



Frédéric Elie on  
ResearchGate

## Magnétisme et transitions en physique

Frédéric Elie

8 mai 2004

CopyrightFrance.com

*La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.*

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »  
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : A partir d'une expérience très simple de transition du fer de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, voici une petite introduction à la notion difficile de transition des états physiques de la matière, notamment suivant le modèle avec paramètre d'ordre de Landau...

### SOMMAIRE

- 1 - Description de l'expérience
- 2 - Quelques propriétés de la matière dans le champ magnétique
  - 2-1 – Magnétisme
  - 2-2 - Comment des charges électriques en mouvement génèrent un champ magnétique, ou loi de Biot et Savart
  - 2-3 - Moment magnétique et champ magnétique engendré par lui
  - 2-4 - Densité de flux magnétique ou induction magnétique
  - 2-5 - La force produite par un champ magnétique sur des charges en mouvement, ou force de Lorentz
  - 2-6 - La matière dans le champ magnétique : aimantation, ferromagnétisme, paramagnétisme, diamagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme
  - 2-7 - Transition ferromagnétique-paramagnétique
- 3 - Les transitions entre états physiques : point de vue thermodynamique
  - 3-1 - Approche thermodynamique
  - 3-2 - Transitions sans paramètre d'ordre
  - 3-3 - Transitions avec paramètre d'ordre (théorie de Landau)
  - 3-4 - Insuffisance de la théorie de Landau
- Annexes
  - A1 - Théorie quantique du paramagnétisme
  - A2 - Théorie du ferromagnétisme
- Bibliographie

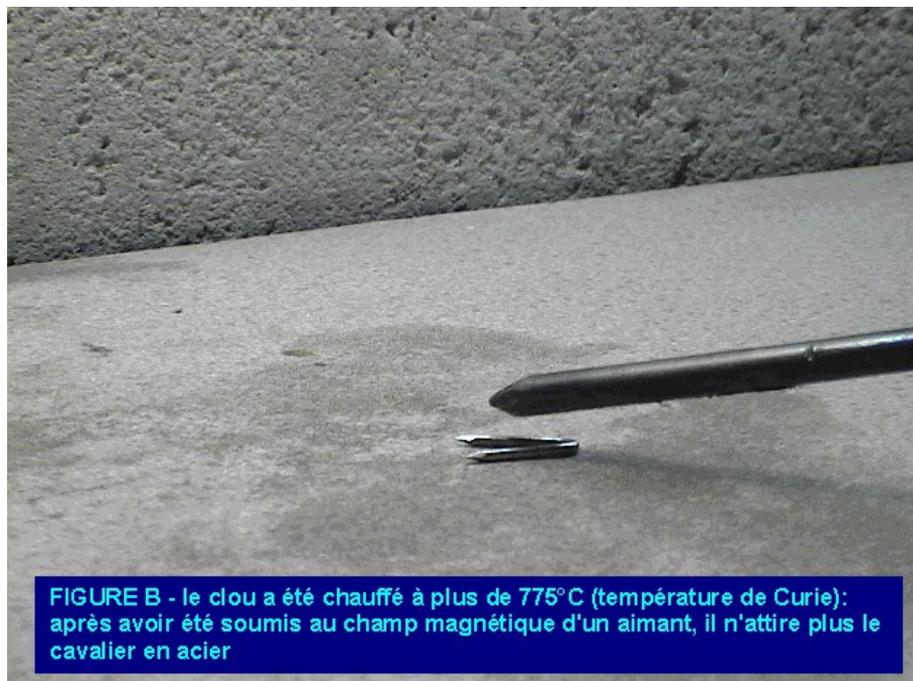
### 1 - Description de l'expérience

Tout le monde sait que lorsque l'on place des pièces en fer ou contenant du fer dans un champ magnétique, créé par exemple par un aimant, elles sont attirées par ce dernier. Tout le monde a pu également constater que, même en l'absence de champ magnétique, ces pièces ont à leur tour la propriété d'attirer d'autres pièces en fer, du moins pendant un certain temps. Elles conservent l'aimantation qui a été créée par le champ magnétique initial. De telles substances,

comme le fer, sont dites ferromagnétiques. Ainsi dans la première partie de l'expérience proposée ici, on présente un gros clou en acier devant un aimant, il est attiré par lui, et ensuite on présente ce gros clou à une petite pièce, comme un cavalier en acier: celui-ci est attiré à son tour par le clou (voir figure A).



Ce qui est peut-être moins évident pour tout le monde, c'est que le ferromagnétisme dépend de la température du matériau. A partir d'une certaine température, appelée température de **Curie**, le ferromagnétisme disparaît pour laisser place au paramagnétisme. Dit simplement, un matériau paramagnétique acquiert une aimantation aussi longtemps qu'il est soumis à un champ magnétique: dès que celui-ci n'existe plus, il perd cette aimantation. Pour les corps paramagnétiques, l'aimantation a le même sens que celle de l'état ferromagnétique; il existe un troisième état, le diamagnétisme, qui est comme le paramagnétisme mais avec une aimantation inverse. J'en dirai un peu plus ultérieurement... La température de Curie du fer est de  $775^{\circ}\text{C}$ : c'est la température de transition ferromagnétique  $\rightarrow$  paramagnétique. La deuxième partie de la manip consiste alors à chauffer le clou avec une flamme, ensuite le placer dans le champ magnétique d'un aimant, et enfin essayer d'attirer une pièce en fer (cavalier) avec le clou: on constate alors que le clou n'attire plus, ou attire très difficilement le cavalier (figure B). Il est devenu paramagnétique.



