avec l'évolution historique de la thermodynamique et de la physique statistique, diverses façons de discuter ces singularités ont été, en leur temps, proposées. Ces différentes classifications traduisent l'évolution conceptuelle des méthodes d'études des transitions de phase. La classification la plus ancienne, de nature thermodynamique, est due à Ehrenfest . Elle repose sur l'analyse des singularités du potentiel thermodynamique  $G$ . L'ordre d'une transition de phase est donnée par l'ordre de la dérivée à partir de laquelle la fonction thermodynamique n'est plus continue. Une transition de phase de premier ordre est donc caractérisée par la discontinuité de la première dérivée de la fonction thermodynamique, par exemple l'énergie interne. Pour une transition de deuxième ordre, c'est la deuxième dérivée qui est discontinue. Puis, par la suite, est apparue, avec L.D. Landau, la notion très importante de brisure spontanée de symétrie, qui correspond à une classification différente. Il a conçu une théorie permettant de décrire ces transitions de phase qualitativement en fonction d'un paramètre d'ordre  $m$ . Enfin, les méthodes du groupe de renormalisation appliquées aux phénomènes critiques des transitions de phase, ont permis de distinguer les transitions où la longueur de corrélation diverge de celles où celle-ci reste finie. Il faut souligner que ces différentes classifications ne se recouvrent pas exactement. Mais toutes, évidemment, présentent leur intérêt propre.

### a-Classification d'Ehrenfest (1880-1933)

En considérant le potentiel thermodynamique , Ehrenfest [3] proposa d'appeler transition du premier ordre les transitions s'accompagnant de discontinuités dans les grandeurs physiques, comme l'entropie, qui sont reliées à des dérivées premières du potentiel thermodynamique, et transitions du second ordre les transitions s'accompagnant de disconti-

Ordre	1	2
definition	discontinuité de $\frac{\partial F}{\partial T}$	discontinuité de $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$
propriétés	$\Delta S \neq 0$ chaleur latente $\Delta \rho \neq 0$ $C_v$ diverge K diverge	$\Delta S = 0$ pas de chaleur latente $\Delta \rho = 0$ saut dans $C_v$ K ou $\chi$ diverge
exemple	liquide-gaz	ferro-para supra-conducteur

TABLE 2.2 – Récapitulatif des transitions de phase

nités dans les grandeurs physiques, comme la chaleur spécifique, qui sont reliées à des dérivées secondes du potentiel thermodynamique, les dérivées premières restant continues. Plus généralement, si toutes les dérivées d'ordre  $(n - 1)$  de  $G$  sont continues et que la dérivée d'ordre  $n$  est discontinue, la transition sera d'ordre  $n$ . Pour illustrer tout cela, considérons le plan des variables intensives  $(p; T)$  de la figure 2.6, soit une ligne de transition séparant deux phases I et II. En tout point de la courbe, la condition pour que l'équilibre soit assuré est donnée par :

$$G_I(p, T) = G_{II}(p, T) \quad (2.2)$$

ou  $G_I$  et  $G_{II}$  sont les potentiels thermodynamiques des deux phases. Le long de la ligne de transition, pour toute évolution, du point  $M$  au point  $M'$  voisin, on peut écrire :

$$dG_I = -S_I dT + V_I dp \quad (2.3)$$

$$dG_{II} = -S_{II} dT + V_{II} dp \quad (2.4)$$

où les quantités  $V_J$  et  $S_J$  ( $J = I, II$ ) sont les volumes molaires et les entropies des deux phases. Comme on doit avoir :  $dG_I = dG_{II}$

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{courbe}} = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} = \frac{L}{T} \times \frac{1}{\Delta V} \quad (2.5)$$

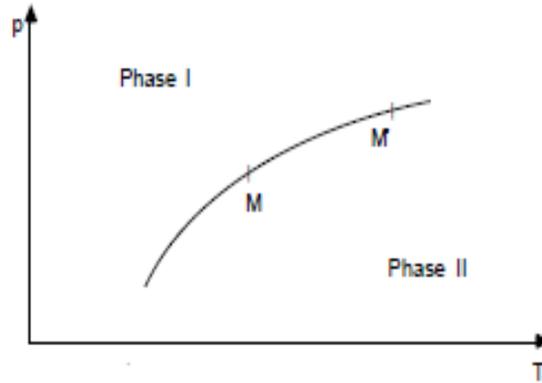


FIGURE 2.6 – classification des transitions de phase selon Ehrenfest

On introduit la chaleur latente de la transition  $L$ , reliée au saut d'entropie  $\Delta S$  par la relation  $L = T\Delta S$ , et la discontinuité du volume molaire à la transition  $\Delta V$ .

Nous sommes ici dans le cas d'un changement de phase du 1<sup>er</sup> ordre, puisque les dérivées premières de  $G$  (ici  $S$  et  $V$ ) sont discontinues.

Si au contraire elles sont continues, on aura  $dS_I = dS_{II}$  :

$$dS_I = \frac{1}{T}C_{pI}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{TI} dp \quad (2.6)$$

$$dS_{II} = \frac{1}{T}C_{pII}dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{TII} dp \quad (2.7)$$

D'où nous avons une autre relation similaire, mais cette fois pour une transition du 2<sup>me</sup> ordre :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{courbe} = \frac{1}{T} \frac{\Delta C_p}{\Delta \left(\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \quad (2.8)$$

Avec  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$  est le coefficient de dilatation isotherme. La même chose pour une transition de second ordre, en écrivant  $dV_I = dV_{II}$  on aura :

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{courbe}} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi_T} \quad (2.9)$$

ou  $\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$  est la compressibilité isotherme.

A partir de ces deux relations, on obtient :

$$TV(\Delta\alpha)^2 = \Delta C_p \Delta\chi_T \quad (2.10)$$

Cette relation a bien été observée pour la transition Hélium normal - Hélium superfluide dans un certain domaine de température. En fait, Ehrenfest pensait à des discontinuités des dérivées du potentiel thermodynamique du type saut, par analogie avec la chaleur latente de la transition liquide - gaz  $\Delta S = \frac{L}{T}$  ; mais en fait, dans bien des cas, la chaleur spécifique diverge à la transition, quand celle-ci est du second ordre.

## **b-Classification de Landau (1908 - 1968)**

Une notion très féconde pour classer les transitions fut introduite par L.D. Landau (1937) [4], qui remarqua que le passage d'une phase à l'autre, lors d'une transition sans chaleur latente, s'accompagnait d'un changement de symétrie (à l'exception de la transition liquide/gaz au point critique qui est spécifique). La phase basse température, c'est-à-dire, sauf exception, la phase de plus basse entropie, donc la phase ordonnée, est en général moins symétrique que la phase haute température. A ce changement de symétrie, Landau associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur physique, de caractère extensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. La notion de paramètre d'ordre permet de classer les transitions de la manière suivante :

-Les transitions sans paramètre d'ordre : Ces transitions sont toujours du premier ordre

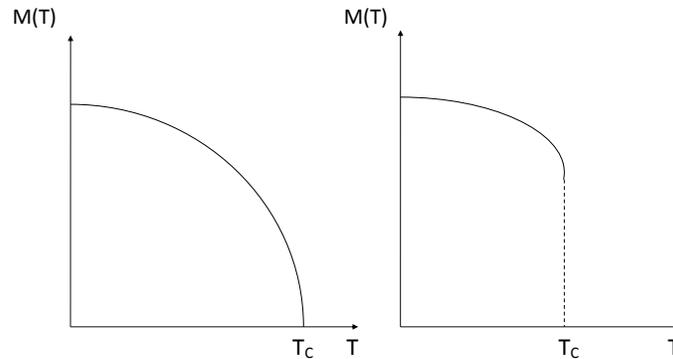


FIGURE 2.7 – Comportement du paramètre d'ordre  $m$  à la transition du second et du premier ordre.

au sens d'Ehrenfest, c'est-à dire qu'il existe une chaleur latente, mais il est impossible de définir un ordre de la transition au sens de Landau.

-Les transitions avec paramètre d'ordre : si le paramètre d'ordre est discontinu au point de transition, on dit que la transition est de premier ordre ; si au contraire le paramètre d'ordre est continu, on dit que la transition est de second ordre figure 2.7. Ainsi, dans le cas d'un matériau magnétique celui-ci n'a pas de moment magnétique permanent au-dessus de sa température de Curie (état paramagnétique), au-dessous de cette température en revanche, il possède une aimantation permanente orientée dans une certaine direction (état ferromagnétique). On dit que la symétrie a été brisée à la transition : en dessous de la température de Curie, le matériau n'est invariant que par la rotation autour d'un axe orienté dans la direction de l'aimantation.

Dans un système pour lequel il existe une transition de phase, il y a compétition, dans la fonction thermodynamique qui le caractérise, entre l'énergie interne qui a tendance à favoriser l'ordre et l'entropie qui favorise au contraire le désordre.

### 2.2.3 Notion de brisure de symétrie

La transition de phase vers une phase solide met en jeu un changement total des propriétés microscopiques de la matière considérée. Microscopiquement, le solide ne peut plus être décrit dans les mêmes termes. Une description entièrement nouvelle, non seulement localement, mais aussi globalement, est nécessaire. (la matière froide peut aussi changer de comportement qualitatif sans brisure de symétrie, mais les cas sont relativement rares). L'expérience montre donc qu'habituellement, la matière, en se refroidissant, ne conserve pas totalement la symétrie des lois de base de la Mécanique Quantique auxquelles elle obéit sans aucun doute. Les questions qui se posent alors sont :

1 - Pourquoi la symétrie est-elle spontanément brisée ?

2 - De quelle manière ?

3 - Quelles sont les conséquences ?

La caractéristique principale du point critique est qu'il sépare deux phases thermodynamiques où la symétrie du matériau est réalisée d'une façon différente. Dans un magnétique uniaxe le matériau doit être au niveau microscopique invariant sous un changement de signe de l'aimantation. Dans la phase paramagnétique ( $T > T_c$ ) cette symétrie est satisfaite. En effet le système est dans une seule phase thermodynamiquement stable, telle que sous une réflexion l'aimantation spontanée reste inchangée puisque  $-M = 0 = M$ . Par contre dans la phase ferromagnétique ( $T < T_c$ ) cette symétrie est dite spontanément brisée. En effet le système possède maintenant deux phases thermodynamiques stables distinctes : celle d'aimantation positive  $M$  et l'autre d'aimantation opposée  $-M$ . Sous une réflexion les deux phases s'interchangent. L'aimantation spontanée  $M$  est le paramètre d'ordre de la transition. Donc on peut conclure qu'une phase ordonnée, stable à basse température, est en générale de symétrie plus basse que la phase désordonnée. Elle ne possède alors pas tous les éléments de symétrie de l'hamiltonien du système. On dit alors que le système présente une brisure spontanée de symétrie.

Dans le modèle d'Ising, on considère un milieu ferromagnétique comme étant formé d'un ensemble de  $N$  sites atomiques distribués régulièrement sur les noeuds d'un réseau solide. Chaque site atomique possède un spin  $S_i$ , pouvant prendre les valeurs  $+1$  et  $-1$ ,

qui interagit avec les spins des sites plus proches voisins.

L'Hamiltonien de l'ensemble de spins est donc :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (2.11)$$

Cet Hamiltonien est invariant par retournement des spins. En d'autres termes, si on note par  $R$  l'opération de symétrie qui consiste à retourner tous les spins, l'Hamiltonien d'Ising se conserve sous l'application de  $R$  :  $RH = H$ . De manière générale, la phase désordonnée haute température possède les mêmes propriétés d'invariance que l'Hamiltonien. Ceci se retrouve dans le modèle d'Ising où la phase haute température se conserve sous l'action de  $R$ . En effet, si tous les spins sont orientés "up" et "down" de façon aléatoire, le retournement de l'ensemble des spins conduit à une structure identique où tous les spins sont encore orientés aléatoirement. Dans ces conditions, le paramètre d'ordre de la phase haute température se doit d'être invariant sous l'action de  $R$ , soit : A basse température, l'Hamiltonien privilégie une direction de l'espace bien précise : les spins étant tous parallèles, ils sont orientés soit vers le haut soit vers le bas. Par conséquent, la phase basse température n'est plus invariante par l'opération de symétrie  $R$ . Partant de la phase "up", l'application de  $R$  conduit à une nouvelle phase "down" différente. On dit que la structure basse température brise la symétrie de l'Hamiltonien si bien que le paramètre d'ordre n'est plus invariant sous l'action de l'opération  $R$ . Ces propriétés sont relativement générales et s'appliquent à l'ensemble des transitions avec paramètre d'ordre. Ainsi, si l'Hamiltonien du système est invariant sous l'action d'un ensemble d'opérations de symétrie formant un groupe de symétrie  $G$ , la phase haute température possède généralement les mêmes propriétés de symétrie que l'Hamiltonien : elle est invariante sous l'action des opérations du groupe  $G$ . Dans la phase basse température, généralement ordonnée, il existe des grandeurs thermodynamiques qui ne sont plus invariantes sous l'action de certaines opérations de symétrie du groupe  $G$  : ces grandeurs sont appelés paramètre d'ordre. Ainsi la phase basse température est invariante sous l'action des opérations de symétrie appartenant à un sous groupe  $g$  du groupe  $G$ .

## 2.2.4 Propriétés liées aux brisures de symétrie

### a-Singularités thermodynamiques

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

La transition liquide-gaz est en fait un exemple typique de transition qui ne brise pas de symétrie. Un autre exemple est la transition métal isolant, dite de Mott [5], qui est une transition de localisation des états électroniques induite par des effets de corrélation. Dans ces deux cas, un paramètre physique, la densité pour la transition liquide-gaz, le nombre de porteurs libres pour la transition de Mott, présente deux régimes très différents, quantitativement différents, mais la symétrie des deux phases reste la même.

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

Ceci suffit pour affirmer que l'énergie libre  $F = -k_B T \ln \langle \exp -\beta H \rangle$  dans le nouveau système est une fonction mathématique différente, (même après avoir éliminé cette nouvelle variable par la condition de minimisation  $\partial F / \partial M = 0$ ), de ce qu'elle était dans l'ancien : On calcule  $\ln Z$  pour une valeur spécifiée de  $M$ , et on en déduit  $F(V, T, M)$ . Puis on calcule  $F(V, T)$  par la condition  $\partial F / \partial M = 0$ . Au-dessus de  $T_C$ , cette condition est automatiquement satisfaite par raison de symétrie. En dessous de  $T_C$ , cette condition est non triviale et, quand elle est substituée dans  $F(V, T, M)$ , on obtient une nouvelle fonction  $F'(V, T)$ , qui n'est pas analytique à  $T_C$ . Pour se fixer les idées supposons, par exemple, que l'énergie

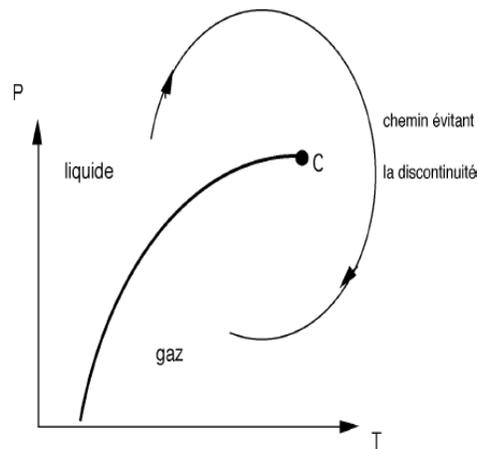


FIGURE 2.8 – Dans une transition de phase liquide - gaz, la ligne de transition est du premier ordre. Le franchissement de cette ligne, dans une variation de pression ou de température, est marqué par des discontinuités des propriétés thermodynamiques. Mais cette ligne du premier ordre présente un point d'arrêt, le point critique. Il est donc possible de suivre un chemin qui contourne le point critique, afin de passer de la phase liquide à la phase gazeuse sans franchir la ligne du premier ordre, donc sans discontinuités.

libre soit une fonction de  $M$  et de  $T$  de la forme :

$$F(M, T) = a(T - T_C)M^2 + bM^4 \quad (2.12)$$

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

$$\begin{cases} F(T) = 0 & \text{pour } T > T_C \\ F'(T) = -\frac{a^2}{4b}(T - T_C)^2 & \text{pour } T < T_C \end{cases} \quad (2.13)$$

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

Il est clair que, lors d'une transition entre deux phases de symétrie différente, l'énergie libre présente une frontière de singularités entre les deux régimes de symétrie et que, par conséquent, la continuation analytique entre les deux n'est pas possible. La transition du second ordre est un point singulier de  $F$ . Dans toute tentative de passer de façon continue de l'état symétrique à l'état non symétrique, en passant par des configurations instables, on rencontrera un point de non-analyticité (même dans les cas où nous ne l'observons pas parce qu'une transition du premier ordre se produit et fait avorter le régime critique). Il est clair que ce type de discontinuité résulte de la taille macroscopique du système à  $N$  corps. L'énergie libre d'un système de taille finie est toujours analytique. Par conséquent, cette singularité analytique ne se produit que dans la limite des grands systèmes, plus précisément dans la limite où  $N \rightarrow \infty$ .

### 2.2.5 Théories de Landau des transitions de phase

Bien que basée sur des hypothèses très simples, la théorie de Landau (1936) [6] permet d'appréhender l'essentiel des idées physiques relatives aux transitions de phases. Elle décrit une transition de phase supposée initialement continue et caractérisé par un paramètre d'ordre  $m$  nul dans la phase de haute température et non nul en dessous du point de transition. Dans cette théorie, on développe l'énergie libre  $F$  en fonction du paramètre d'ordre  $m$  à proximité du point critique. On ne retient que les termes compatibles avec la symétrie du système. Considérons une transition de phase avec changement de symétrie pour laquelle on peut définir un paramètre d'ordre  $m$ . A une température donnée, l'état

d'équilibre stable correspond à une valeur de  $m$  qui minimise l'énergie libre  $F(m,T)$ . Au voisinage de la température de transition  $T_0$ ,  $m$  est petit : on peut donc développer  $F$

$$F(T, m) = F_0(T) + A_0(T)m + A(T)m^2 + B(T)m^3 + C(T)m^4 + \dots \quad (2.14)$$

où  $F_0$  est l'énergie de la phase haute température.