## 2 - Quelques propriétés de la matière dans le champ magnétique

La transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique est une transition physique au même titre que celles, plus familières, des changements de phase: solide  $\rightarrow$  liquide (fusion), liquide  $\rightarrow$  solide (solidification ou cristallisation), liquide  $\rightarrow$  gaz (vaporisation), gaz  $\rightarrow$  liquide (condensation), solide  $\rightarrow$  gaz (sublimation)... On trouve aussi des transitions, au sein des états solides d'un même matériau, entre ses différentes formes cristallisées (polymorphisme) comme par exemple pour le carbone la forme graphite et la forme diamant, etc. Toutes ces transitions, malgré leur grande variabilité, ont en commun qu'elles mettent en jeu la minimisation d'une grandeur thermodynamique appelée énergie libre, le changement dans la structure ordonnée de la matière, et des discontinuités sur certains paramètres caractéristiques. Cette manière de décrire les transitions sera présentée succinctement plus loin, mais auparavant il convient d'expliquer les différents types de comportements de la matière en présence de champ magnétique.

### 2-1 - Magnétisme

Le magnétisme est toujours associé au mouvement de charges électriques, qu'il soit à l'échelle macroscopique (comme le champ magnétique créé par un courant électrique) ou bien à l'échelle microscopique ou atomique (champs magnétiques résultant des mouvements d'électrons dans les réseaux cristallins, ou dans les atomes suite par exemple à l'interaction spin-orbite. Bien entendu il faut prendre en compte le comportement collectif, donc statistique, de l'ensemble des charges en mouvement dans la matière pour déterminer ses différents types de propriétés magnétiques: on utilise donc les outils de la thermodynamique statistique et des statistiques quantiques. Tout matériau source d'un champ magnétique, quelle qu'en soit l'origine, sera appelé un aimant. Il peut s'agir d'un aimant permanent ou bien d'un aimant temporaire (par exemple un électroaimant ou une bobine conductrice parcourue par un courant électrique sont des aimants temporaires: ils produisent un champ magnétique aussi longtemps que le courant passe). Les aimants permanents, eux, n'ont pas besoin d'une intervention externe supplémentaire pour générer un champ magnétique: celui-ci résulte de la configuration permanente en moyenne des mouvements électroniques dans leurs structures cristallines et atomiques. Exemple de minerai magnétique permanent: la magnétite, ou oxyde de fer naturel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  connu depuis l'antiquité (Lucrèce).

Tout aimant est un dipôle magnétique, ce qui signifie que, contrairement au champ électrique, il n'existe pas de charge magnétique qui soit source de champ. On n'a jamais observé dans la

nature, y compris dans les confins de l'univers, de monopôle magnétique. cependant, comme le souligne l'astrophysicien Hubert Reeves (v. référence), la théorie de Grande Unification des interactions fondamentales de la physique, pour expliquer l'évolution de l'univers lors du Big Bang, laisse supposer que des monopôles magnétiques auraient dû exister avant la phase inflationnaire: de masse théorique énorme ( $10^{24}$  GeV), ils posent un problème encore ouvert en cosmologie quantique, mais ceci est une autre histoire !...

La nature dipolaire du champ magnétique implique que les lignes de champ sortant d'un côté de l'aimant (conventionnellement le pôle nord) se referment sur l'autre pôle (le pôle sud). Comme un matériau ne peut jamais devenir un monopôle magnétique, s'il est coupé en deux, à la partie qui contenait la face nord une nouvelle face sud apparaît, de même à la partie qui contenait la face sud une nouvelle face nord apparaît. Pour la même raison, deux pôles de même nom se repoussent et deux pôles de noms contraires s'attirent.

On a vu qu'un champ magnétique a toujours comme source une charge en mouvement: quantitativement le lien est exprimé par la loi de Biot-Savart. Réciproquement, l'effet dynamique du champ magnétique, la force qu'il engendre, ne s'exerce que sur des charges en mouvement: quantitativement, cette force est donnée par la loi de Lorentz. Même si, à notre échelle macroscopique, on ne voit pas ces déplacements de charges, leurs effets macroscopiques sont réunis dans une grandeur appelée moment magnétique auquel on peut relier le champ magnétique engendré. De plus, parce qu'un champ magnétique extérieur, par un de ses pôles, attire dans le matériau les pôles opposés des mini-aimants que constituent ses atomes, et tend donc à faire du matériau un dipôle magnétique organisé, le matériau acquiert un champ magnétique induit relié directement au champ magnétique extérieur, lien donné quantitativement par les lois de l'aimantation

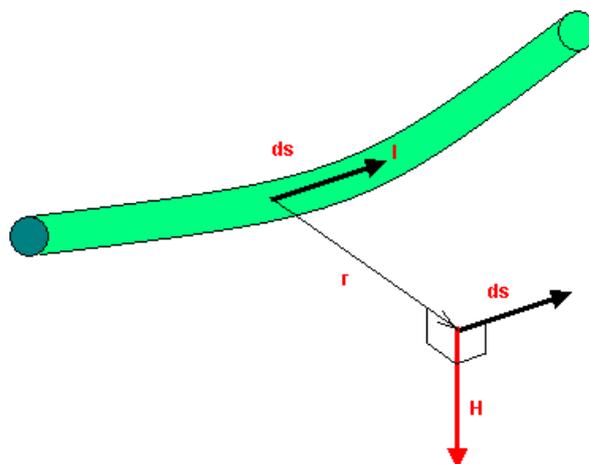
Voyons alors, rapidement, ces aspects quantitatifs afin de pouvoir mieux comprendre les transitions entre les différents états magnétiques de la matière...

## **2-2 - Comment des charges électriques en mouvement génèrent un champ magnétique, ou loi de Biot et Savart**

Soit  $I$  l'intensité du courant électrique, c'est-à-dire le nombre de charges électriques par unité de temps et de surface traversée, parcourant une portion élémentaire  $ds$  (1). Le champ magnétique  $\mathbf{H}$  créé en un point de rayon vecteur  $\mathbf{r}$  par la totalité du circuit est (loi de Biot-Savart):

$$\mathbf{H} = \int I \, d\mathbf{s} \wedge \mathbf{r} / 4\pi r^3 \quad (1)$$

Si l'intensité du courant électrique est en ampères (A), l'unité du champ magnétique est en A/m. Ancienne unité de  $H$ : l'oersted (Oe),  $1 \text{ Oe} = 79,4 \text{ A/m}$ .



1 Les variables écrites en **gras** sont des grandeurs vectorielles

### 2-3 - Moment magnétique et champ magnétique engendré par lui

Une portion de l'espace de volume  $V$  dont la densité de courant électrique est  $\mathbf{J}$  possède un moment magnétique donné par:

$$\mathbf{m} = 1/2 \int \mathbf{r} \wedge \mathbf{J}(\mathbf{r}) dV \quad (2)$$

où le vecteur densité de courant est égal au produit de la densité des charges par leur vitesse:  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ , par conséquent l'intensité du courant électrique est le flux du vecteur densité de courant à travers la surface  $S$  qu'elle traverse:  $I = \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS$  ( $\mathbf{n}$  étant le vecteur normal en tous points de la surface)

En conséquence de la loi de Biot-Savart (1) on montre facilement qu'au premier ordre le champ magnétique créé en un point de rayon vecteur  $\underline{r}$  est:

$$\mathbf{H} = 1/4\pi [ 3(\mathbf{m} \cdot \underline{r})\underline{r} / r^5 - \mathbf{m} / r^3 ] \quad (3)$$

### 2-4 - Densité de flux magnétique ou induction magnétique

Les effets dynamiques que peut avoir sur un corps le champ magnétique s'obtiennent non pas à travers le champ magnétique  $\mathbf{H}$  directement, mais via son induction magnétique  $\mathbf{B}$ . Concrètement, l'existence d'un champ magnétique n'est manifestée que par la force qu'il exerce sur un corps pourvu de charges en mouvement, et dans l'expression de la force c'est l'induction magnétique qui intervient. Tout se passe comme si en présence d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$  qui, considéré seul, n'a pas de signification métrologique, l'espace acquérait la faculté de véhiculer son effet sur les charges qui y sont présentes, la grandeur apte à l'interaction qui en résulte étant l'induction magnétique. Cette "faculté" est caractérisée par la **perméabilité magnétique**, dans le vide elle vaut  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/A/m. Son rapport avec les propriétés de transport des signaux dans le vide (la vitesse de la lumière  $c$ ) et la polarisabilité du vide (**permittivité du vide**  $\epsilon_0$ ) manifeste bien ce rôle de propagation des effets d'un champ magnétique, puisque l'on a:

$$\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$$

conformément à la théorie de la relativité. Dans le vide la relation entre le champ magnétique et l'induction magnétique est:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (4)$$

Unité de  $B$ : le Tesla,  $1T = \text{Vs}/\text{m}^2$ . Dans un milieu matériel isotrope l'induction magnétique est proportionnelle au champ, comme dans le vide, mais la perméabilité est différente de celle du vide. On définit la perméabilité relative comme le rapport entre celle du milieu et celle du vide:

$$\mu_r = \mu / \mu_0$$

et l'on a:

$$\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (5)$$

### 2-5 - La force produite par un champ magnétique sur des charges en mouvement, ou force de Lorentz

On a vu que le champ magnétique n'exerce une force que sur des charges  $q$  en mouvement, animées d'une vitesse  $\mathbf{v}$ . Cette **force de Lorentz** est obtenue par la théorie de la relativité

(électrodynamique relativiste) :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \quad (6)$$

Le mouvement des charges, de densité de courant  $\mathbf{J}$ , se traduit comme on l'a vu par l'existence d'un moment magnétique donné par (2). L'application de la loi de Lorentz (6) ramène alors au fait que le champ magnétique interagit avec un corps de moment magnétique  $\mathbf{m}$  en créant un couple mécanique de moment :

$$\mathbf{C} = \mathbf{m} \wedge \mathbf{B} \quad (7)$$

et la force:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (8)$$

## **2-6 - La matière dans le champ magnétique : aimantation, ferromagnétisme, paramagnétisme, diamagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme**