- Pour  $T > T_0$ ,  $F$  doit être minimale pour  $m = 0$  et  $A(T) > 0$

- Pour  $T < T_0$ ,  $F$  doit être minimale pour  $m \neq 0$  et  $A(T) < 0$ .

Le choix le plus simple est  $A(T) = a(T - T_0)$  avec  $a > 0$ .

### a-Transition de second ordre

Pour la transition ferromagnétique-paramagnétique, on ne garde que les termes de degré pair dans le développement de Landau. il est commode d'écrire un développement de la fonction énergie libre  $F(T,m)$  en puissances de  $m$  au voisinage sous la forme suivante suivante :

$$F(T, m) = F_0(T) + A(T)m^2 + B(T)m^4 + \dots \quad (2.15)$$

car le système doit être invariant lors d'un changement du paramètre d'ordre de  $m$  en  $m$ . Comme  $m$  est une quantité bornée, on doit obligatoirement avoir  $b > 0$ . Lorsque  $a > 0$ , on obtient un minimum de l'énergie libre en  $m = 0$ . Le système est donc paramagnétique à l'équilibre. Ce comportement est observé lorsque  $T > T_c$ . Lorsque  $a < 0$ , on observe deux minima non-nuls respectivement en  $m = m_0$  et en  $m = -m_0$ , soit deux états qui coexistent. Le système est ferromagnétique. C'est ce qui est observé en  $T < T_c$ . On va donc poser :

$$a = \alpha \left( \frac{T - T_c}{T} \right) \quad (2.16)$$

Avec un coefficient positif  $\alpha$ , si on recherche les états d'équilibre à l'aide de :

$$\frac{dF}{dm} \Big|_{m=m_0} = 0 = 2am_0 + 4bm_0^3 \quad (2.17)$$

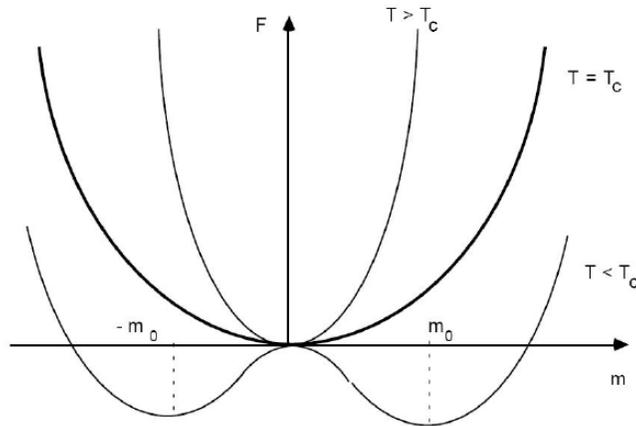


FIGURE 2.9 – Représentation de l'énergie libre en fonction de l'aimantation dans le cas d'une transition de second ordre pour  $T > T_C$ ,  $T = T_C$  et  $T < T_C$

On obtient alors les deux valeurs non nulles du paramètre d'ordre :

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{\alpha(T_C - T)}{2bT_C}} \quad (2.18)$$

On a donc bien une discontinuité du paramètre d'ordre en  $T_C$ . Si on calcule l'entropie :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) \quad (2.19)$$

on obtiendra une entropie continue en  $T_C$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente lors de la transition. On assiste donc bien à une transition du second ordre.

### **b-Transition de premier ordre**

La théorie de Landau est aussi utile pour étudier les transitions au voisinage d'un point triple dans un diagramme de phase. La théorie décrit aussi bien les transitions du premier ordre que celles du second ordre.

Pour cela, on développe l'énergie libre  $F$  jusqu'à l'ordre 6 :

$$F(T, m) = F_0(T) + A(T)m^2 + B(T)m^4 + C(T)m^6 \quad (2.20)$$

Puisque  $m$  est borné,  $C$  doit être positif. La recherche des minimas de  $F$  via la condition :

$$\frac{dF}{dm} \Big|_{m=m_0} = 0 = 2A(T)m_0 + 4B(T)m_0^3 + 6C(T)m_0^5 \quad (2.21)$$

conduit à  $m_0 = 0$ , qui est la solution triviale et deux minimas  $m_0^2 = -\frac{B}{3C}$  lorsque la condition  $B^2 = 3AC$  est respectée. On a donc,  $a > 0$ ,  $b < 0$  et  $c > 0$ . Dans ce cadre, on peut passer de la solution triviale du paramètre d'ordre à une valeur non-nulle de façon discontinue en fonction des paramètres.

Cependant, le développement de Landau est souvent trop simpliste. Tout d'abord,  $F$  n'est pas analytique en  $Tc$ . Ensuite, la nature des interactions ainsi que la dimension du système n'apparaissent pas dans la théorie de Landau alors que ces paramètres sont pourtant essentiels. Pour décrire les transitions de phase, il va donc falloir se placer à l'échelle des entités microscopiques et de leurs interactions.

## 2.3 Phénomènes critiques

Au voisinage d'un point de transition, un système possède deux phases de stabilité voisine. Ceci entraîne l'existence de fluctuations. Ces fluctuations gouvernent, en général, le comportement du système au voisinage de la transition. Considérons le cas d'un corps ferromagnétique. Pour  $T > T_c$ , la phase stable est une phase désordonnée. Cependant si  $T$  est proche de  $T_c$ , la phase ordonnée a une stabilité comparable et il apparaît, par fluctuations, des zones localement ordonnées pendant un laps de temps (figure 2-10). On est alors tenté de définir, physiquement pour ces fluctuations une longueur de corrélation  $\xi$ , donnant leur taille moyenne et un temps de corrélation  $\tau$  donnant la durée de vie moyenne. Cette longueur  $\xi$  et ce temps  $\tau$  deviennent de plus en plus grands au fur et à mesure que l'on s'approche du point de transition, et ceci entraîne l'importance de plus en plus très marquée des phénomènes critiques associés à ces fluctuations. La longueur de corrélation

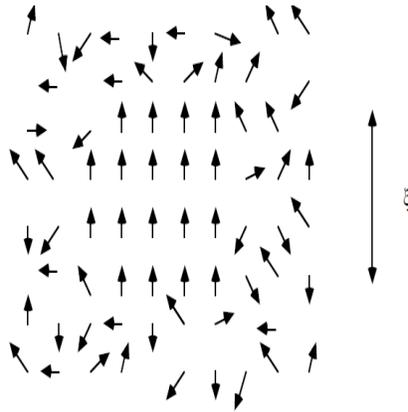


FIGURE 2.10 – Apparition des zones localement ordonnées quand  $T$  est proche de  $T_C$  pour un corp ferromagnétique

$\xi$  gouverne les phénomènes critiques statiques tandis que le temps  $\tau$  gouverne alors les phénomènes critiques dynamiques. Nous discuterons ici les phénomènes statiques. Tous les autres paramètres étant fixés,  $\xi$  est fonction de la température  $T$ .  $\xi(T)$  croît lorsque  $T$  s'approche du point critique  $T_c$  ( $T \rightarrow T_c$ ). La question est :  $\xi$  diverge-t-elle à  $T_c$  ?

Si la transition est du second ordre à la Landau (pas de saut du paramètre d'ordre) la longueur de corrélation diverge à  $T_c$ , et il y a un régime de fluctuations complètement développé. Si la transition est du premier ordre à la Landau (saut du paramètre d'ordre), en règle générale, la longueur de corrélation est finie à  $T_c$ , et il y a avortement, plus ou moins prématuré, du régime de fluctuations. Il y a toutefois quelques cas particuliers où la correspondance entre classifications ne s'applique pas strictement : en fait, du point de vue de l'étude des phénomènes critiques, la classification la plus intéressante est celle fondée sur le comportement de la longueur de corrélation.

### 2.3.1 Exposants critiques

Un exposant critique est un nombre qui caractérise le comportement d'une grandeur physique au voisinage d'un point de transition du deuxième ordre [8, 9]. Cette thèse étudie certains modèles statistiques bidimensionnels sur réseau présentant des phénomènes

critiques. Pour illustrer les concepts qui vont suivre, introduisons le modèle d'Ising, l'archétype des modèles sur réseau, imaginé par William Lenz en 1920. Ce modèle a été conçu comme un problème que Lenz aurait proposé à son étudiant au doctorat, Ernst Ising afin d'étudier le caractère magnétique de certains matériaux.

La version bidimensionnelle est définie comme suit (Baxter [10]) : Soit  $\Lambda$  un réseau carré comprenant  $N$  sites étiquetés par un entier  $i$  et munis d'un spin  $\sigma_i \in \{\pm 1\}$ . L'ensemble  $\sigma = (\sigma_i)_{i \in \Lambda}$  est appelé configuration de spins et  $\Sigma$  est l'ensemble de toutes ces configurations. Une configuration de spins  $\sigma$  pour un réseau  $20 \times 10$  est donnée à la figure 2-11. L'hamiltonien d'une configuration, en présence d'un champ magnétique externe  $B$ , est donné par :

$$H_\sigma = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J' \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k - B \sum_{i \in \sigma} \sigma_i \quad (2.22)$$

où les première et deuxième sommes sont prises sur les plus proches voisins d'une même ligne et d'une même colonne du réseau, respectivement. Les paramètres  $J$  et  $J'$  caractérisent l'interaction entre les spins. En particulier, lorsque  $J', J > 0$ , ce modèle simule le ferromagnétisme : les configurations comprenant des amas de spins de même valeur (domaines de Weiss) sont favorisées, puisque celles-ci minimisent l'énergie  $H_\sigma$ . La présence d'un champ magnétique  $B > 0$  favorise les configurations avec des amas de valeur  $+1$ . A l'opposé, lorsque  $J', J < 0$ , ce sont les configurations comportant beaucoup de plus proches voisins de valeurs différentes  $\sigma_i \sigma_j = -1$  qui sont favorisées, ce qui correspond à l'antiferromagnétisme.

Lors d'une transition de second ordre dans la limite thermodynamique, la longueur de corrélation  $\xi$  (qui mesure la taille caractéristique des fluctuations) diverge en  $T = T_C$  et  $h = 0$ . A cette divergence sont associés deux exposants critiques  $\nu$  et  $\eta$ . Quand  $T$  tend vers la température critique  $T_C$  (à champ nul),  $\xi$  diverge en suivant une loi de puissance :

$$\xi \propto |T - T_C|^{-\nu} \quad (2.23)$$

qui définit l'exposant  $\nu$  de la longueur de corrélation. On observe au voisinage d'un point critique (transition du deuxième ordre) des comportements en lois de puissance avec des exposants non nécessairement entiers. C'est ainsi qu'en-dessous de  $T_C$ , le paramètre

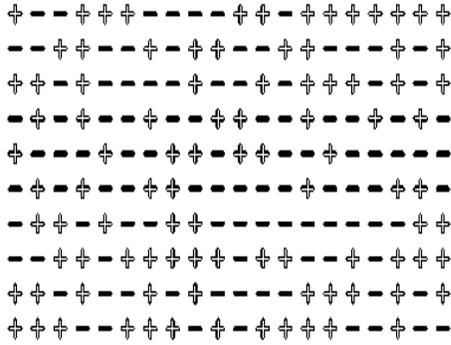


FIGURE 2.11 – Une configuration du modèle d’Ising.

d’ordre démarre en  $(T_C - T)^\beta$ , et qu’au dessus de  $T_C$ , par exemple, la chaleur spécifique varie en  $(T - T_C)^{-\alpha}$ , la longueur de corrélation en  $(T - T_C)^{-\nu}$ , et la susceptibilité (cas magnétique) en  $(T - T_C)^{-\gamma}$ . Les exposants,  $\alpha, \beta, \gamma, \nu$  et d’autres, définis au voisinage d’un point critique, appelés exposants critiques, sont mesurés expérimentalement avec une précision qui exclut le doute : les valeurs sont en général non entières. Il s’agit d’un comportement singulier parce qu’il implique que les grandeurs thermodynamiques, les fonctions de corrélations sont des fonctions non analytiques, non régulières, de leurs variables (température, champ conjugué au paramètre d’ordre, distances, ...).

Il faut noter que La plupart des définitions et des notations sont dues à Fischer. Nous les avons rassemblées dans la table (2-3).

De nombreux auteurs ont suggéré que ces exposants n’étaient pas indépendants. En 1963, J. W. Essam et M. E. Fischer [11] ont proposé la relation  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$  qui semble être justifiée dans de nombreux cas.

Grandeurs physiques	Exposants	Définitions	Conditions
Chaleur spécifique à champ constant	$\alpha$	$C_h \sim t^{-\alpha}$	$t > 0, h = 0$
	$\alpha'$	$C_h \sim (-t)^{-\alpha'}$	$t < 0, h = 0$
	$\alpha_0$	$C_h \sim h^{-\alpha_0}$	$t = 0, h > 0$
Paramètres d'ordre	$\beta$	$m \sim (-t)^\beta$	$t < 0, h = 0$
	$\delta$	$m \sim h^{1/\delta}$	$t = 0, h > 0$
Susceptibilité	$\gamma$	$\chi_T \sim (t)^{-\gamma}$	$t > 0, h = 0$
	$\gamma'$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$t < 0, h = 0$
Longueur de corrélation	$\nu$	$\xi \sim t^{-\nu}$	$t > 0, h = 0$
	$\nu'$	$\xi \sim (-t)^{-\nu'}$	$t < 0, h = 0$
	$\nu_0$	$\xi \sim h^{-\nu_0}$	$t = 0, h > 0$
Fonction de corrélation	$\eta$	$g(R) \sim R^{-(d-2+\eta)}$	$t = 0, h = 0$ d=dimensionnalité

TABLE 2.3 – Principaux exposants critiques

### 2.3.2 Universalité

Ce qu'on trouvera de remarquable, c'est que ce comportement, en lois de puissances, présente des caractères de grande simplicité. Les exposants critiques ne prennent pas n'importe quelle valeur. On peut regrouper les différents systèmes physiques, présentant les transitions de phase les plus variées, en un petit nombre de groupes, qu'on appellera **classes d'universalité**, caractérisés par un certain ensemble de valeurs des exposants. C'est-à-dire que si un système appartient à une classe d'universalité donnée, tous les exposants critiques de ce système sont ceux de la classe d'universalité, et ceci indépendamment de l'infinie diversité des paramètres qui peuvent décrire ce système physique particulier, mais qui ne sont pas pertinents pour définir la classe d'universalité.

On observe, de plus, entre les exposants critiques des relations du type  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$  (citée auparavant), appelées lois d'échelle, qui présentent un caractère d'universalité encore plus grand.

En 1970, Kadanoff a montré que les fonctions d'échelles  $\xi^\pm(\{x_i\})$  sont universelles ; c'est à dire, elles ne dépendent que de la dimensionnalité  $d$  et de la symétrie du paramètre d'ordre, mais non pas de la structure ou d'autres détails du système. Par exemple deux systèmes physiques différents comme les corps métamagnétiques ou les mélanges ternaires ou qua-

ternaires sont décrits par les mêmes fonctions d'échelles. Il faut noter que la plupart des points tricritiques sont observés en dimension  $d=3$ .

Les exposants critiques sont les mêmes dans la phase paramagnétique et la phase ferromagnétique. Différents systèmes magnétiques du même type (ferromagnétique uni-axe) et des modèles simples comme le modèle d'Ising ont le même comportement critique : mêmes exposants critiques, mêmes fonctions d'échelles pour les fonctions de corrélations près du point critique, mêmes rapports d'amplitudes.

De plus, des systèmes physiques complètement différents peuvent avoir le même comportement critique. Par exemple, le point critique des fluides binaires est le même que celui des ferro uni-axes ! Température  $T$  et fraction relative  $x$  des deux constituants remplacent les variables température  $T$  et aimantation moyenne  $M$ .

### 2.3.3 Lois d'échelle-Hypothèse d'homogénéité :

On a observé expérimentalement des relations entre indices critiques, ce qu'on appelle les lois d'échelle :

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha' & \gamma &= \nu(2 - \eta) \\ \gamma &= \gamma' & \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\ & & d\nu &= 2 - \alpha \end{aligned} \tag{2.24}$$

$$\delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta}$$

### 2.3.4 Phénomène de Crossover

Lors de l'observation des systèmes tricritiques, un phénomène intéressant apparaît, c'est le phénomène de Crossover où les exposants qui caractérisent le comportement singulier d'une observable change de sa valeur tricritique à sa valeur critique. La description convenable du phénomène est donnée par la notion d'un exposant effectif (Kouvel et Fisher 1964 [12], Ridet et Wegner 1974) qui interpole d'une valeur vers une autre. Dans le cas de

la susceptibilité au voisinage du point tricritique, on définit l'exposant effectif  $\gamma_{2,eff}$  par :

$$\gamma_{2,eff} = -\frac{d \log \chi(t, g, 0)}{d \log |t - t_\lambda|} \quad (2.25)$$

$$\text{où : } t_\lambda = t_\lambda(g) = |b_\lambda^{-1}|^{1/\psi} = \dot{W}|g|^{1/\psi}$$

Donc la notion de l'exposant effectif est introduite pour décrire le crossover entre les singularités en compétition associées au point tricritique et aux différentes lignes critiques.

### 2.3.5 Théorie du groupe de renormalisation

L'approche du groupe de renormalisation est largement responsable du succès considérable du développement quantitatif de la théorie des transitions de phase. Mais une méthode générale qui peut donner des résultats quantitativement précis est encore absente. Ce n'est qu'à Kadanoff que revient l'extension de l'hypothèse d'homogénéité aux fonctions de corrélation donc en l'a liant à l'idée d'invariance d'échelle. Au début de l'année 1970, Wilson a montré comment l'idée de Kadanoff pouvait être appliquée explicitement au voisinage du point fixe dans l'espace de Fourier. Par conséquent, l'universalité du comportement critique émerge dans cette approche avec différents points fixes pour chaque classe d'universalité. La découverte par Fisher et Wilson d'une procédure systématique qui consiste à faire un développement en  $\varepsilon$  pour un système en  $d - \varepsilon$ , a été suivie par une série de calculs des quantités critiques en fonction de  $d$  et de la dimensionnalité  $n$  du paramètre d'ordre.