Lorsqu'un matériau est placé dans un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}$ , celui-ci, comme on l'a vu, tend à organiser ses mini-circuits magnétiques de façon à ce qu'ils s'orientent dans une direction privilégiée qui est généralement colinéaire à celle du champ extérieur. Ceci a pour effet de faire apparaître à l'intérieur du matériau un autre champ magnétique: c'est le phénomène d'aimantation. Ce champ d'aimantation est caractérisé par le vecteur aimantation  $\mathbf{M}$ , lequel est directement proportionnel au champ magnétique extérieur:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (9)$$

où la **susceptibilité magnétique** est:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (10)$$

En définitive, à l'intérieur du matériau existe un champ magnétique total, le champ induit, qui est la superposition du champ initial et du champ d'aimantation:

$$\mathbf{B}_i = \mathbf{B} + \mu_0 \mathbf{M} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (11)$$

ainsi le champ magnétique induit dans le matériau par le champ extérieur est son induction magnétique. Si de plus le matériau est un aimant permanent d'aimantation  $\mathbf{M}_p$ , le champ induit est:

$$\mathbf{B}_i = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M} + \mathbf{M}_p) \quad (12)$$

Suivant le signe de la susceptibilité magnétique et la valeur de l'aimantation permanente on distingue différents milieux magnétiques:

- milieux diamagnétiques:  $\mu_r < 1$  donc  $\chi_m < 0$  (typiquement  $-10^{-4} < \chi_m < -10^{-9}$ ). L'aimantation  $\mathbf{M}$  et le champ extérieur sont de sens inverses à l'intérieur du matériau. Le diamagnétisme existe pour tous matériaux s'il n'est pas masqué par d'autres propriétés. Le diamagnétisme a pour origine l'apparition de courants circulaires dans les atomes induits par le champ extérieur, et qui s'opposent à celui-ci. Le champ magnétique induit résultant est donc réduit: ses lignes de champ sont moins denses à l'intérieur du matériau qu'à l'extérieur. Exemples: bismuth Bi, eau H<sub>2</sub>O, azote N<sub>2</sub>, cuivre Cu, or Au, argent Ag, hydrogène H<sub>2</sub>...
- milieux paramagnétiques:  $\mu_r > 1$  donc  $\chi_m > 0$  (typiquement  $10^{-6} < \chi_m < 10^{-4}$ ). Les vecteurs aimantation et champ magnétique extérieur sont de même sens. Le champ induit est plus intense à l'intérieur du matériau: ses lignes de champ sont plus denses qu'à l'extérieur. Lorsque les niveaux électroniques des atomes du matériau sont incomplètement remplis (au sens quantique du terme) ou lorsqu'il y a un nombre impair

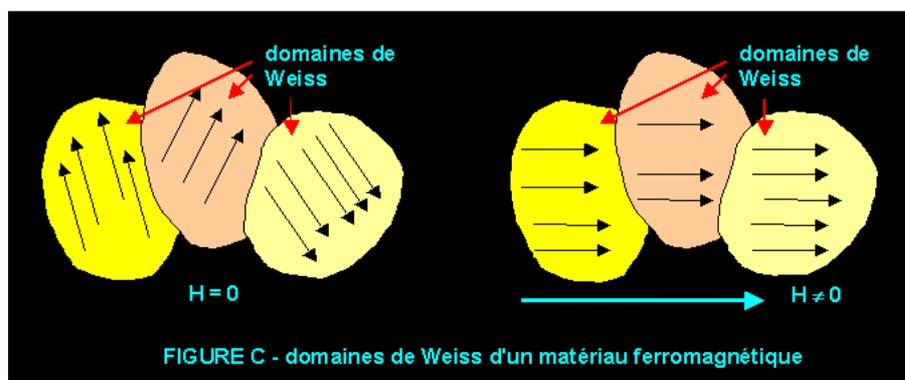
d'électrons dans les atomes ou les réseaux cristallins, la contribution de l'ensemble des moments magnétiques des électrons (spin et moments orbitaux) n'est pas nulle en moyenne: on dit que les moments magnétiques des électrons ne sont pas compensés. Distribués de manière aléatoire au début, ils s'orientent dans le même sens du champ magnétique dès qu'il est appliqué. Exemples: aluminium Al, oxygène O<sub>2</sub>, tungstène W, platine Pt, étain Sn... Pour de faibles champs extérieurs et/ou des températures élevées, la susceptibilité magnétique suit la loi de Pierre Curie:

$$\chi_m = C/T$$

où la constante C dépend du matériau. Voir annexe pour plus de détails sur le modèle quantique du paramagnétisme.