Considérons alors la fonction de corrélation  $T(\{q_i\}, \{u_j\})$  où  $\{q_i\}$  est l'ensemble de vecteurs d'ondes et les paramètres  $\{u_j\}$  sont déterminés en fonction de la température, des champs appliqués et des constantes d'interactions. Sous un changement d'échelle  $q_i \rightarrow q_i/\lambda$ , on calcule les fonctions  $\{\tilde{U}_j(\lambda, \{U_k\})\}$  avec  $\tilde{U}_j(\lambda, \{U_k\}) = U_j$  tel que :

$$\Gamma(\{q_i/\lambda\}, \{U_j\}) = P(\lambda, \{U_j\}) \Gamma(\{q_i\}, \{\tilde{U}_j\}) \quad (2.26)$$

reste valable pour chaque fonction de corrélation, avec un facteur de poids approprié, on obtient un ensemble d'équations :

$$\lambda \frac{\partial \tilde{U}_j}{\partial \lambda} = A_j(\{\tilde{U}_k\}) \quad (2.27)$$

qui génèrent les flots dans l'espace des paramètres  $\{U_j\}$ . Chaque type de singularité critique apparaît pour des valeurs de  $\{U_j\}$  qui appartiennent à un sous espace approprié de l'espace de tous les paramètres.

Les points fixes  $\{U_j^*\}$  sont universels, dans le sens qu'ils ne dépendent pas des valeurs actuelles  $\{U_j\}$ , Ils ne dépendent pas aussi de la forme fonctionnelle de l'hamiltonien. La linéarisation autour du point fixe va donner :

$$\lambda \frac{d\tilde{U}_j}{d\lambda} = \sum Y_{jk}(U_k^* - \tilde{U}_k) \quad (2.28)$$

Et la diagonalisation de la matrice Y donne un ensemble de champs d'échelles  $g_j(\{U_k\})$  avec  $g_j(\{U_k^*\}) = 0$ , et des valeurs propres  $y_j$ , tel que :

$$\tilde{g}_j \equiv g_j(\{\bar{U}_k\}) = g_j \lambda^{y_j} \quad \tilde{g}_j \text{ petit} \quad (2.29)$$

En général, l'un des champs d'échelles  $g_0$  doit correspondre à la température réduite. La valeur propre associée doit être positive impliquant une variable relevante. En choisissant  $\lambda = |g_0|^{-1/y_0}$ , le comportement critique asymptotique correspond à la limite  $\lambda \rightarrow \infty$ .

Pour des valeurs de  $\{U_j\}$  se trouvant dans un sous espace critique, on doit normalement avoir  $U_j \rightarrow U_j^*$  dans cette limite, c'est à dire (2-27) devient valable pour  $\lambda$  très grande.

# Bibliographie

- [1] B. Widom, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3892.
- [2] L.P.Kadanoff, Phys. vol.2 N5 (1966) 263.
- [3] Jaeger and Gregg, "The Ehrenfest classification of phase transitions : Introduction and Evolution", Archive for History of Exact Sciences 53 (1998) 51.
- [4] L. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 7 (1937) 19.
- [5] S. Sorella and E. Tossatti, semi-metal-insulator transitiono of the hubbard metal in the honeycomb lattice, Europhys. lett. 19 (1992) 699.
- [6] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of condensed matter physics, (2000).
- [7] R. F. W Bader. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [8] N. Boccara, Symétries Brisées, Hermann, Paris, (1976).
- [9] C. Ngo and H. Ngo, Introduction à la physique statistique, Eds Dunod, 2me édition (1995).
- [10] R.J. Baxter. Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. London, (1982).
- [11] J. W. Essam, and M. E. Fischer, J. Chem. Phys., 39 (1963) 842
- [12] J.S. Kouvel and M.E. Fisher, Phys. Rev. 136, A 1626, (1964).

# Chapitre 3

## Le modele de Blume Emery Griffiths à spin-3/2-interaction avec le second voisin

### 3.1 Différentes théories usuelles

#### 3.1.1 Formalisme de la matrice de transfert

##### a-Introduction

Une transition de phase pour un système ne peut avoir lieu qu'à la limite thermodynamique. Donc c'est là où l'énergie libre ou autre quantité thermodynamique présente une singularité. Par contre, pour un système fini, cette condition n'est pas satisfaite. En développant la théorie pour les systèmes de taille finie (F.S.S), Ferdinand et Fisher (1969) [1] ont montré que ces systèmes présentent une réminiscence pour les transitions de phase et une étude systématique de ces pseudo-transitions en fonction de la taille du système peut nous procurer des informations utiles à connaître le point de transition pour le système infini.

La méthode de "Finite-size-scaling" (TMFSS) et le formalisme de la matrice de transfert [2, 3] sont un outil important en physique statistique. Historiquement ce sont elles

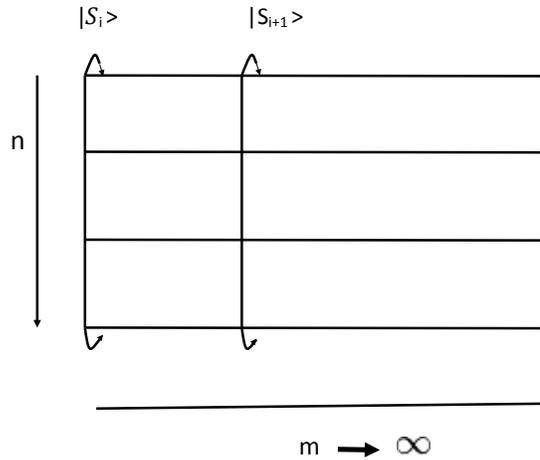


FIGURE 3.1 – ruban de longueur  $m$  et de largeur  $n$  contenant  $N$  spins.

qui ont permis de résoudre le modèle d'Ising en une et deux dimensions. Elles sont à la base des méthodes exactes et des applications des systèmes intégrables et de physique statistique. C'est sur elles que repose également l'équivalence entre problèmes de physique statistique et problèmes quantiques. Enfin elles permettent des études numériques précises.

### **b-Formalisme**

On considère un ruban de longueur  $m$  et de largeur  $n$  finie contenant  $N$  spins avec les conditions aux bords périodiques dans la direction  $n$ . La matrice de transfert  $T$  est un opérateur de l'espace vectoriel de dimension  $\alpha^n$  (ou  $\alpha$  est le nombre d'état du spin) généré par la configuration physique  $|S\rangle$  d'une seule couche.

La matrice de transfert est donnée par :

$$T(S_i, S_{i+1}) = \langle S_i | T | S_{i+1} \rangle = e^{-\beta H_i(S_i, S_{i+1})} \quad (3.1)$$

Ou  $|S_i\rangle$  désigne une configuration de spin d'Ising de la  $i^{me}$  couche. La fonction de partition est donnée par :

$$Z_{n,m} = \sum_{S_1=-1}^1 \dots \sum_{S_n=-1}^1 T(S_1, S_2) T(S_2, S_3) \dots T(S_n, S_1) \quad (3.2)$$

En sommant sur les spins  $S_2, S_3, \dots, S_N$  on aura :

$$Z_{n,m}^{(k)} = \sum_{S_i=-1}^1 (T^N)_{S_i, S_i} = Trace(T^N) \quad (3.3)$$

Soit  $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_{\alpha^N}$  les valeurs propres de T, donc :

$$Z_{n,m}(k) = \sum_{S=1}^{\alpha^N} (\lambda_S^{(n)}) \approx (\lambda_1^{(n)}) \quad \text{pour } m \gg 1 \quad (3.4)$$

Si  $f_n(k)$  est l'énergie libre par spin d'un ruban infini ( $m \rightarrow \infty$ ) et de largeur n, alors :

$$f_n(k) = - \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{nmk} \ln Z_{n,m}(k) = - \frac{1}{nk} \ln \lambda_1^{(n)}(k) \quad (3.5)$$

La longueur de corrélation est obtenue à partir des deux premières et plus grandes valeurs propres  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  de la matrice de transfert :

$$[\xi_n(k)]^{-1} = \lim_{m \rightarrow \infty} [\xi_{n,m}(k)]^{-1} = \ln \left[ \lambda_1^{(n)}(k) / \lambda_2^{(n)}(k) \right] \quad (3.6)$$

On constate que plus la taille du ruban et la multiplicité des états de spin augmentent, plus la taille de la matrice de transfert est grande. Donc on a difficulté de stockage des éléments de la matrice de transfert et par suite il en résulte un problème de diagonalisation de la matrice. Pour ce fait, on a recours à l'utilisation de la méthode de diagonalisation par blocs.

### c-Diagonalisation par blocs

Les systèmes physiques présentent des transformations telles que les translations, les réflexions et autres permettant de réduire la matrice de transfert. Dans le cas de modèle d'Ising, la réflexion ( $S_i = -S_i$ ) transforme la matrice de  $2^N$  à  $2^{N-1}$ , mais ne permettant pas de très grandes réductions quand  $N$  devient grande. Par contre, les translations permettent de telles réductions.

Soit  $U$  un opérateur unitaire correspondant à ces transformations, il agit sur le même espace en commutant avec lui. La matrice  $T$  peut être diagonalisable par blocs. Donc chaque bloc correspond à une valeur propre différente de  $U$ . Comme le nombre d'état est fini,  $U$  est une transformation cyclique de période  $L$ , notée  $U_L$ .

Les configurations  $|S\rangle$  peuvent être assignées à l'ensemble  $|I\rangle$  qui est la base des invariants sous  $U_L$ . Le nombre de configurations dans le  $I^{me}$  ensemble invariant est  $N_I \leq L$ . On peut écrire donc :

$$|I, j\rangle = U_I^{j-1} |I, 1\rangle \quad j = 1, \dots, N_I \quad (3.7)$$

où  $|I, 1\rangle$  est un élément arbitraire choisi comme représentant de l' $I^{me}$  ensemble et à partir duquel les autres éléments sont générés par application de la transformation  $U_L$ . A partir des membres de l' $I^{me}$  ensemble, on construit les états propres de  $U_L$ , définit par :

$$U_L |I^{(n)}\rangle = e^{i(2\pi/L)n} |I^{(n)}\rangle \quad (3.8)$$

Où

$$n = \begin{cases} -\frac{1}{2}L + 1, \dots, 0, \dots, \frac{1}{2}L & \text{pour } L \text{ pair} \\ -\frac{1}{2}L + \frac{1}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{1}{2}L - \frac{1}{2} & \text{pour } L \text{ impair} \end{cases} \quad (3.9)$$

Les vecteurs propres  $|I^{(n)}\rangle$  sont donnés par :

$$|I^{(n)}\rangle = \frac{\delta(nN_I/L, int)}{N_I^{1/2}} \times \sum_{j=1}^{N_I} e^{-i(2\pi n/L)(j-1)} U_L^{j-1} |I; 1\rangle \quad (3.10)$$

Avec :

$$\delta(nN_I/L, int) = \begin{cases} 1 & \text{Si } nN_I/L \text{ est un entier} \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (3.11)$$

Considérons maintenant un opérateur  $A^{(S)}$ , qui a une symétrie bien définie sous la transformation  $U_L$  :

$$U_L^+ A^{(S)} U_L = e^{i(2\pi/L)S} A^{(S)} \quad (3.12)$$

où :  $U_L^+ = U_L^{-1}$  est le conjugué hermétique de  $U_L$ . Les éléments de matrice de  $A^{(S)}$  entre les états propres  $|I^{(n)}\rangle$  de  $U_L$  sont :

$$\begin{aligned} \langle I^{(n)} | A^{(S)} | K^{(m)} \rangle &= e^{-i(2\pi/L)S} \langle I^{(n)} | U_L^+ A^{(S)} U_L | K^{(m)} \rangle \\ &= e^{i(2\pi/L)(m-n-S)} \langle I^{(n)} | A^{(S)} | K^{(m)} \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Donc,

$$\langle I^{(n)} | A^{(S)} | K^{(m)} \rangle = 0 \quad \text{si } (m-n-S)/L \quad \text{n'est pas un entier.} \quad (3.14)$$

La matrice de transfert  $T$  est un cas spécial d'un opérateur  $A^{(0)}$ , invariant sous  $U_L$ , d'où :

$$\langle I^{(n)} | T | K^{(m)} \rangle = \delta_{m,n} \langle I^{(n)} | T | K^{(n)} \rangle \quad (3.15)$$

Cette relation montre que  $T$  est diagonalisable par bloc dans la base  $\{|I^{(n)}\rangle\}$ .

Les blocs symétriques et anti-symétriques donnés respectivement par :

$T^S$  (  $700 \times 700$  pour  $N = 6$  ) et  $T^A$  (  $696 \times 696$  pour  $N = 6$  ) sont les deux seuls blocs dont les symétries correspondent aux phases ordonnées. Les plus grandes premières valeurs propres de  $T^S$  sont  $\lambda_1^S$ ,  $\lambda_2^S$  et  $\lambda_3^S$  alors que pour  $T^A$  la plus grande valeur propre est  $\lambda_1^A$ .

La longueur de corrélation et celle de persistance sont données comme suit :

$$\xi_1^A = \left( \ln |\lambda_1^S / \lambda_1^A| \right)^{-1} \quad (3.16)$$

$$\xi_1^S = \left( \ln |\lambda_1^S / \lambda_2^S| \right)^{-1} \quad (3.17)$$

En respectant l'argument de Ninghtingale [2], l'exposant  $\nu$  est obtenu par l'équation suivante :

$$\nu = \ln \left( \frac{N \partial \xi_N^{-1}(K_c) / \partial T}{(N+2) \partial \xi_{N+2}^{-1}(K_c) / \partial T} \right) (\ln (N/(N+2)))^{-1} \quad (3.18)$$

### 3.1.2 Transition du premier ordre

Pour l'étude des transitions de phase de second ordre, la renormalisation phénoménologique est particulièrement appropriée où la longueur de corrélation diverge. Alors que dans le cas des transitions de premier ordre, la condition  $\xi \gg 1$  n'est jamais satisfaite. Dans cet ordre de transition, les trois plus grandes valeurs propres de la matrice de transfert sont dégénérées à la limite  $N \rightarrow \infty$ , elles correspondent à la coexistence de la phase paramagnétique avec les deux phases ordonnées (ferromagnétique up et down). La dégénérescence de la troisième valeur propre avec les plus grandes donne une autre contrainte qui fixe la position du point tricritique le long de la ligne critique. Elle est définie par [4, 5] :

$$\hat{\xi}_N = [\ln (\lambda_1 / \lambda_3)]^{-1} \quad (3.19)$$

$\hat{\xi}_N$  est appelée la seconde longueur de corrélation ou la longueur de persistance. Dans les systèmes finis, cette dégénérescence asymptotique montre une divergence linéaire avec la largeur  $N$  au point tricritique,  $T = T_t$ , soit :

$$\hat{\xi}_N = A_t N \quad N \rightarrow \infty \quad (3.20)$$

Le long de la ligne de points critiques, la susceptibilité magnétique reste finie quand  $N \rightarrow \infty$ , donc pour  $T > T_t$ ,  $\hat{\xi}_N$  doit être asymptotiquement indépendante de  $N$ ,

$$\hat{\xi}_N = A_2 \quad N \rightarrow \infty \quad (3.21)$$

Le comportement de cette grandeur le long de la ligne formée par les transition du premier ordre pour  $T < T_t$  peut être obtenu par un argument heuristique donné par Privman et Fisher. A la transition de premier ordre, l'énergie libre requise pour la formation d'une interface à travers la bande est  $N\sigma$  où  $k_B T \sigma(T, H)$  est la tension de surface de l'interface. Donc la longueur de persistance est une mesure de l'énergie de surface entre les phases en coexistence. le comportement asymptotique de  $\hat{\xi}_N$  est donné par :

$$\hat{\xi}_N = A_1 N e^{N\sigma} \quad N \rightarrow \infty \quad (3.22)$$

Au point tricritique,  $\sigma$  est nulle ; ce qui est consistant avec (3-11). En général le comportement asymptotique de  $\hat{\xi}_N$  peut s'écrire :

$$\hat{\xi}_N = \hat{\xi}_N^{(reg)} + \begin{cases} A_1 N e^{N\sigma} (1 + B_1 N^{-c_1} + \dots) & \text{pour } T < T_t \\ A_1 N (1 + B_1 N^{-c_1} + \dots) & \text{pour } T = T_t \\ A_2 (1 + B_2 N^{-c_2} + \dots) & \text{pour } T > T_t \end{cases} \quad (3.23)$$

### 3.1.3 Simulation de Monte-Carlo

#### Présentation de la méthode de Monte-Carlo

Depuis la première mise en œuvre en utilisant des machines informatiques modernes, introduite par Métropolis et Ulam en 1949 [6], un certain nombre de procédés améliorés ont été proposés. ceux-ci sont présentés dans de nombreux livres consacrés à des simulations MC [7, 8, 9]. Elle fut utilisée aussi par Metropolis en 1951 pour étudier les sphères à cœur dur. Cet approche est basé sur des concepts probabilistes utilisant des nombres aléatoires comme ceux provenant des jeux du hasard. Elles sont utilisées pour résoudre numériquement des problèmes mathématiques

complexes. A partir de cette méthode, on peut générer une trajectoire stochastique à travers l'espace de phase du modèle considéré puis des moyennes thermiques peuvent être calculées. La figure 3-2 nous donne la structure standard de l'algorithme de Métropolis.

En mécanique statistique, la moyenne d'une observable A est calculée à partir de la distribution de Boltzmann par :

$$\langle A \rangle = \sum_l P_l^{eq} A_l \quad (3.24)$$

où l est l'état du système,  $A_l$  est la valeur de A dans cet état et  $P_l^{eq}$  est la distribution de probabilité à l'équilibre dans l'état l :

$$P_l^{eq} = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \quad (3.25)$$

Avec  $E_l$  l'énergie de l'état l et  $\beta = 1/k_B T$ .

En général, le nombre d'états est très grand et le calcul de la somme est impraticable le fait qu'on s'intéresse à la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ). Les simulations de Monte-Carlo nous permettent d'étudier numériquement un grand nombre de particules mais au lieu de sommer sur tout les états dans l'équation 3-24 , on utilise un échantillon de ces états qui sont générés par une procédure itérative. Ceci nous donnera une estimation de la valeur moyenne, qui n'est pas vraie mais contenant des erreurs statistiques. Cette valeur estimée est donnée par Binder (1984) comme suit :

$$\langle A \rangle_{est.} = \frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} A(t) \quad (3.26)$$

où t est une configuration générée par notre algorithme. A(t) est la valeur de A dans cette configuration au temps t et  $t_0$  est le nombre de mesures.

D'une façon pratique, les simulations Monte-Carlo sont des expériences numériques dans lesquelles les états dans l'espace des phases sont visités de façon aléatoire. On part d'une configuration initiale  $\varphi$  et on tire au hasard une configuration  $\varphi'$ . Cette

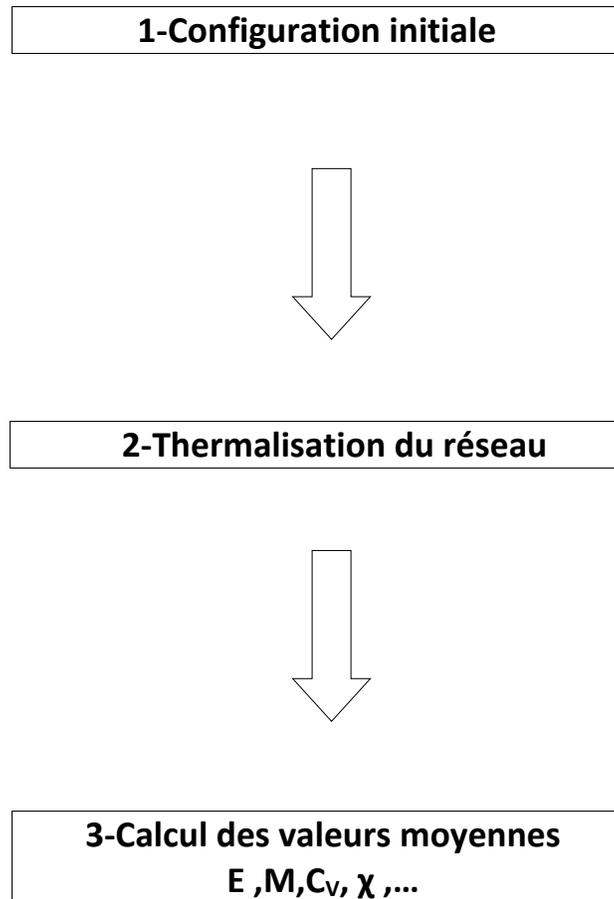


FIGURE 3.2 – Structure standard de l’algorithme de Métropolis

dernière est acceptée avec une probabilité de transition  $\omega(\varphi \rightarrow \varphi')$  qui dépend de la variation d'énergie  $\Delta E$  impliquée.

Dans le cas de la cinétique de Métropolis, très utilisée dans l'étude des propriétés d'équilibre on a :

$$\omega(\varphi \rightarrow \varphi) = \begin{cases} \exp(-\beta\Delta E) & \text{si } \Delta E \geq 0 \end{cases} \quad (3.27)$$

$$= 1 \quad \text{si } \Delta E \leq 0 \quad (3.28)$$

On peut également utiliser la cinétique de Glauber, très utilisée dans les processus dynamiques, on aura :

$$\omega(\varphi \rightarrow \varphi) = \frac{\exp(-\beta\Delta E)}{1 + \exp(-\beta\Delta E)} \quad (3.29)$$

où  $\Delta E = E_{\varphi'} - E_{\varphi}$  est la variation d'énergie lorsque le système passe de la configuration  $\varphi$  à la configuration  $\varphi'$ .

La structure du programme standard de la simulation de Monte-Carlo peut être résumée par trois principales étapes figure 3.3. En considérant, comme dans la pratique, un réseau carré  $L \times L$ , constitué de  $L^2$  sites ou  $L$  est la taille du réseau. L'application de l'algorithme de Métropolis au modèle se fait de la manière suivante :

- On part de la configuration initiale.
- On choisit de façon aléatoire un site sur le réseau de spin.
- On calcule la différence d'énergie entre les deux configurations.
- Si cette différence est négative ou nulle, le spin choisi évolue de façon aléatoire vers un des autres états possibles. Dans le cas contraire l'ancienne configuration est gardée pour une autre séquence.

L'algorithme de la figure 3.3 récapitule les différentes étapes vues précédemment.

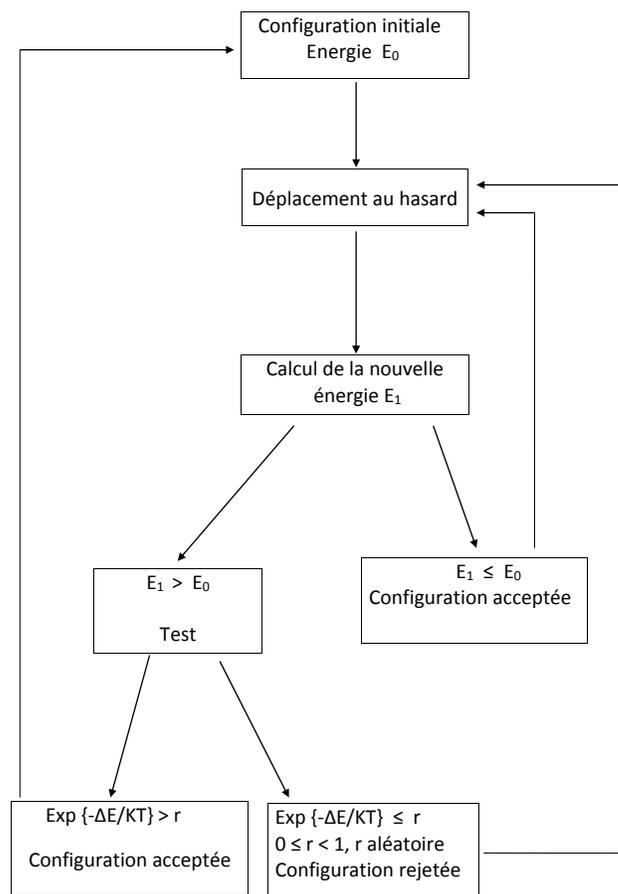


FIGURE 3.3 – schéma de l’algorithme standard de la méthode de Monte-Carlo

### 3.1.4 Analyse des erreurs

La précision des résultats est influencé par le fait d'utiliser un nombre fini de configurations, cette erreur peut être diminuée en augmentant le nombre d'étapes de Monte-Carlo. Une autre erreur beaucoup plus subtile est due au temps de corrélation qui existe entre deux configurations successives. L'un des résultats de cette corrélation est le temps de relaxation fini nécessaire au système pour atteindre l'équilibre thermique à partir de l'état initial arbitraire. Cet effet de relaxation est parfaitement normale et peut être éliminé en omettant les  $M_0$  configurations. L'erreur la plus importante produite par cette corrélation qui subsiste malgré que le système ait atteint l'équilibre thermique provient du retard des fluctuations critiques pour une transition du second ordre et le phénomène de métastabilité qui apparait dans une transition du premier ordre. En principe, la vraie erreur associée aux propriétés statiques peut être déterminée en étudiant la dynamique du modèle. Une alternative due à Landau [10] consiste à utiliser la méthode de "coarse-graining". Dans cette méthode le nombre  $M$  d'étapes de Monte-Carlo est subdivisé en  $p$  groupes de séquences successives dont chacun des groupes contient  $M_p$  étapes : ( $M = pM_p$ ).

Les moyennes "coarse-grained" sont calculées pour chaque groupe de configurations :

$$A_S = \frac{1}{M_p} \sum A_\mu \quad (3.30)$$

La variance de ces valeurs "coarse-grained" est :

$$V_{M_p} = \frac{M_p}{p-1} \sum_{S=1}^{S=p} (A_S - \langle A \rangle)^2 \quad (3.31)$$

$V_l$  est la variance usuelle c'est à dire en supposant les résultats non corrélés.

### 3.1.5 Méthode de Monte-Carlo dans l'étude des transitions de phase

Lors de l'évolution des systèmes physiques, la nature d'une transition de phase est l'un des problèmes les plus importants en physique statistique et dans divers domaines des sciences des matériaux [11].

Pour une transition de premier ordre figure 3-4, lorsque la taille du système est suffisamment grande l'énergie et le paramètre d'ordre possèdent une discontinuité à la transition, la capacité calorifique et la susceptibilité ne sont pas définis. Pour une transition de second ordre figure 3-5, le tracé de l'énergie et de l'aimantation, fonction de la température, montre un point d'inflexion à la transition correspondant à un maximum de la capacité calorifique et la susceptibilité.

## 3.2 Généralités sur le modèle BEG

### 3.2.1 Définition

Le modèle de Blume-Emery-Griffiths a été utilisé pour étudier une variété de systèmes physico-chimiques dans ces dernières décennies [12, 13, 14, 15, 16]. Il a été conçu spécialement pour décrire le mélange binaire  $He^3 - He^4$ . Ce modèle a été d'un grand succès car il était capable de bien décrire, au moins qualitativement, son comportement. En particulier il prédit correctement les transitions de second et de premier ordre. Cette dernière étant due à une séparation de phase [17]. Ces deux types de transition sont responsables de l'apparition d'un point tricritique. Le modèle BEG permet de modéliser des mélanges binaires dont une des composantes a un degré de liberté de type magnétique ou superfluide.

Blume, Emery et Griffiths ont choisi de modéliser le mélange  $He^3 - He^4$  par un système de spins sur réseau. Ce modèle permet l'apparition d'un ordre ferromagnétique qu'ils interprètent comme la superfluidité. Cette identification étant purement phénoménologique.

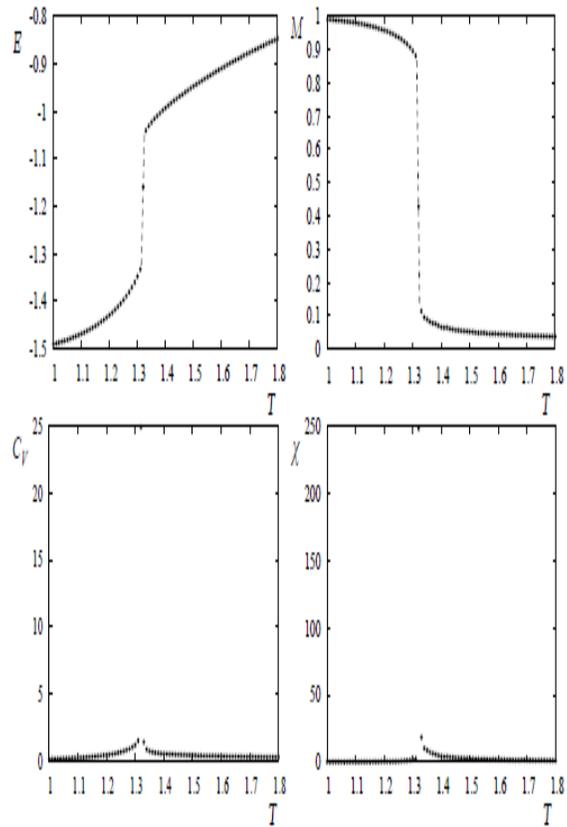


FIGURE 3.4 – Energie par spin  $E$ , paramètre d'ordre  $M$ , chaleur spécifique  $C_V$  et susceptibilité  $\chi$  fonctions de la température pour une transition de phase de premier ordre

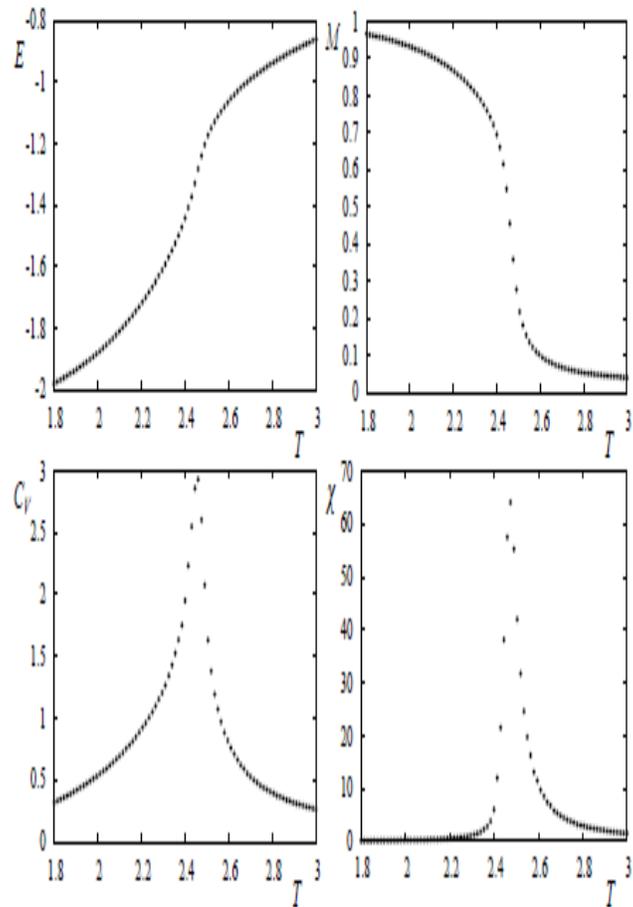


FIGURE 3.5 – Energie par spin  $E$ , paramètre d'ordre  $M$ , chaleur spécifique  $C_V$  et susceptibilité  $\chi$  fonctions de la température pour une transition de phase de second ordre

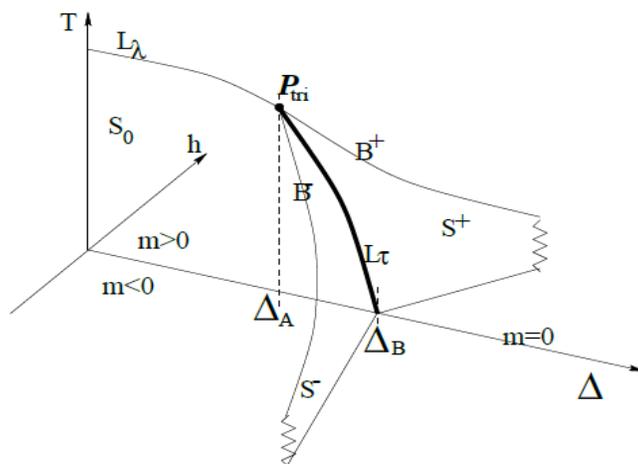


FIGURE 3.6 – Diagramme de phase avec point tricritique.

### 3.2.2 Point tricritique

Un point tricritique [18] apparait si deux lignes de transitions de phase, une de second ordre et l'autre de premier ordre, se rencontrent. D'après Griffiths [19], la nomenclature tricritique vient du fait que dans un espace des phases approprié, trois lignes de transition se rencontrent au point tricritique. Considérons un modèle caractérisé par trois paramètres : la température  $T$ , le champ magnétique  $h$  et le potentiel chimique  $\Delta$ . Le diagramme de phase de ce système est donné par la figure 3-6 . La ligne de transition de second ordre est nommé  $L_\lambda$ . La ligne de transition de premier ordre est désignée par  $L_\tau$ . L'espace  $\Delta - T$  est agrandi par l'introduction du champ magnétique  $h$ . Dans cette représentation il apparait deux surfaces  $L^\pm$  qui se joignent suivant la ligne  $L_\tau$ . En variant le champ magnétique, ces surfaces représentent la transition de phase de premier ordre à champ nul. Les bords de ces surfaces  $B^\pm$  sont des points de transition de second ordre et le point de rencontre de ces bords avec la ligne  $L_\lambda$  constitue le point tricritique.

### 3.2.3 Comportement au voisinage de la ligne $\lambda$

Quand on approche la ligne  $\lambda$ , Zimmerman, Moldover et Gasparine ont trouvé que pour  $x > 0$ , la chaleur spécifique présente un maximum tel que :

$$\begin{aligned} C_{px} &\approx (T - T_\lambda)^{-\alpha_\lambda} & T > T_\lambda \\ C_{px} &\approx (T_\lambda - T)^{-\alpha'_\lambda} & T < T_\lambda \end{aligned} \quad (3.32)$$

où  $\alpha_\lambda = \alpha'_\lambda = 0$

Ils ont trouvé aussi que :  $C_{p\Delta} (\Delta = \mu_3 - \mu_4) = \frac{\partial g}{\partial x_{T,P}}$  est divergente le long de la ligne  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} C_{p\Delta} &= (T - T_l)^{-\alpha_\Delta} & T > T_l \\ C_{p\Delta} &= (T_l - T)^{-\alpha'_\Delta} & T < T_l \end{aligned} \quad (3.33)$$

avec  $-0.05 \leq \alpha_\Delta = \alpha'_\Delta \leq 0.05$

### 3.2.4 Comportement au voisinage du point tricritique

#### a-Chaleur spécifique

Zimmerman et al. ont trouvé que pour  $x = x_t$ ,  $C_{px}$  reste finie et continue alors que  $dC_{px}/dt$  est discontinue. Donc :

$$\begin{aligned} C_{px} &\approx (T - T_t)^{-\alpha_u} & x = x_t, & T > T_t \\ C_{px} &\approx (T_t - T)^{-\alpha'_u} & x = x_t, & T < T_t \end{aligned} \quad (3.34)$$

avec  $\alpha_u = \alpha'_u = 0$

Ils ont trouvé aussi que quand  $\Delta = \Delta_t$ ,  $C_{p\Delta}$  diverge en fait :

$$\begin{aligned}
C_{p\Delta} &\approx (T - T_t)^{-\alpha_t} & \Delta = \Delta_t, & T > T_t \\
C_{p\Delta} &\approx (T_t - T)^{-\alpha'_t} & \Delta = \Delta_t, & T < T_t \\
\text{avec } \alpha_t &= \alpha'_t = \frac{1}{2}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

### b-La ligne de coexistence

Le point tricritique est un point différent du point critique pour la séparation de phase dans le mélange binaire et a été démontré par le comportement linéaire et non cubique de la ligne de coexistence au voisinage du point tricritique. Graf, Lee et Reppy ont trouvé alors que Zimmerman et al. ont confirmé que :

$$\begin{aligned}
x_u(T) - x_t &\approx (T_t - T)_{u^+}^\beta & T < T_t \\
x_t - x_l(T) &\approx (T_t - T)_{u^-}^\beta & T < T_t \\
\text{où } \beta_{u^+} &= \beta_{u^-} = 1
\end{aligned} \tag{3.36}$$

### c-La susceptibilité

Zimmerman et al. et Goellner et Meyer ont trouvé à  $x = x_t$  que le long des branches supérieures et inférieures des lignes de coexistences on a :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_{T,P} &\approx (T - T_t)^{-\gamma_u} & x = x_t, & T > T_t \\
\left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_{T,P} &\approx (T_t - T)^{-\gamma'_{u^+}} & x = x_u(T), & T < T_t \\
\left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_{T,P} &\approx (T_t - T)^{-\gamma'_{u^-}} & x = x_l(T), & T < T_t \\
\gamma_u &= \gamma'_{u^+} = \gamma'_{u^-} = 1
\end{aligned} \tag{3.37}$$

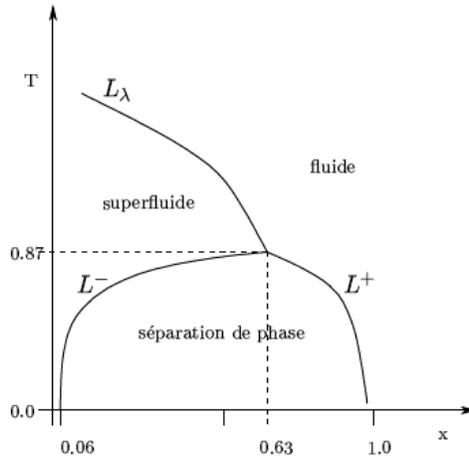


FIGURE 3.7 – Diagramme de phase avec séparation de phase.