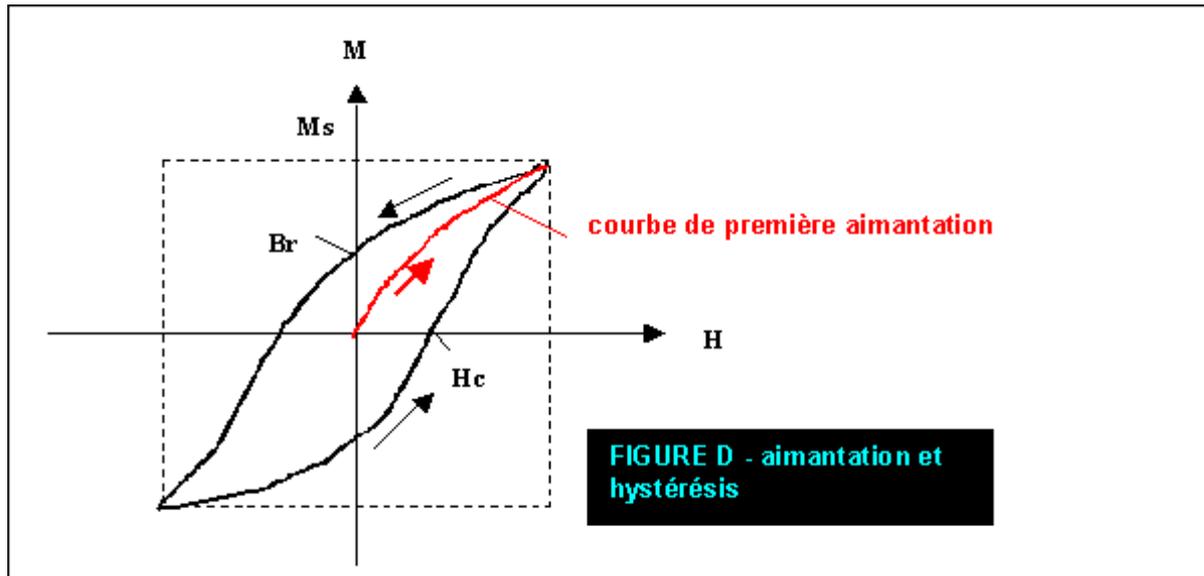
- milieux ferromagnétiques:  $\mu_r \gg 1$  donc  $\chi_m \gg 0$ . Les vecteurs aimantation et champ extérieur sont de même sens, la densité des lignes de champ du champ induit est plus grande à l'intérieur du matériau qu'à l'extérieur. Contrairement au paramagnétisme cependant, la susceptibilité magnétique dépend du champ extérieur appliqué, par conséquent la courbe de magnétisation des matériaux  $\mathbf{B}_i = f(\mathbf{H})$  ou  $\mathbf{M} = f(\mathbf{H})$  n'est pas linéaire: un cycle d'hystérésis apparaît, autrement dit les substances ferromagnétiques conservent une aimantation rémanente après leur première aimantation (c'est bien ce qui a été constaté lors de la première manip du début avec le gros clou). Ces matériaux peuvent devenir des aimants permanents, pourvus d'une aimantation additionnelle  $\mathbf{M}_p$ . Avant aimantation, la distribution des orientations des moments magnétiques n'est pas aléatoire, contrairement aux matériaux paramagnétiques: le matériau est constitué de plusieurs domaines à l'intérieur desquels les moments magnétiques sont orientés de la même façon, appelés domaines de Weiss, séparés par les parois de Bloch, surfaces de magnétisation nulle. Au départ, la moyenne des moments magnétiques de l'ensemble des domaines de Weiss est nulle: le matériau n'a pas de propriété magnétique macroscopique. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique externe tous les moments magnétiques des **domaines de Weiss** différents s'alignent de la même manière sur lui (voir figure C). Lorsqu'il est retiré, cet alignement collectif demeure et, avec lui, le moment magnétique du matériau: ceci explique que, après une première aimantation et en l'absence de champ externe, le matériau soit devenu magnétique. Dimensions des domaines de Weiss: 10000 à 1 million d'atomes par domaine. La théorie du champ moléculaire de P. Weiss (1907) décrit assez bien le ferromagnétisme (voir annexe) et montre que la susceptibilité magnétique, pour des températures supérieures à la température de Curie T<sub>c</sub>, suit la loi de Curie-Weiss:

$$\chi_m = C/(T - T_c)$$



Les courbes d'aimantation des matériaux ferromagnétiques  $M = f(H)$  ont les allures

suivantes (voir figure D):



Sur la figure D: la courbe de première aimantation représente l'aimantation du matériau ferromagnétique sans aimantation préalable, les moments magnétiques des différents domaines de Weiss ont alors une orientation aléatoire. L'aimantation maximale  $M_s$  est atteinte lorsque tous les domaines de Weiss ont même orientation: c'est la saturation. Lorsque le champ magnétique extérieur est annulé il subsiste une **aimantation rémanente**  $M = B_r = \mu_0 M_p$ . L'aimantation du matériau s'annule lorsqu'on le soumet à un champ magnétique inverse à son aimantation et égale au champ coercitif  $H_c$ . Comme l'énergie magnétique emmagasinée dans le matériau est égale à

$$1/2 \int M dH$$

l'aire de la courbe d'aimantation représente cette énergie. Par conséquent, si le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont faibles ( $M_p$  faible), l'énergie nécessaire pour désaimanter le matériau est faible: le matériau est appelé aimant "doux". Si à l'inverse les champs coercitif et rémanent sont importants, cette énergie est elle aussi importante: le matériau est un aimant "dur". La désaimantation s'accompagne d'une restitution sous forme de chaleur de l'énergie magnétique emmagasinée. Exemples de matériaux ferromagnétiques: cobalt Co, fer Fe, nickel Ni, gadolinium Gd...