### 3.2.5 Mélange $H_e^3 - H_e^4$

Le mélange  $H_e^3 - H_e^4$ , un système plus compliqué que les systèmes magnétiques, présente un diagramme de phase très riche. Représenté dans la figure 3-7, ce diagramme montre une ligne  $L_\lambda$ , un point tricritique et une ligne de séparation de phase. Les expériences révèlent les propriétés suivantes : si on désigne par  $x$  la concentration de  $H_e^3$  dans le mélange  $H_e^3 - H_e^4$ , alors pour une concentration inférieure à la concentration tricritique  $x < 63\%$  égale à  $x_{tri}$  de  $H_e^3$  et au dessus de la température tricritique  $T_{tri} = 0.87$ , le mélange binaire de  $H_e^3 - H_e^4$  montre une ligne  $L_\lambda$  c'est à dire une transition de phase de second ordre, entre une phase superfluide et une phase fluide normal. Si la température est baissée en dessous de la température tricritique, une séparation de phase apparait pour la concentration de  $H_e^3$   $x_A(T) < x < x_B(T)$ . Cette séparation de phase (une transition de premier ordre) crée des régions superfluides à faible concentration de  $H_e^3$ , ainsi que des régions de fluide normal à grande concentration de  $H_e^3$ .

### 3.2.6 Phénomène de séparation de phase :

Le phénomène de séparation de phase apparaît dans le cadre d'un mélange binaire, comme par exemple le fondu d'un alliage  $FeMn$ . Il est possible de mélanger les deux composantes A et B dans des proportions  $x$  quelconques à haute température. Par contre si le mélange binaire est refroidi, il est souvent observé que les deux espèces se séparent : c'est la séparation de phase et le fondu ne forme plus un mélange homogène. La figure 3-8 donne schématiquement le diagramme de phase d'un mélange binaire ; la séparation de phase est hachurée et délimitée par une courbe  $T(x)$ . Prenons un mélange possédant les concentrations  $x$  en A et  $(1-x)$  en B. Si on le refroidit, ce mélange passe en dessous de la température  $T(x)$  et se sépare en deux phases avec les concentrations  $x_A(T)$  et  $x_B(T)$ . On dit que ces deux phases coexistent. La séparation des deux phases est due au fait que la concentration totale des espèces A et B est conservée. L'apparition de la séparation des phases n'est pas due à un refroidissement trop rapide, mais vient du fait que le gain d'énergie libre des deux espèces n'est plus positif. En parlant de la classification des transitions de phase, la séparation des phases est une transition de premier ordre, bien qu'en baissant la température, les changements de concentrations soient continus.

### 3.2.7 superfluidité

Blume, Emery et Griffiths choisissent, en identifiant aimantation spontanée et superfluidité, un hamiltonien de type Ising. Les spins avec  $S = \pm 1$  représentent  $H_e^4$  et leur interaction est décrit par l'hamiltonien  $H_M$  donné par :

$$H_M = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + h \sum_i S_i \quad (3.38)$$

la constante d'interaction bilinéaire positive  $J > 0$  est responsable de l'ordre ferromagnétique à basse température. Pour décrire le phénomène, on introduit le paramètre d'ordre suivant :

$$m = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i S_i \right\rangle \quad (3.39)$$

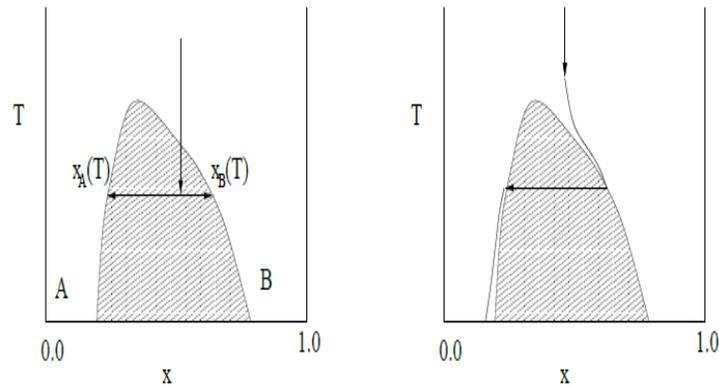


FIGURE 3.8 – Diagramme de phase schématique d'un mélange binaire.

L'apparition de la superfluidité est indiquée par une valeur non nulle du paramètre d'ordre  $m = \langle S_i \rangle$ .

Comme pour les fluides, les points tricritiques existent aussi dans les métamagnétiques ou corps antiferromagnétiques. Néel a proposé, en 1932, la première théorie qui traite l'antiferromagnétisme. En considérant un cristal comme étant formé de deux sous-réseaux équivalents, Néel a supposé que chaque moment magnétique d'un sous-réseau est proportionnel, mais opposé, à l'aimantation moyenne de l'autre sous-réseau. Sa théorie prédit qu'il existait une transition de la phase paramagnétique vers la phase antiferromagnétique à une température,  $T_N$ , appelée température de Néel. Plusieurs travaux, depuis 1940, se sont consacrés sur la nature de cette transition.

En reprenant le modèle d'Ising, on le généralise d'une manière à ce que le spin peut acquérir la valeur 0 :  $S_i = 0, \pm 1$ . Cette généralisation permet de décrire un matériau formé de deux composantes dont l'une est magnétique. Nous introduisons deux interactions supplémentaires : un couplage quadrupolaire et un potentiel chimique. Ces modifications majeures amènent au modèle de Blume, Emery et Griffiths que nous appellerons dans la suite le modèle BEG. Il permet de modéliser des mélanges binaires

dont une des composantes a un degres de liberte de type magnetique ou superfluide.

### 3.2.8 Etude theorique

Heer et Daunt, en 1951 [20], sont les premiers à avoir étudié les mélanges d'hélium liquide sur des bases de modèles théoriques. Prigorine et al. [20], en 1954, ont traité ces mélanges comme des mélanges isotopiques. Ils ont conclu, en utilisant des données expérimentales connues, que la séparation de phase doit avoir lieu à  $1^\circ K$ .

En 1960, Cohen et Van Leeuwen ont étudié un mélange binaire de sphères dures de fermions et de bosons [18] comme un modèle de mélange liquide  ${}^3He - {}^4He$  et ils ont obtenu un diagramme de phase ayant une ressemblance à celui des mélanges d'hélium.

En 1966, c'était Bardeen Baym et Pines qui ont proposé un modèle semi-phénoménologique au voisinage de  $T = 0^\circ K$  [20]. Ce modèle tient compte des interactions entre les fermions. Le diagramme de phase ainsi obtenu est en accord avec les mélanges d'hélium avec des températures inférieures à  $0.4^\circ K$ .

Ce n'est qu'en 1972 que Blume, Emery et Griffiths ont proposé un modèle d'Ising spin-1. Avec l'approximation de champ moyen, ils ont obtenu un diagramme de phase qualitativement similaire à celui des mélanges d'hélium, avec une exception, c'est que la séparation des phases est complète à  $T = 0^\circ K$ . Ils ont pu obtenir d'autres diagrammes de phase où les points tricritiques n'apparaissent pas en variant la nature et la longueur des interactions entre spins. L'hamiltonien, décrivant ces systèmes, s'écrit dans sa forme générale comme suit :

$$\mathcal{H} = -H \sum_{j=1}^N S_j + \Delta \sum_{j=1}^N S_j^2 - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H_3 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j (S_i + S_j) - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 \quad (3.40)$$

où chaque spin peut prendre les valeurs 1,0,-1. H représente le champ magnétique externe,  $\Delta$  est le champ cristallin, J et K sont les interactions d'échange bilinéaire et biquadratique et  $H_3$  est une perturbation magnétique de troisième ordre.

On définit les paramètres d'ordre du modèle comme suit :

### **a-Aimantation m**

L'aimantation m rapportée à un site du réseau est :

$$m = \langle S_i \rangle = \frac{\sum_S S_i \exp(-\beta H)}{\sum_S \exp(-\beta H)} \quad (3.41)$$

La sommation étant étendue sur toutes les configurations du système.

### **b-Ordre quadripolaire q**

On désigne par q la valeur moyenne du carré du spin et est donnée par :

$$q = \langle S_i^2 \rangle = \frac{\sum_S S_i^2 \exp(-\beta H)}{\sum_S \exp(-\beta H)} \quad (3.42)$$

### **c-Moment octupolaire r**

Le moment octupolaire [21, 22] est donné par :

$$r = \langle S_i^3 \rangle = \frac{\sum_S S_i^3 \exp(-\beta H)}{\sum_S \exp(-\beta H)} \quad (3.43)$$

## **3.3 Modèle d'Ising spin-1 Antiferromagnétique**

Le modèle d'Ising antiferromagnétique a été introduit par Y. Saito [23] pour étudier les transitions ordre-désordre et la cristallisation dans un alliage binaire. Pour ce dernier qui présente ces deux phénomènes, trois phases sont nécessaires : la phase fluide, le solide désordonné et la phase solide ordonnée. Dans la croissance d'un alliage binaire, la coexistence des phases solid-ordonné et fluide est très importante. Quand les deux phases sont en coexistence, une interface est créée et les paramètres d'ordre ont une variation spatiale, et donc sous des conditions de non équilibre, l'une des phases en coexistence croît et l'interface se déplace.

### 3.3.1 Equivalence avec le modèle de gaz sur réseau à trois états

Le modèle d'Ising spin-1 est relié au modèle de gaz sur réseau à trois états (A,B et un vide ou une particule du solvant) d'une façon analogue à la relation qui lie le modèle d'Ising à spin-1/2 et le modèle de gaz sur réseau à deux états [35]. Dans ce modèle plus complexe, les particules absorbées des deux espèces A et B occupent les sites d'un réseau bidimensionnel représentant la surface absorbante. Si le modèle est interprété comme une adsorption d'un gaz binaire, le site qui n'est occupé ni par A ou B est considéré vacant. Il peut aussi représenter l'adsorption à partir d'une solution formée de A et B dans un solvant, alors le troisième état représente un site occupé par la particule du solvant. L'hamiltonien pour ce système est écrit comme suit :

$$\mathcal{H}_{LG} = \mu_A \Theta_A N - \mu_B \Theta_B N = -\Phi_{AA} \sum_{\langle i,j \rangle} C_i^A C_j^B - \Phi_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} C_i^A C_j^B + C_i^B C_j^A - \Phi_{BB} \sum_{\langle i,j \rangle} C_i^B C_j^B - \mu_A \sum_i C_i^A - \mu_B \sum_i C_i^B \quad (3.44)$$

où l'état d'adsorption du  $i^{me}$  site est donné par les variables de concentration locale  $C_i^A$  et  $C_i^B$ . La concentration de A,  $C_i^A$  est égale à 1 si le site est occupé par une particule de type A et est nulle dans le cas contraire. La concentration locale de B,  $C_i^B$  se comporte alors de façon analogue. Chaque site ne peut être occupé que par une particule, soit  $C_i^A C_i^B = 0$ . Le changement dans le potentiel chimique quand une particule X est enlevée du volume et adsorbée par la surface est  $-\mu_X$ . Le nombre total des sites du réseau est N et la densité conjuguée à  $\mu_X$  est  $\Theta_X = N^{-1} \sum_i C_i^X$  qui est la surface de coverage par les particules X. Les énergies d'interaction  $\Phi_{AA}$ ,  $\Phi_{BB}$  et  $\Phi_{AB}$  décrivent les interactions effectives entre les particules adsorbées sur la surface. L'énergie d'interaction entre les particules A et B, soit  $\Phi_{AB}$  est toujours attractive ( $\Phi_{AB} > 0$ ) et  $\mu_X > 0$  correspond à une adsorption en l'absence d'interactions entre particules adsorbées à la surface.

Les variables de concentration locales  $C_i^A$  et  $C_i^B$  sont reliées aux variables d'Ising par la relation suivante :

$$\begin{aligned} C_i^A &= \frac{1}{2} (S_i^2 + S_i) \\ C_i^B &= \frac{1}{2} (S_i^2 - S_i) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Les interactions sont reliées à celle d'Ising par :

$$\begin{aligned}
 \Phi_{AA} &= J + K + 2H_3 \\
 \Phi_{BB} &= J + K - 2H_3 \\
 \Phi_{AB} &= K - J \\
 \mu_A &= H - D \\
 \mu_B &= -H - D
 \end{aligned}
 \tag{3.46}$$

Ou réciproquement :

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{1}{4}(\Phi_{AA} - 2\Phi_{AB} + \Phi_{BB}) \\
 K &= \frac{1}{4}(\Phi_{AA} + 2\Phi_{AB} + \Phi_{BB}) \\
 H_3 &= \frac{1}{4}(\Phi_{AA} - \Phi_{BB}) \\
 D &= -\frac{1}{2}(\mu_A + \mu_B) \\
 H &= \frac{1}{2}(\mu_A - \mu_B)
 \end{aligned}
 \tag{3.47}$$

Donc :

$$\begin{aligned}
 S_i &= 1 \text{ pour } C_i^A = 1 \\
 S_i &= -1 \text{ pour } C_i^B = 1 \\
 S_i &= 0 \text{ pour } C_i^A = C_i^B = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.48}$$

Notons que  $q_i = C_i^A + C_i^B$  est la concentration locale. Une préférence des liens AA par rapport à BB correspond à  $H_3 > 0$ . Pour  $H > 0$ , il y a préférence d'adsorption de la particule A par rapport à la particule B et pour  $D < 0$ , on a coverage total.

### 3.4 Modèles à spin-3/2

L'étude des terres rares [25] et des mélanges des fluides ternaires [26] a eu pour effet l'introduction du modèle à spin-3/2. Le  $DyVO_4$  est l'un des composés des terres rares dont la formule générale est  $RVO_4$  avec une structure tétragonale sous une température ambiante. Il s'ordonne de façon antiferromagnétique dans le plan basal à  $T_N = 3.0^\circ K$ . Des considérations des théories des groupes ont montré que cet ordre n'est possible que si le  $DyVO_4$  a déjà subi un changement de symétrie. Une analyse aux rayons X [27] et des mesures de la chaleur spécifique [28], à basse température, ont montré l'existence de deux transitions de second ordre. L'une à  $14^\circ K(T_D)$  où le  $DyVO_4$  subit un changement de symétrie : de la symétrie tétragonale à une faible symétrie. Cette distorsion cristallographique est appelée transition de Jahn-Teller. L'autre transition apparaît à  $3^\circ K(T_N)$  de la phase orthorhombique vers la phase antiferromagnétique. Nous devons noter que seul le quadruplet  $S = 3/2$  participe dans les deux transitions : à  $T_D$  il est séparé en deux doublets et à  $T_N$  en quatre singlets.

Les modèles de spin nous ont permis une meilleure compréhension des transitions de phase dans les systèmes magnétiques. Introduits pour la première fois par Ising, en 1929, pour étudier les transitions magnétiques, ce n'est qu'en 1944 que la solution exacte a été trouvée pour un réseau bidimensionnel.

Dans ce chapitre, nous étudierons le modèle de Blume Emery Griffiths à spin-3/2 à interaction antiferromagnétique avec le second voisin. Nous donnerons, en premier lieu, les résultats de l'étude de l'état fondamental qui donne, bien sur, les configurations des phases les plus stables. Ensuite, nous passerons à donner les différents diagrammes de phase obtenus à partir de l'étude du modèle en utilisant la simulation de Monte-Carlo, justifiée par les résultats obtenus par la méthode de la matrice de transfert.

## 3.5 Modèle de Sivardière et Blume :

### 3.5.1 Modélisation

En 1972, Sivardière et Blume ont introduit un modèle d'Ising à spin-3/2 contenant à la fois une interaction bilinéaire et biquadratique et soumis à un champ magnétique externe. Avec ce modèle, ils ont pu expliquer d'une façon qualitative les deux transitions existantes dans le fameux composé  $DyVO_4$ . Ce modèle était défini par l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = -H \sum_i S_i^z - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_{\langle i,j \rangle} K_{ij} \left[ (S_i^z)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \times \left[ (S_j^z)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (3.49)$$

$$\text{Avec : } S_i^z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \quad S = \frac{3}{2}$$

Les interactions  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  proviennent de différents processus physiques. Dans le cas du modèle d'Ising, ce sont les interactions dipolaires et quadripolaires respectivement ; mais avec une particularité qu'elles ne proviennent pas nécessairement des interactions magnétiques dipole-dipole et électriques quadrupole-quadrupole. Par exemple, l'interaction quadripolaire  $K_{ij}$  peut provenir de l'échange biquadratique du à la présence du moment orbital, mais aussi peut résulter de l'échange de phonons entre les ions qui cause l'effet de Jahn-Teller.

Pour le spin-3/2, il est en général nécessaire de considérer l'ordre octupolaire associé au paramètre  $\langle (S_i^z)^3 \rangle$ .

## 3.6 Etude de modèle de BEG à spin-3/2 à interaction antiferromagnétique avec le second voisin

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés du modèle à spin d'ordre supérieur à savoir le modèle de Blume-Emery-Griffiths à spin-3/2. Ce modèle a été étudié auparavant par Sabarreto et al. [29]. En considérant un système carré à deux sous réseaux, les auteurs ont utilisé la méthode de champ moyen (MFA) et celle de Monte-Carlo, et ils ont trouvé trois nouvelles phases :  $(3/2 \ 3/2)$ ,  $(1/2 \ 1/2)$  et  $(3/2 \ 1/2)$  séparées par

des lignes de transitions de premier et de deuxième ordre. Bakkali et al. [21] ont trouvé pour le diagramme de phase des états fondamentaux trois phases  $(3/2 \ 3/2)$ ,  $(1/2 \ 1/2)$  et  $(3/2 \ 1/2)$ . Récemment M. Boughrara, M. Kerouad et M. Saber [30] ont étudié les propriétés magnétiques du modèle BEG à spin-3/2 en utilisant la théorie du champ effectif. Des lignes de transitions de premier et de second ordre, un point tricritique et autres résultats très riches ont été observés.

L'interaction avec second voisin a été proposé pour l'étude du modèle d'Ising à spin-1 par la méthode du champ moléculaire et la simulation MC [31, 32, 33]. Ces méthodes ont montré l'existence d'une phase intermédiaire dans le diagramme de phase construit. Le modèle BEG spin-1 à interactions avec le second voisin a été étudié en utilisant la simulation MC [34]. Des résultats très riches ont été trouvés avec un comportement critique complexe. Une version spéciale de ce modèle est le modèle de Blume-Capel [35]. Une étude de ce modèle avec un spin 3/2 a conduit à divers points multicritiques avec un ordre supérieur en utilisant MFA [26, 36], la simulation MC et la méthode TMFSS [37]. Le modèle BEG ferromagnétique à spin-3/2 a été étudié par Seferoglu [38].

Nous avons proposé un travail original du fait que c'est la première étude qui considère une interaction antiferromagnétique avec le second voisin du modèle BEG à spin-3/2. Nous avons considéré, pour ce fait, un système carré à quatre sous réseaux. Nous avons calculé, au début, le diagramme de phase des états fondamentaux qui nous ont donné les différentes configurations à  $T = 0$ . Par la suite, nous avons entamé des calculs par la simulation de Monte-Carlo à  $T \neq 0$ . Ceci nous a permis de construire les différents diagrammes de phase dans le plan  $(D/K, k_B T/K)$ . Nous avons étudié l'évolution thermique des paramètres d'ordre considérés qui a mis en évidence les différentes transitions possibles entre différentes phases en notant, bien sur, la nature de l'ordre de ces transitions. Nous avons utilisé la méthode de TMFSS se basant sur l'étude de la matrice de transfert pour calculer l'exposant critique  $\nu$ . Nous avons essayé aussi de définir le comportement critique au voisinage du point critique  $T_C$ .

L'hamiltonien décrivant le modèle considéré s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = K \sum_{nn} S_i^2 S_j^2 + J \sum_{nnn} S_i S_j + D \sum_i S_i^2 \quad (3.50)$$

où K et J sont les constantes d'échange bilinéaire portant sur les premiers plus proches voisins et biquadratique sur les second proches voisins successivement, D est le champ cristallin.

## 3.7 Résultats et discussions

### 3.7.1 Diagramme de phase à T=0

Au début, nous nous sommes intéressé aux calculs numériques des états fondamentaux décrits par l'hamiltonien donné précédemment par l'équation 3.50. Ces états fondamentaux correspondent aux phases thermodynamiquement stables du modèle.

Pour obtenir les diagrammes de phase des états fondamentaux, nous avons décomposé le système en quatre sous réseaux a,b,c et d. Nous avons calculé l'énergie par plaquette  $\varepsilon_p$  donnée par la formule suivante :

$$\varepsilon_p = \frac{K}{4}(S_a^2 S_b^2 + S_b^2 S_c^2 + S_c^2 S_d^2 + S_d^2 S_a^2) + \frac{J}{2}(S_a S_c + S_b S_d) + \frac{D}{4}((S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + S_d^2)) \quad (3.51)$$

Les configurations des états sont notées (a b c d). Les différents calculs numériques ont révélé l'existence de quatre phases : (3/2 3/2 -3/2 -3/2), (3/2 1/2 -3/2 -1/2), (1/2 -1/2 -1/2 1/2) et (3/2 1/2 1/2 -3/2). Ces différentes phases stables sont indiquées sur la figure 3-9.

Ces phases sont réparties de la façon suivante : la phase I qui apparait pour des valeurs de champ cristallin D/K inférieures à  $D_1^C/K = -8.8$ , la phase II trouvée entre  $D_1^C/K = -8.8$  et  $D_2^C/K = -1.2$  avec des valeurs du paramètre J/K inférieure à 0.8 et la phase III énergétiquement favorisée pour des valeurs de D/K supérieures à  $D_2^C/K = -1.2$ . La seule phase à spins mélangés est la phase IV thermodynamiquement stable favorisée pour D/K comprise entre  $D_1^C/K$  et  $D_2^C/K$  pour des valeurs de J/K supérieures à 0.8. Il est aussi important de signaler que le diagramme de phase à T = 0 est indisponible car il nous permet de contrôler l'existence des lignes de transition du premier ordre aux basses températures où les calculs numériques et la convergence de certaines quantités physiques sont difficiles à réaliser.

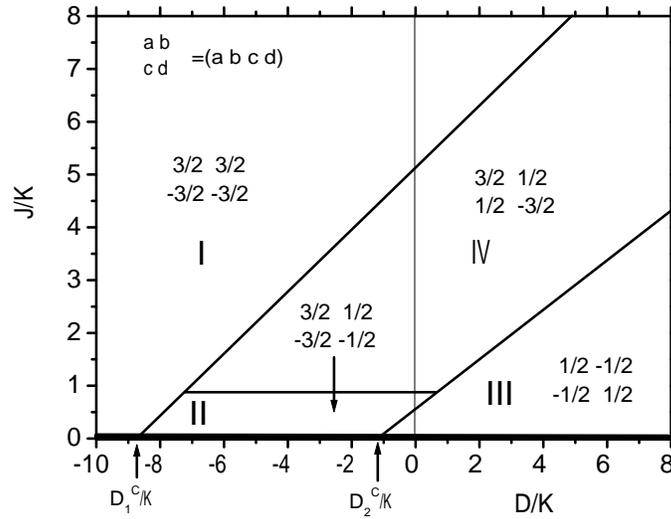


FIGURE 3.9 – Diagramme de l'état fondamental à  $T = 0$

### 3.7.2 Résultats à $T \neq 0$

#### Diagramme de phase :

Les diagrammes de phase sont obtenus à partir des simulations faites par la méthode de la matrice de transfert pour  $N/N' = 2/4$ . Afin de vérifier la convergence des résultats obtenus, nous avons fait des calculs pour  $N/N' = 4/6$  ou  $T^S(700 \times 700$  pour  $N = 6$ ) et  $T^A(696 \times 696$  pour  $N = 6$ ). Pour plus de convergence, nous avons entamé des calculs pour  $N=8$  où  $T^S(8230 \times 8230$  pour  $N = 8$ ) et  $T^A(8226 \times 8226$  pour  $N = 8$ ). Les calculs numériques que nous avons fait en utilisant la méthode de Monte-Carlo nous ont permis de construire des diagrammes de phase pour différentes valeurs de paramètre  $J/K$  en balayant l'axe des  $D/K$ .

-pour  $J/K = 0$ , La figure 3-10 montre le diagramme de phase dans l'espace  $(D/K, J/K)$ .

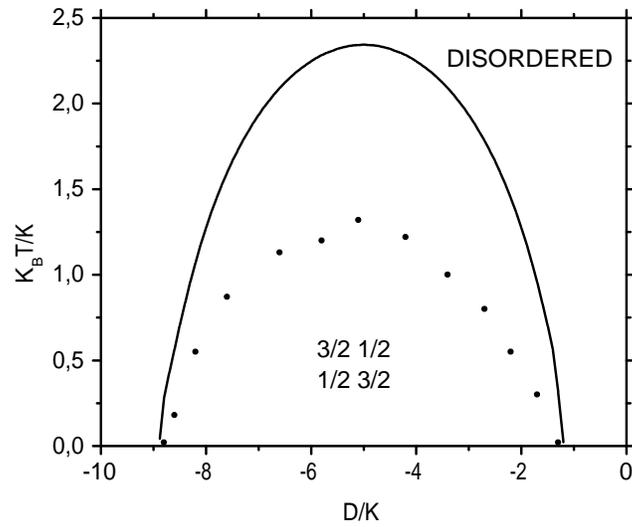


FIGURE 3.10 – Diagramme de phase pour  $J/K = 0$  dans le plan  $(D/K, k_B T/K)$  obtenu par *TMFSS*.

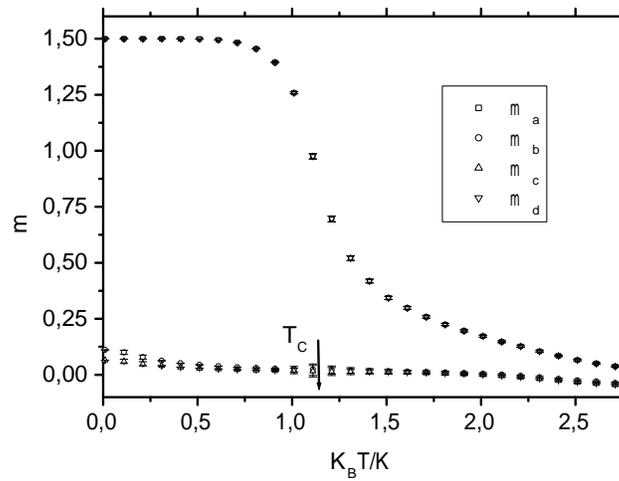


FIGURE 3.11 – Variation de l'aimantation en fonction de la température avec barre d'erreur pour  $J/K = 0$  et  $D/K = -3.5$  obtenu par la simulation de MC.

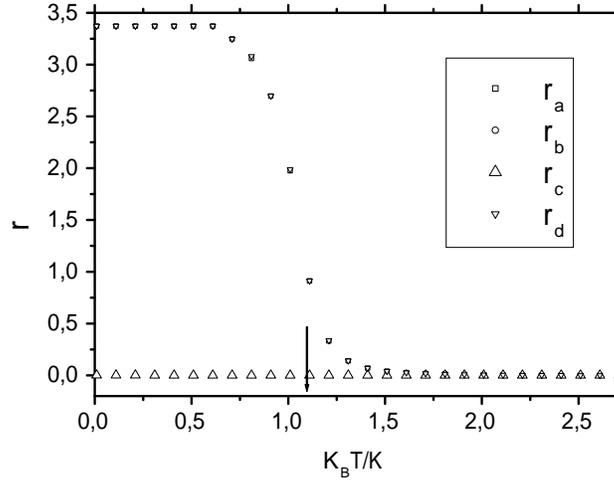


FIGURE 3.12 – Variation du moment octupolaire  $r$  en fonction de la température pour des valeurs de  $J/K = 0$  et  $D/K = -3.5$  obtenu par la simulation de MC.

L'hamiltonien de l'équation est réduit à :

$$H_1 = K \sum_{nm} S_i^2 S_j^2 + D \sum_i S_i^2 \quad (3.52)$$

Cet hamiltonien est décrit par un système à deux sous réseaux ( $S_A S_B$ ) où le diagramme de phase de l'état fondamental révèle la présence des phases (3 3) avec une dégénérescence 4 dans la région I, une deuxième phase (3 1) avec la dégénérescence 8 favorisée dans la région II et la phase (1 1) avec la dégénérescence 4 obtenue dans la région III. En terme d'une représentation à quatre sous réseaux de ces phases, nous aurons, avec la notation ( $S_A S_B S_B S_A$ ), les configurations suivantes : la phase (3 3 3 3) dans la région I, la phase (3 1 1 3) dans la région II et la phase (1 1 1 1) dans la région III.

Nous avons représenté dans la figure 3-10 la variation de la température critique  $k_B T/K$  en fonction de  $D/K$ . Nous avons observé, à partir des deux méthodes utilisées, que les phases ordonnées et celle désordonnée sont séparées par une ligne de transition de second ordre. La phase ordonnée est ferrimagnétique. La variation thermique avec barre d'erreur

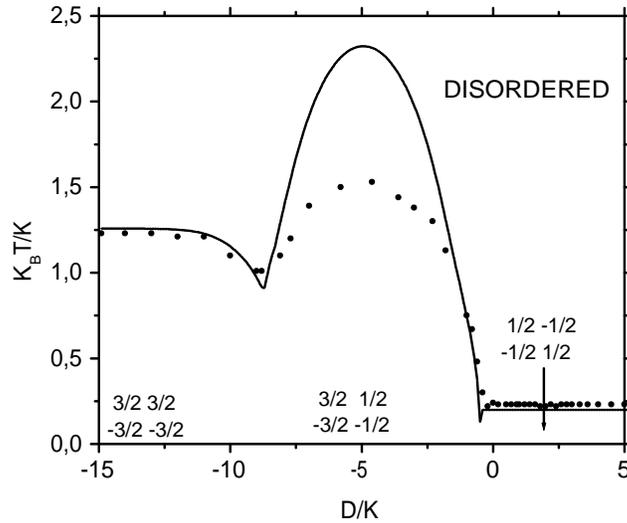


FIGURE 3.13 – Diagramme de phase pour  $J/K = 0.25$  dans le plan  $(D/K, k_B T/K)$  obtenu par *MC* et par *TMFSS*.

de l'aimantation et du moment octupolaire pour  $J/K = 0$  et  $D/K = -3.5$  sont données dans les figures 3-11 et 3-12 respectivement.

-Pour de petites valeurs de  $J/K$ , à savoir  $J/K = 0.25$ , nous avons trouvé dans le plan  $(k_B T/K, D/K)$ , en utilisant les deux méthodes sus-indiquées, une ligne de transition de second ordre qui sépare les phases ordonnées de la phase désordonnée représenté par la figure 3-13. L'étude des variations thermiques avec barre d'erreur de l'aimantation et du moment quadrupolaire, donnée par la figure 3-14 nous a renseigné sur les caractéristiques de la transition. Nous avons justifié nos résultats concernant l'ordre de la transition par un autre calcul numérique portant sur le troisième paramètre d'ordre  $r$  (le moment octupolaire) donné par la figure 3-15 et sa position en traçant l'évolution thermique de la susceptibilité avec barre d'erreurs dans la figure 3.16 . L'étude de la région crossover montre l'inexistence de transition entre les phases ordonnées.

-En augmentant les valeurs du paramètre d'interaction, à savoir  $J/K = 3$ , la figure 3-17

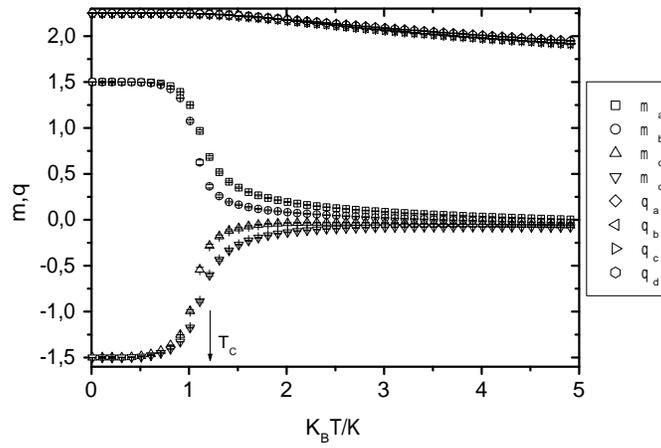


FIGURE 3.14 – Variation de l’aimantation et du moment quadrupolaire en fonction de la température avec barre d’erreur pour  $J/K = 0.25$  et  $D/K = -12$  obtenu par la simulation de MC.

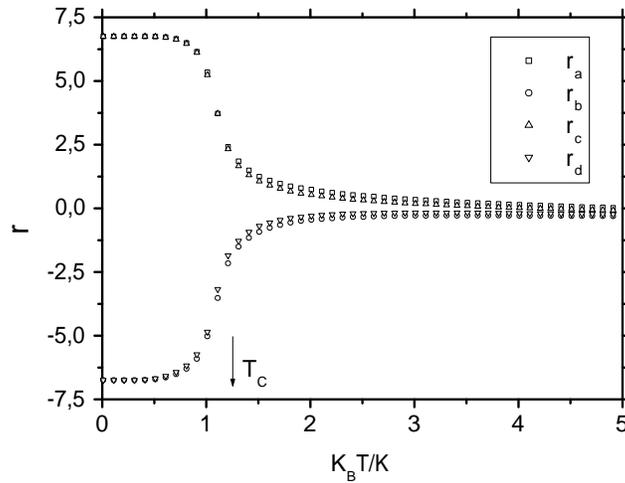


FIGURE 3.15 – Variation du moment octupolaire  $r$  en fonction de la température pour  $J/K = 0.25$  et  $D/K = -12$  obtenu par la simulation de MC.

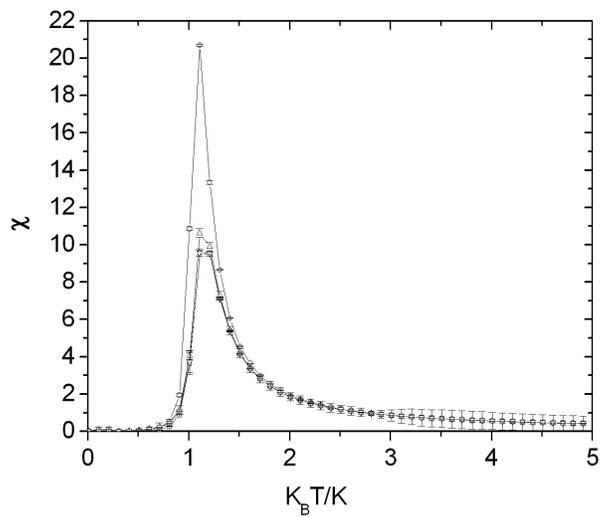


FIGURE 3.16 – Variation thermique de la susceptibilité avec barre d'erreur pour  $J/K = 0.25$  et  $D/K = -12$  obtenu par la simulation de MC.