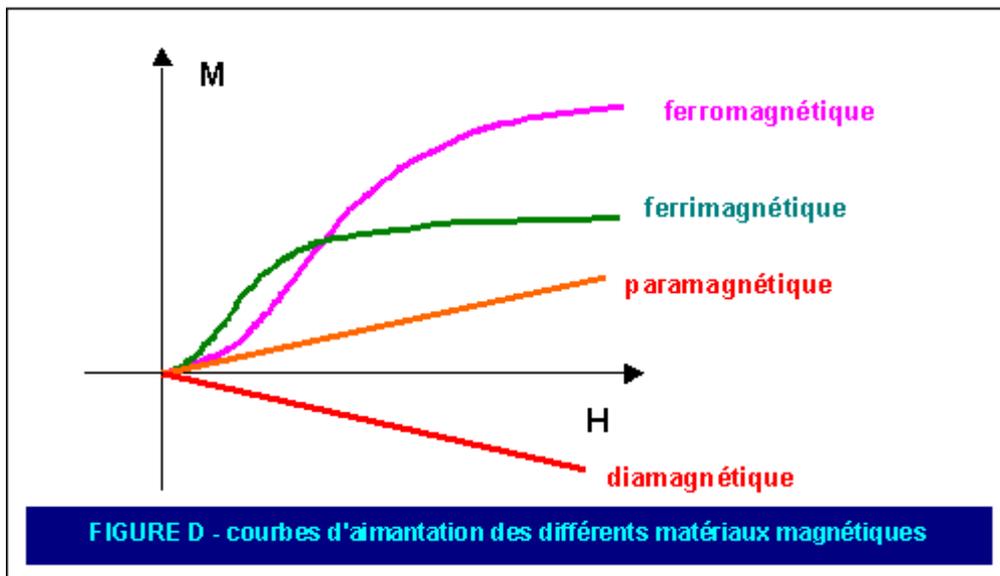
- **matériaux antiferromagnétiques:** dans leur structure cristalline il existe deux réseaux de moments magnétiques opposés et d'amplitudes identiques. La résultante de ces moments à l'échelle du matériau est donc nulle: les moments se compensent. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la **température de Néel**  $T_N$ , sa dépendance avec la température suit la loi de **Néel**:

$$\chi_m = C/(T + T_N) > 1$$

- **matériaux ferrimagnétiques:** comme pour les anti ferromagnétiques ils ont des réseaux de moments magnétiques opposés, mais cette fois d'amplitudes différentes. Le moment magnétique résultant n'est donc pas nul. Ils se comportent comme des matériaux ferromagnétiques mais avec des champs coercitifs très élevés et des valeurs de saturation de l'aimantation faibles. Exemples: oxyde de fer  $Fe_2O_3$ , ferrites...

Le comportement de ces différents types de matériaux magnétiques peut être rassemblé sur

les courbes de la figure suivante:



### 2-7 - Transition ferromagnétique-paramagnétique

Pour un matériau ferromagnétique, tant que la température reste inférieure à la température de Curie, l'agitation thermique des électrons n'est pas suffisante pour modifier la distribution des moments magnétiques dans les domaines de Weiss ; au-delà, elle parvient à provoquer une répartition aléatoire de ces moments et la résultante est statistiquement nulle. Lorsque la température diminue lentement les mini-aimants atomiques s'alignent de nouveau mais plus dans des domaines de Weiss. Si par contre le refroidissement est brutal, l'alignement des mini-aimants s'effectue en même temps dans plusieurs régions différentes du matériau et des domaines de Weiss se constituent.

Pour le cas d'un matériau ferromagnétique chauffé au-delà de  $T_c$  puis lentement refroidi, sous l'action d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'alignent pour lui devenir parallèles, mais comme il n'y a plus d'aimantation rémanente par suite de la désorganisation introduite par l'agitation thermique, le vecteur aimantation du matériau est directement proportionnel au champ magnétique, autrement dit le matériau est devenu paramagnétique.

A la température de Curie, la susceptibilité magnétique change de comportement vis-à-vis de la température de manière discontinue: elle devient théoriquement infinie (très grande mais finie en réalité), donc on obtient une aimantation élevée sous l'action d'un champ magnétique externe faible; on dit qu'à la température de Curie, la susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est infinie en champ nul. On va voir que cette situation est générale dans le cas de transition entre états thermodynamiques avec paramètres d'ordre...