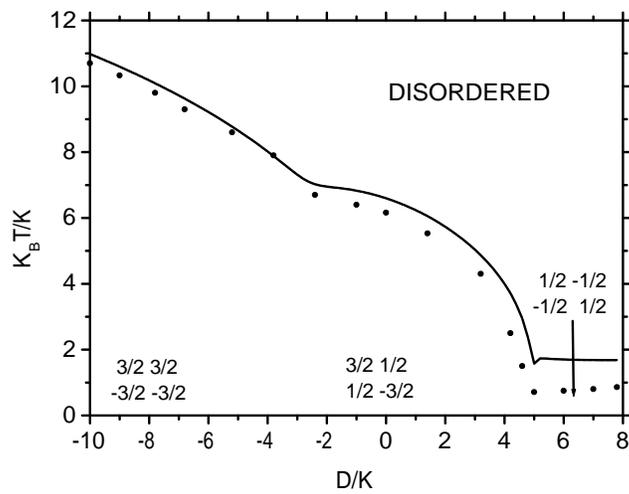


FIGURE 3.17 – Diagramme de phase pour  $J/K = 3$  dans le plan  $(D/K, k_B T / K)$  obtenu par MC et par *TMFSS*.

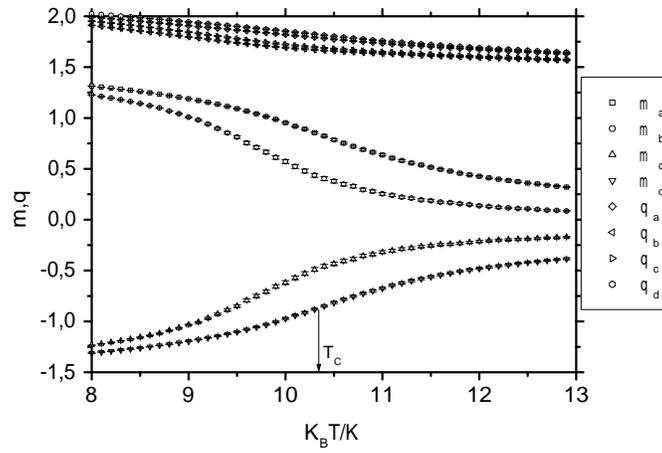


FIGURE 3.18 – Variation de l’aimantation et du moment quadrupolaire en fonction de la température avec barre d’erreur pour  $J/K = 3$  et  $D/K = -9$  obtenu par la simulation de MC.

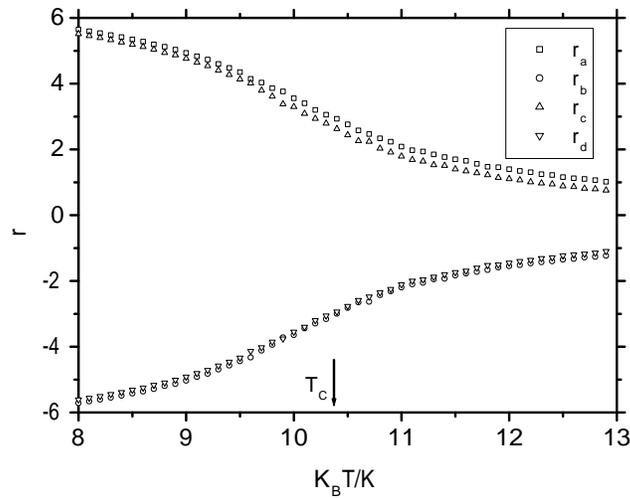


FIGURE 3.19 – Variation du moment octupolaire  $r$  en fonction de la température pour  $J/K = 3$  et  $D/K = -9$  obtenu par la simulation de MC.

représente le diagramme de phase dans le plan  $(D/K, k_B T/K)$ . Une ligne de transition de second ordre sépare les phases ordonnées de la phase désordonnée. Là aussi nous avons fait une étude numérique de l'aimantation et du moment quadrupolaire. Nous avons tracé les résultats obtenus sur la figure 3-18. on remarque que l'évolution de l'aimantation en fonction des différentes températures est continue donc c'est une ligne de transitions de second ordre. Nous avons tracé aussi le moment octupolaire pour s'assurer de la présence et du lieu des transitions (voir figure 3-19).

### 3.7.3 Comportement critique :

Pour discuter le comportement critique de notre modèle, nous avons calculé l'exposant  $\nu$  donné par l'équation 3-18 pour  $N/N' = 2/4$ ,  $N/N' = 4/6$  et  $N/N' = 6/8$ .

La figure 3-20 représente l'estimation de l'exposant  $\nu$  en fonction du champ cristallin  $D/K$  donnée par la méthode de TMFSS pour  $J/K = 0.25$  avec  $N/N' = 2/4$ ,  $N/N' = 4/6$  et  $N/N' = 6/8$ . On remarque que pour différentes valeurs du champ cristallin  $D/K$  le long de la ligne qui sépare les phases ordonnées de la phase désordonnée, les valeurs de l'exposant  $\nu$  prend des valeurs consistantes en accord avec la valeur exact d'Ising  $\nu = 1$  donc on observe un comportement critique d'Ising.

La figure 3-21 représente une autre estimation de l'exposant  $\nu$  pour  $J/K = 3$ . On a observé un comportement nonuniversel du système le long de la ligne critique séparant les phases ordonnées de la phase désordonnée du fait qu'on a trouvé une phase à spin mixte avec une grande dégénérescence.

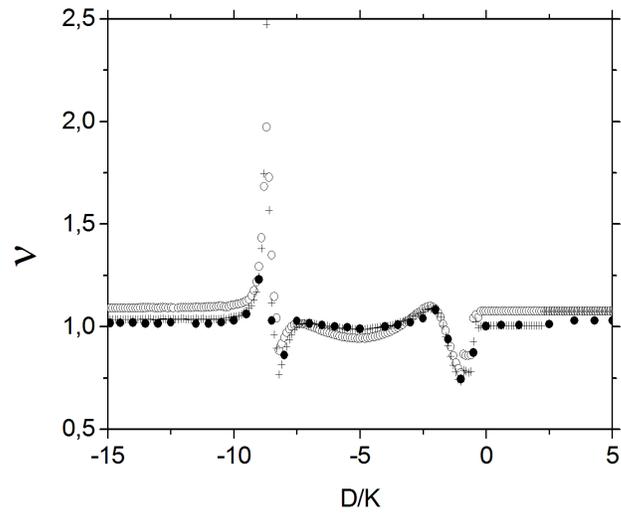


FIGURE 3.20 – Estimation de l'exposant critique  $\nu$  en fonction du champ cristallin  $D/K$  par la méthode de TMFSS pour  $J/K = 0.25$  avec  $N/N' = 2/4$  (+),  $N/N' = 4/6$  (o) et  $N/N' = 6/8$  (•)

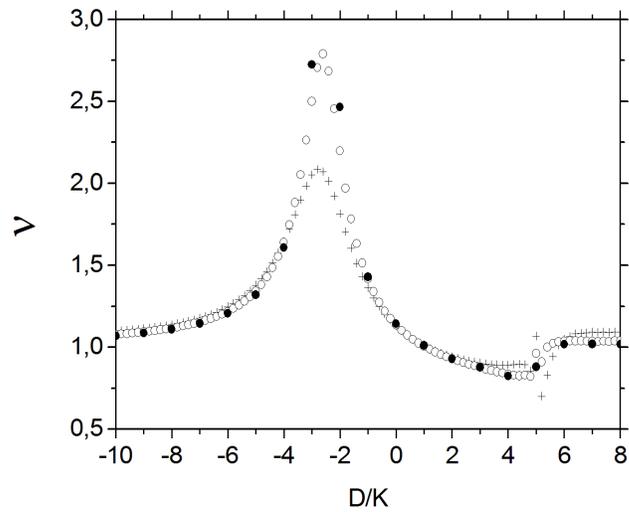


FIGURE 3.21 – Estimation de l'exposant critique  $\nu$  en fonction du champ cristallin  $D/K$  par la méthode de TMFSS pour  $J/K = 3$  avec  $N/N' = 2/4$  (+),  $N/N' = 4/6$  (o) et  $N/N' = 6/8$  (•)

# Bibliographie

- [1] A. E. Ferdinand et M. E. Fisher, Phys. rev. 185 (1969) 832
- [2] M.P. Nightingale, Physica 83 A, 561(1976); Phys. Lett. 59 A (1977) 486; J. Appl. Phys. 53 (1982) 7927.
- [3] C. Domb, Adv. Phys. 9 (1960) 149.
- [4] P.A. Rikvold, W. Kinzel, J.D. Gunton et K. Kaski, Phys. Rev. B 28 (1983) 2686
- [5] P.D. Beale, Phys. Rev. B 33 (1986) 1717
- [6] N. Metropolis et S. Ulam, the monte carlo method, Journal of the American Statistical Association, 44 (1949) 335.
- [7] M.E.J. Newman et G.T. Barkema, Monte Carlo Methods in statistical physics, Oxford University press, 2001
- [8] D.P. Landau et K. Binder, A guide to Monte Carlo Methods in statistical physics, Cambridge University press, 2009.
- [9] G. Ciccotti et K. Binder (Eds), Computer Simulations in Condensed matter systems, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [10] D.P. Landau, Phys. Rev. B 13 (1976) 2997.
- [11] C. Domb et M.S. Green, Phase Transitions and Critical Phenomena, Dunod Paris, 1999.

- [12] M. Blume, V. J. Emery and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* 4 (1971) 1071.
- [13] F. Rys *Helv. Phys. Acta* 42 (1969) 606.
- [14] A. Hintermann and F. Rys, *Phys. Acta* 42 (1969) 608.
- [15] M. Zukovic, *Phys. Lett. A* 376 (2012) 3649.
- [16] T. D. Oke, F. Hontinfinde and K. Boukheddadem, *Eur. Phys. J. B* 86 (2013) 271.
- [17] J. Silvadiere and J. Lazerowitch, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 2079.
- [18] I.D. Lawrie and S. Sarbach, Theory of Tricritical points. In C. Domb and J. L. Lebowitz, editors, *Phase Transitions and critical phenomena*, vol 9, *Phase transitions and Critical phenomena*, chapter 1, pages 1-161, Academic press, London, 1984
- [19] R.B. Griffiths, spontaneous magnetizations in idealized ferromagnets, *Phys. Rev.* 152(1) (1966) 240.
- [20] J.M. Kincaid and E.G.D. Cohen : *Physics Reports* 22 (1975) 2.
- [21] A. Bakkali, M. Kerouad and M. Saber, *Physica A* 229 (1996) 563.
- [22] M. Ertas, Y. Kocakaplan, M. Keskin, *J. Magn. Magn. Mater.* 348 (2013) 113
- [23] Y. Saito, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1.
- [24] M. Blume, *Phys. Rev.* 141 (1966) 517.
- [25] A.H. Cooke, D.M. Martin and M.R. Wells, *J. Phys.(Paris)* C1 (1971) 488.
- [26] S. Krinsky and D. Mukamel, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 399.
- [27] A.H. Cooke, D.M. Martin and M.R. Wells, *Solid State Communications*, Vol. 09 (1971) 519.
- [28] A.H. Cooke, D.M. Martin and M.R. Wells, *Solid State Communications*, Vol. 08 (1970) 689.

- [29] F. C. SaBarreto and O. F. De Alcantra Bonfim, *Physica A* 172 (1991) 378.
- [30] M. Boughrara, M. Kerouad and M. Saber, *Chin. J. of Phys.* 49 (2011) 672.
- [31] M. Tanaka and T. Kawabe, *J. phys. Soc. Jap.* 52 (1983) 3325.
- [32] M. Tanaka and T. Kawabe, *J. phys. Soc. Jap.* 54 (1985) 2194.
- [33] M. Tanaka and T. Kawabe, *J. phys. Soc. Jap.* 55 (1986) 1873.
- [34] W. Rzyzsko, A. Patrykiewicz, K. Binder, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 165416.
- [35] M. Blume, *Phys. Rev.* 141, 517 (1966); H. W. Capel, *Physica* 32 (1966) 966.
- [36] A. Bakchich, S. Bekhechi, A. Benyoussef, *Physica A* 210 (1994) 415.
- [37] S. Bekhechi, A. Benyoussef, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13954.
- [38] N. Seferoglu and G. Sezgin, *Rom. Journ. Phys.*, vol 57 (2012) 1053.  
(1988).

# Chapitre 4

## Etats fondamentaux de quelques modèles de spin sur réseau

### 4.1 Notions sur la nature des réseaux

Dans la littérature, le nombre de réseaux étudiés est considérable d'où la nécessité d'un classement rigoureux en fonction des paramètres caractéristiques du système tel que le nombre de coordination  $z$ , le type de polygones de la structure, les angles entre plus proche liaisons, la longueur de liaison, etc....

Dans un schéma simple, classons les réseaux en fonction de leurs régularités : nombre de sites possédant le même voisinage, le nombre de types de liaisons, le nombre de types de polygones, le nombre d'angles différents, la dimensionnalité  $d$ . Il faut noter que pour le réseau unidimensionnel, il existe un seul appelé chaîne linéaire. Comme réseaux bidimensionnels, il existe onze réseaux réguliers appelés réseaux archimédiens dont la particularité est que tous les sites possèdent le même nombre de voisins et que toutes les liaisons sont identiques. Parmi ces réseaux, on cite le réseau carré, le réseau triangle, réseau à nids d'abeilles et kagomé...

Notre deuxième travail consiste en l'étude de deux différents modèles en considérant deux systèmes différents à savoir le modèle de Blume-Emery-Griffiths avec réseau triangulaire et le modèle de Blume-Capel avec réseau carré.

## 4.2 Modèle de Blume-Emery-Griffiths à spin-3/2 frustré sur un réseau triangulaire

Nous proposons dans ce deuxième travail le modèle de Blume-Emery-Griffiths, défini au chapitre précédent, à interactions antiferromagnétiques avec le premier plus proche voisin. Nous introduisons le spin-3/2 avec un réseau triangulaire frustré sous l'influence d'un champ externe. Nous faisons référence à une étude de M. Zukovic [1] du même modèle mais à spin-1. Le modèle est donné par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 - D \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i \quad (4.1)$$

avec  $S_i = \pm 3/2, \pm 1/2$ ,  $J_1$  et  $J_2$  sont les paramètres d'interaction bilinéaire et biquadratique.  $D$  est le champ cristallin et  $h$  est le champ externe.

l'énergie par plaquette  $\varepsilon'_p$  se calcule de la façon suivante :

$$\varepsilon'_p = -\frac{J_1}{3}(S_a S_b + S_b S_c + S_c S_a) - \frac{J_2}{3}(S_a^2 S_b^2 + S_b^2 S_c^2 + S_c^2 S_a^2) - \frac{D}{3}(S_a^2 + S_b^2 + S_c^2) - \frac{h}{3}(S_a + S_b + S_c) \quad (4.2)$$

Par un calcul analytique, nous avons calculé les énergies des différentes configurations possibles. Après les avoir comparé par paire nous avons eu les configurations ayant des énergies minimum et nous les avons introduit dans le programme. Le calcul numérique, pour différentes valeurs du paramètre d'interaction  $J_2$  en gardant  $J_1 = -1$ , nous a donné les phases les plus stables. Nous avons représenté les résultats sur des diagrammes de phase.

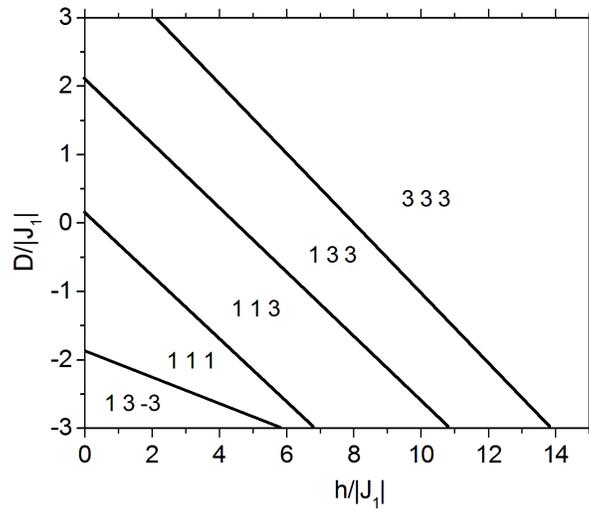


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = -1.25$

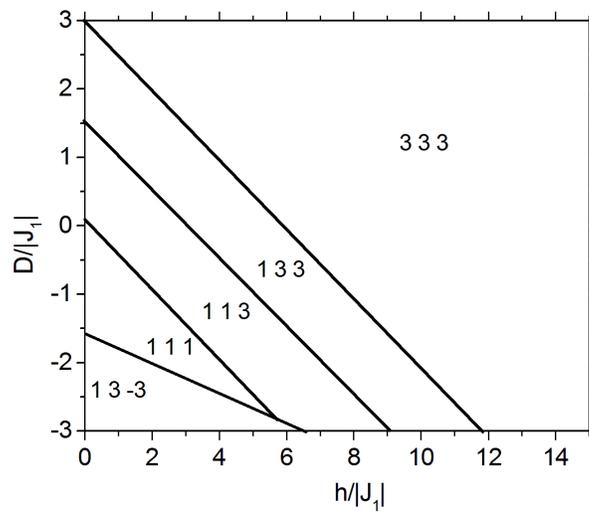


FIGURE 4.2 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = -1$

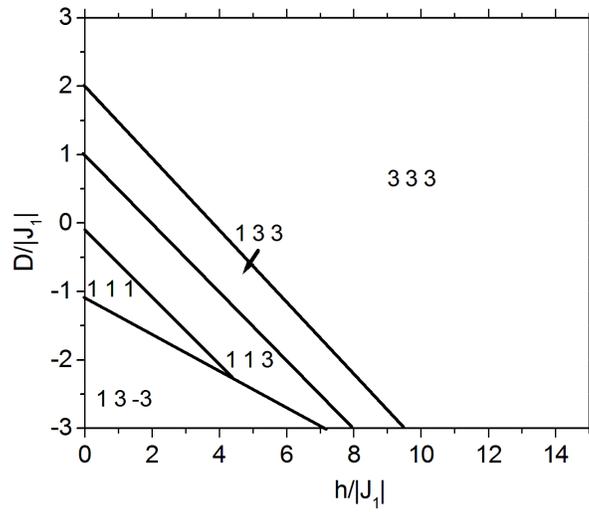


FIGURE 4.3 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = -0.75$

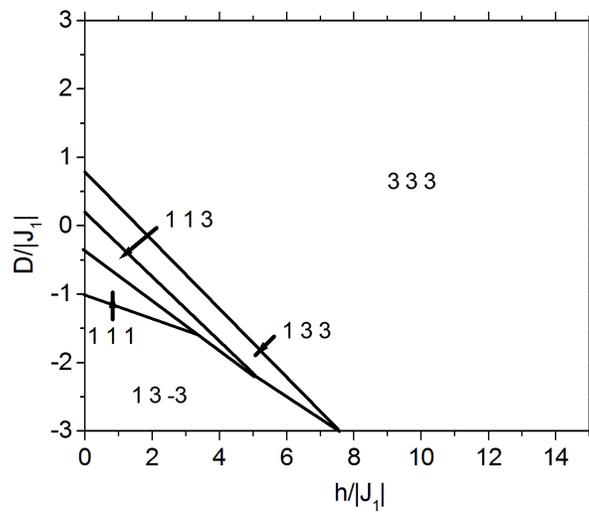


FIGURE 4.4 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = -0.5$

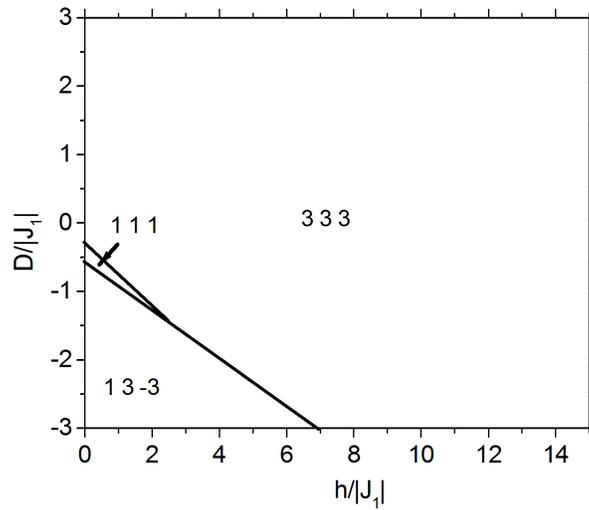


FIGURE 4.5 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = -0.25$

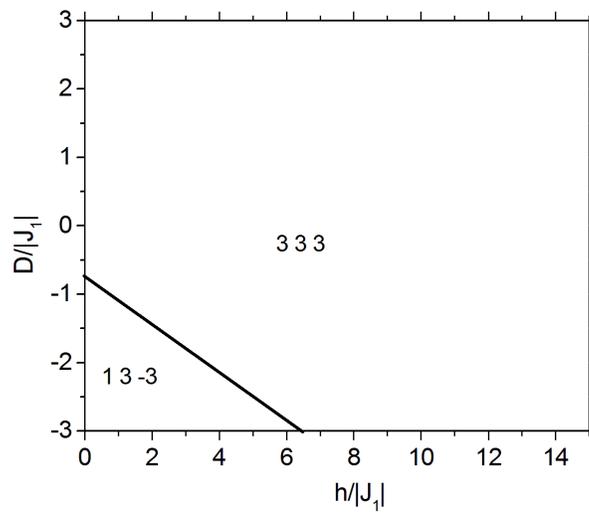


FIGURE 4.6 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = 0$

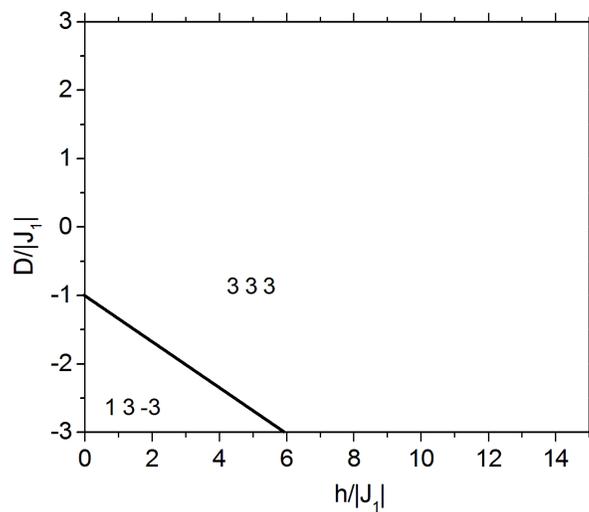


FIGURE 4.7 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = 0.25$

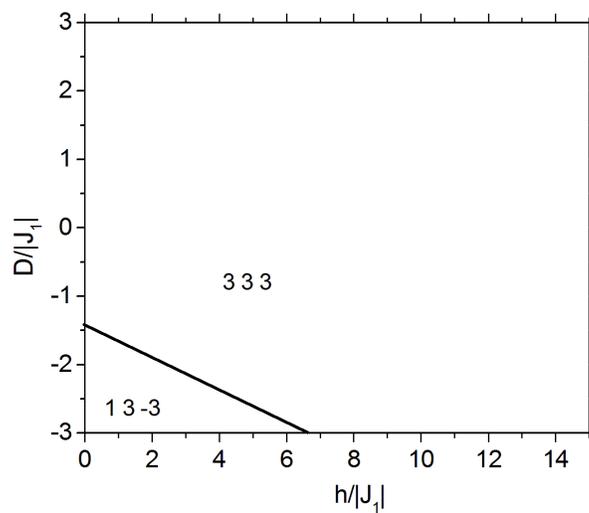


FIGURE 4.8 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Emery-Griffiths pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = 0.5$

## 4.3 Modèle de Blume-Capel à spin-3/2 sur réseau carré

### 4.4 Introduction :

Le modèle d'Ising spin-1 avec une interaction du champ cristallin est souvent appelé le modèle de Blume-Capel (BC). Ce modèle a été introduit par Blume [2] puis indépendamment par Capel [3]. Le modèle a fait l'objet de plusieurs études théoriques depuis son introduction car il jouait un rôle fondamental dans les phénomènes multicritiques associés à divers systèmes physiques. Récemment le modèle a été résolu en utilisant les équations de récursions exactes [4]. Blume et Capel ont proposé un modèle pour étudier les phénomènes tricritiques. Leur modèle a montré des transitions de phase du premier et du second ordre. En fait, le modèle de Blume-Capel est le modèle BEG sans interaction quadrupolaire.

L'hamiltonien du modèle BC est donné par :

$$H = -J \sum_{i,j} S_i S_j + \Delta \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i \quad (4.3)$$

Les spins peuvent prendre les valeurs  $S_i = 0, \pm 1$ . Ce modèle est une généralisation du modèle d'Ising. Si on introduit un terme supplémentaire, c'est à dire un terme avec un couplage quadrupolaire :  $K \sum_{i=1}^N S_i^2 S_j^2$ , on retrouvera le modèle BEG.

Le modèle de BC a été étudié auparavant par différentes méthodes : l'approximation de champ moyen MFA [2], la théorie de champ effectif [5], la simulation de Monte-Carlo MC [6], la méthode de la matrice de transfert TMFSS [7] etc... Toutes ces méthodes et autres ont montré l'existence d'un point tricritique dans le diagramme de phase.

L'étude du comportement critique du modèle spin-1 Blume-Capel avec interaction ferromagnétique et antiferromagnétique sous l'action d'un champ magnétique externe a conduit à une universalité d'Ising et qu'un comportement non universel apparaîtrait quand on ajoutait des interactions à longue portée.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'effet de l'interaction avec le second voisin sur ce modèle avec un ordre de spin supérieur, à savoir le modèle de spin-3/2 Blume-Capel à interaction antiferromagnétique avec le second voisin sous l'influence d'un champ magnétique externe.

Nous avons considéré l'hamiltonien suivant :

$$H' = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle'} S_i S_j + D \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i \quad (4.4)$$

Notre spin peut prendre les valeurs suivantes  $S_i = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ .  $J_1$  et  $J_2$  sont deux constantes de couplage,  $D$  est le champ cristallin et  $h$  est le champ magnétique externe. Les deux premiers termes décrivent le couplage antiferromagnétique ( $J_1 < 0$  et  $J_2 < 0$ ) entre spins se trouvant aux sites  $i$  et  $j$  successivement. La première somme  $\sum_{\langle i,j \rangle}$  porte sur les premiers plus proches voisins, alors que la deuxième somme  $\sum_{\langle i,j \rangle'}$  porte sur les second voisins.

## 4.5 Diagrammes de phase de l'état fondamental :

Pour calculer les états fondamentaux, nous avons décomposé le système en quatre sous réseaux a,b,c et d. Par la suite, nous avons calculé l'énergie par plaquette  $\varepsilon_p$  :

$$\varepsilon_p = -\frac{J_1}{4} (S_a S_b + S_b S_c + S_c S_d + S_d S_a) - \frac{J_2}{2} (S_a S_c + S_b S_d) + \frac{D}{4} (S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 + S_d^2) - \frac{h}{4} (S_a + S_b + S_c + S_d) \quad (4.5)$$

Le travail analytique consiste à calculer les énergies de toutes les configurations possibles et à les comparer, par la suite, par paire pour aboutir aux énergies des états plus stables avec leurs dégénérescences.

Nous avons introduit les équations des énergies des différentes configurations dans un programme donnant les états fondamentaux. Le calcul numérique nous a donné les mêmes états stables ce qui a justifié les résultats déjà trouvés analytiquement. On s'est référé à un travail fait auparavant pour choisir les valeurs des différents paramètres de

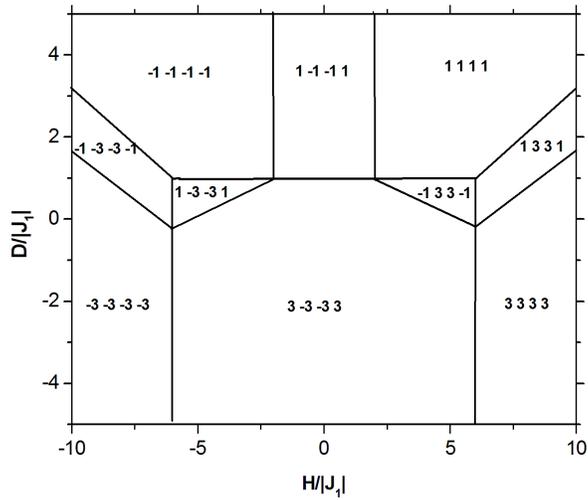


FIGURE 4.9 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = 0$ .

notre étude. Ce travail revenait à M. Bادهdah et al.[9]. Ils ont calculé les différents diagrammes de phase des états fondamentaux pour le modèle de Blume-Capel à spin-1 à interactions antiferromagnétiques avec le second voisin.

Nos résultats, trouvés numériquement, ont été regroupés pour tracer les différents diagrammes qui donnent les états fondamentaux. La figure 4-9 nous donne les configurations des états thermodynamiquement stables correspondant aux phases possédant des énergies minimales pour le modèle de Blume-Capel pour  $|J_1| = 1$  et  $J_2 = 0$ .

Nous avons représenté dans la figure 4-10 les états fondamentaux pour le modèle de Blume-Capel pour les valeurs de  $|J_2| = 0.25$ .

Les figures 4-11 et 4-12 représentent les diagrammes de phase des états plus stables du modèle de Blume-Capel pour  $|J_2| = 0.5$  et  $|J_2| = 1$  respectivement.

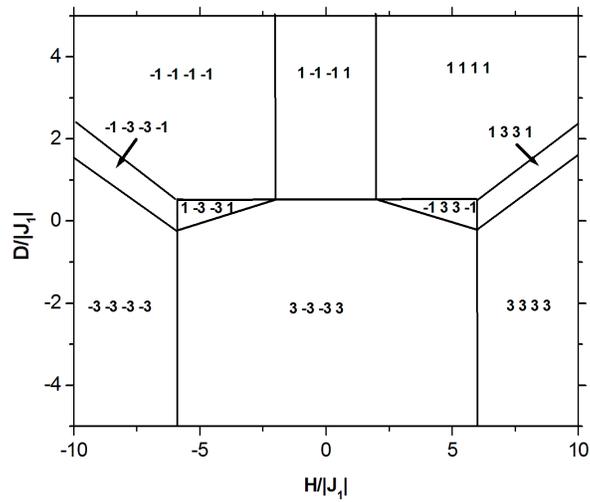


FIGURE 4.10 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour  $|J_1| = 1$  et  $|J_2| = 0.25$ .

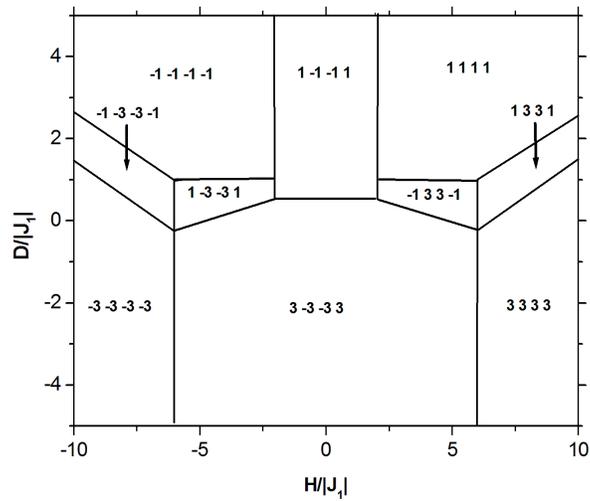


FIGURE 4.11 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour  $|J_1| = 1$  et  $|J_2| = 0.5$ .

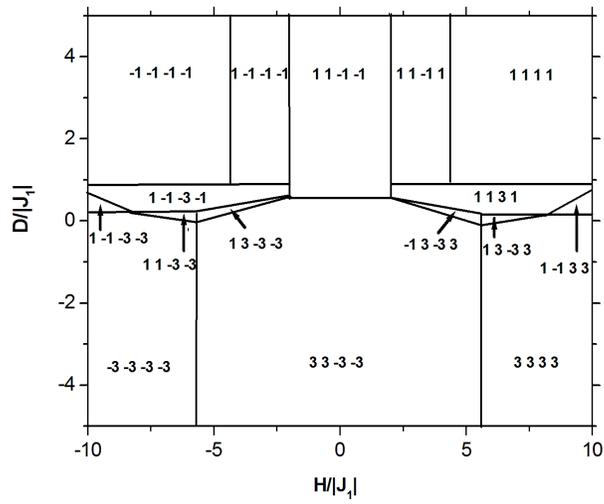


FIGURE 4.12 – Diagramme de phase des états fondamentaux du modèle de Blume-Capel pour  $|J_1| = 1$  et  $|J_2| = 1$ .

# Bibliographie

- [1] M. Zukovic, Phys. Lett. A 376, 3649-3653 (2012)
- [2] M. Blume, Phys. Rev. 141, 517 (1966); H.W. Capel, Physica 32, 966 (1966).
- [3] H. W. Capel, Physica (Utrecht) 32, 966 (1966); 33, 295 (1967).
- [4] C. Ekiz, Phys. Lett. A 324, 114 (2004)
- [5] A.F. Siqueira, I.P. Fittipaldi, Physica A 138, 592 (1986); T.J. Kaneyoshi, Phys. C 19, L557 (1986); T.Kaneyoshi, Physica A 182, 436 (1992).
- [6] B.L. Arora, D.P. Landau, Proc. AIP 5, 352 (1972).
- [7] P.D. Beale, Phys. Rev. B 33, 1717 (1986).
- [8] M. Blume, Phys. Rev. 141, 517 (1966); H.W. Capel, Physica 32, 966 (1966).
- [9] M. Badehdah, S. Bekhechi, A. Benyoussef et M. Touzani, Eur. Phys. J. B 4, 431-440 (1998)

# Chapitre 5

## Conclusion générale

DANS cette présente thèse de doctorat et dans le but de découvrir le comportement magnétique des matériaux en fonction de différents paramètres extérieurs, nous avons proposé quelques modèles de spin sur réseaux pour l'étude. Pour ce fait, nous avons donné en détails, dans le premier chapitre, l'origine du magnétisme dans les différents matériaux et leur comportement en fonction du changement des paramètres. Dans le second chapitre, nous avons mis l'accent sur un phénomène extraordinaire qui se manifeste au niveau des matériaux qui est la transition de phase. Cette dernière n'est qu'un changement d'état subi à cause des modifications au niveau des paramètres. Nous avons cité les différentes classifications des transitions de phase notamment la théorie d'Ehrenfest et celle de Landau. Nous avons donné un peu d'intérêt à la deuxième classification avec plus de détails. Nous avons présenté aussi les phénomènes tricritiques qui mènent au calcul des différents exposants critiques. Nous avons expliqué aussi la notion des classes d'universalité auxquelles appartiennent les différents systèmes étudiés.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté notre travail de fond. Nous avons défini le modèle à étudier à savoir le modèle de Blume-Emery-Griffiths. nous avons donné un aperçu sur les méthodes qu'on a utilisé à citer la méthode de Monte-Carlo et la méthode (finite size scaling) TMFSS basée sur la matrice de transfert. Ces méthodes ont montré leurs preuves dans plusieurs études antérieures.

Le diagramme de phase obtenu, riche avec ses caractéristiques, exhibe une ligne de

transition de second ordre. Nous avons justifié la présence des différentes phases par étude numérique de l'évolution thermique de l'aimantation du système, du moment quadrupolaire et du moment octupolaire. Les résultats sont en accord avec ceux des états fondamentaux. En utilisant la méthode de la matrice de transfert, nous avons étudié le comportement critique du système. Nous avons calculé l'exposant critique  $\nu$  pour quelques valeurs des constantes d'interaction. Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude des états fondamentaux de deux modèles importants. Le premier est le modèle de Blume-Emery-Griffiths à spin-1. Les interactions sont antiferromagnétiques avec le premier plus proche voisin. Nous avons considéré un système triangulaire avec sa particularité de frustration. Nous avons fait une étude analytique qui nous a donné les énergies des différentes configurations. Une étude numérique nous a montré les phases les plus stables qu'on a représenté sur un diagramme de phase. Le deuxième modèle était le modèle de Blume-Capel à spin-3/2 sur un réseau carré. Nous avons suivi les mêmes étapes d'étude.

Comme perspective, il serait intéressant de compléter les deux derniers travaux par des études numériques. Nous prévoyons utiliser les deux méthodes exactes à savoir la méthode de Monte-Carlo et celle de la matrice de transfert. Nous essayerons de calculer les différents exposants critiques et de déterminer leur classe d'universalité.