## 3 - Les transitions entre états physiques : point de vue thermodynamique

### 3-1 - Approche thermodynamique

Dans le point de vue thermodynamique classique, les états de systèmes et leurs transformations sont considérés en terme de bilan de grandeurs macroscopiquement mesurables, de critères de conservation de certaines d'entre elles (l'énergie et ses fonctions dérivées...), de rapport entre les grandeurs extensives et les grandeurs intensives, de critère d'évolution portant sur l'augmentation d'une fonction d'état particulière appelée entropie, etc... tout ceci en dehors de leurs interprétations en tant que structures et comportements microscopiques sous-jacents. Ce point de vue, dit de l'énergéticien ou phénoménologique, est opposé (ou trouve son complémentaire) au point de vue dit "matérialiste" pour lequel tout

phénomène macroscopique doit pouvoir être réductible à des phénomènes développés à des échelles élémentaires ou microscopiques, interprétant les phénomènes observables à l'échelle macroscopique comme des effets de moyenne des phénomènes microscopiques. La thermodynamique qui utilise le point de vue matérialiste correspond à la thermodynamique (ou mécanique) statistique. Son fondateur est Ludwig Boltzmann qui fut dramatiquement combattu par les adversaires de l'atomisme à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Heureusement ses idées et travaux furent prolongés et améliorés par notamment l'américain Gibbs, puis par bien d'autres, et ont conduit à des succès incontestables dans tous les domaines de la physique. Non pas qu'il faille alors considérer que la thermodynamique classique (ou phénoménologique) soit devenue obsolète, inefficace ou ringarde ! Non seulement elle a permis de très grandes réalisations dans le domaine des machines ou des fluides, la chimie, etc. mais encore les formalismes qu'elle a développés initialement dans le monde macroscopique et destinés à faire l'économie des détails d'une réalité physique sous-jacente, s'appliquent aussi dans le monde microscopique pourvu que l'on y entre, à ce niveau, les "bonnes" grandeurs. C'est ainsi que, par exemple, on peut encore utiliser l'enthalpie libre dans le monde des nanostructures alors que cette fonction d'état a vu son origine dans l'énergétique. Cette situation peut être comparée à la mécanique: les formalismes de la mécanique classique, initialement destinés à décrire l'interaction des corps en terme de forces, de vitesse, d'accélération et de positions, ont conduit, dans leur recherche d'une abstraction (au sens de "globaliser") des causes ultimes qui sont supposées entrer en jeu, à des modèles suffisamment généraux donc, justement, suffisamment abstraits pour pouvoir s'appliquer aussi jusqu'aux tréfonds des intimités du monde subatomique (pourvu que, là aussi, ces modèles s'appliquent aux "bonnes" grandeurs). C'est ainsi que, par exemple, le formalisme de Lagrange-Hamilton s'applique aussi bien au mouvement d'une toupie qu'à la théorie quantique des champs (mais pas avec les mêmes grandeurs)! Au fond, ceci montre que, à toute échelle du monde observable, c'est la recherche des invariants qui permet de formaliser des choses et des comportements de natures physiques très diverses: traduire les évolutions, les interactions, les changements en terme de ce qui doit rester inchangé (les invariants) permet de mettre en œuvre des concepts, des outils, qui sont naturellement apparus dans l'expérience macroscopique et qui, au fur et à mesure que l'on avance dans l'infiniment grand ou l'infiniment petit, prennent des significations différentes, souvent difficiles à nommer avec les mots de tous les jours, avec de nouveaux critères, tout en gardant leurs aptitudes opératoires... Et l'esprit humain ne peut pas saisir le monde autrement que sous certains aspects changeants et d'autres permanents: la stratégie de l'invariant évoquée auparavant lui est donc l'outil inhérent de connaissance. Mais je ne vais pas faire de philosophie cognitive, revenons à l'objet de l'article...

La première fonction d'état rencontrée en thermodynamique classique est l'énergie interne d'un système:  $U$ . Elle est fonction de **grandeurs extensives**, notées  $X_i$ , et de **grandeurs intensives**, notées  $Y_i$ , qui décrivent l'état interne du système. Par définition, une grandeur est extensive si, pour deux systèmes réunis, la grandeur finale est la somme des deux grandeurs initiales (additivité):

$$X(S \cup S') = X(S) + X(S')$$

Conséquence: si l'on considère qu'un système est la réunification d'une infinité de systèmes élémentaires, on peut définir la densité volumique de la grandeur extensive  $\rho(X)$  et donc

$$X = \int \rho \, dV$$

exemple de grandeur extensive: la masse, l'énergie, la quantité de mouvement, le nombre de moles d'une espèce chimique, l'aimantation (voir plus haut), la polarisation électrique... Une grandeur est intensive, au contraire, si elle ne répond pas au critère d'additivité.

Le **premier principe de la thermodynamique** (principe d'invariance) dit que:

- seule est accessible à l'expérience la variation de l'énergie interne  $dU$ , et non pas l'énergie interne absolue (car on admet que le système dépend d'un très grand nombre

de paramètres, observables ou non, et que si seuls quelques uns évoluent et sont thermodynamiquement mesurables, la variation de U fait disparaître tous les autres paramètres inconnus pour ne faire apparaître que ceux-là)

- la variation de l'énergie interne ne dépend pas des étapes intermédiaires pris par le système, seuls comptent les états initial et final. Mathématiquement, cela signifie que U est une fonction d'état et que sa variation infinitésimale est une différentielle exacte. Comme U dépend des  $X_i$ ,  $U = U(X_i)$ , cette différentielle fait apparaître les variations infinitésimales des grandeurs extensives sous la forme:

$$dU = \sum_i Y_i dX_i$$

et doit être exacte, donc vérifier:

$$dU = \sum_i \partial U / \partial X_i \cdot dX_i$$

on obtient donc par identification:

$$Y_i = \partial U / \partial X_i \quad (13)$$

Or dU est extensive ainsi que  $dX_i$  donc  $Y_i$  est nécessairement intensive: c'est la grandeur intensive conjuguée de la grandeur extensive  $X_i$ , donnée par (13). Exemples de grandeurs intensives conjuguées:

- grandeur extensive  $X = S$  entropie, grandeur intensive  $Y = T = \partial U / \partial S$  température thermodynamique
- grandeur extensive  $X = M$  aimantation, grandeur intensive  $Y = H = \partial U / \partial M$  champ magnétique
- grandeur extensive  $X = P$  polarisation électrique, grandeur intensive  $Y = E = \partial U / \partial P$  champ électrique
- grandeur extensive  $X = N$  nombre de moles, grandeur intensive  $Y = \mu = \partial U / \partial N$  potentiel chimique
- grandeur extensive  $X = V$  volume, grandeur intensive  $Y = p = - \partial U / \partial V$  pression

La variation de l'énergie résultant de celle d'une grandeur extensive est toujours égale à  $Y_i dX_i$ ; par conséquent la variation de l'énergie interne est la somme des variations des énergies associées aux grandeurs extensives:

$$dU = \sum_i Y_i dX_i = \underbrace{TdS}_{\text{somme des variations des énergies:}} \quad \underbrace{-pdV}_{\text{calorifique}} \quad \underbrace{+HdM}_e \quad \underbrace{+EdP}_{\text{mécanique}} \quad \underbrace{+\mu dN}_{\text{magnétique}} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\text{électrique}} \quad \underbrace{\dots}_{\text{chimique, etc}}$$

L'énergie interne s'exprime en fonction des variables extensives, y compris, en particulier de l'entropie S. Mais, d'un point de vue expérimental, on a plutôt intérêt à exprimer l'énergie en fonction de la température T, grandeur intensive conjuguée de S. Si l'on souhaite alors utiliser comme grandeurs T et les  $X_i$  autres que S comme variables indépendantes, on remplace l'énergie interne par une autre fonction d'état F, qui est sa **transformée de Legendre** et porteuse des mêmes significations physiques:

$$F(T, X_i) = U(S, X_i) - TS \quad (14)$$

F est l'énergie libre de Helmholtz et, différentiant (14), on a évidemment, puisque F est aussi une fonction d'état (vérifiant le premier principe):

$$\partial F/\partial T = -S(T, X_i) \quad (15)$$

et les égalités pour les autres grandeurs:  $Y_i = \partial F/\partial X_i = \partial U/\partial X_i$  (la transformée de Legendre ne change pas la définition des grandeurs intensives autres que celle qu'elle a mis en jeu).

*Remarque:* la transformation de Legendre d'une fonction revêt une signification géométrique assez profonde que l'on retrouve dans beaucoup de domaines de la physique, notamment dans le formalisme de Lagrange-Hamilton en mécanique rationnelle. Elle fait appel aux outils de la géométrie différentielle...

Deux systèmes sont en équilibre vis-à-vis d'une grandeur extensive donnée  $X$  s'ils ne s'échangent pas cette grandeur extensive. On démontre alors que pour ces deux systèmes il y a égalité des grandeurs intensives associées:  $Y_2 = Y_1$ . Par exemple deux systèmes séparés par un piston mobile sont en équilibre vis-à-vis du volume (il ne varie plus, le piston ne bouge plus) s'ils sont à la même pression. Ou encore deux phases chimiques ne s'échangent plus de matière (pas de variation du nombre de moles) lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux... On va maintenant utiliser (14) en exploitant cette fois le second principe de la thermodynamique (principe d'évolution):

Lorsqu'un système isolé change d'état, son entropie augmente: l'état final correspond à une entropie maximale.

Je ne présenterai pas ici les raisons profondes de cet énoncé, cela nous mènerait trop loin (voir référence: Prigogine et Kondepudi). Contentons-nous de l'admettre. A l'état final l'entropie  $S$  étant maximale, la relation (14) montre que l'énergie libre est alors minimale. En conséquence: l'état d'**équilibre d'un système thermodynamique** correspond à une énergie libre minimale,  $dF = 0$ . C'est ce principe qui va être utilisé dans l'étude des transitions.

### 3-2 - Transitions sans paramètre d'ordre

Le physicien Paul Ehrenfest (1880-1933) avait noté que pour un grand nombre de transitions, les phases correspondant aux différents états de la matière étaient en équilibre mutuel. Par exemple, lors de la transition liquide - gaz (vaporisation) la phase liquide et la phase vapeur coexistent et sont en équilibre. On démontre que pour de telles transitions, dites transitions du premier ordre, il existe toujours une chaleur latente de transformation des phases et qu'elles s'accompagnent d'une discontinuité de l'entropie. Voyons cela de manière simple:

Soit  $Y$  la grandeur intensive conjuguée de la grandeur extensive  $X$  ayant une action sur la température de transition  $T$  (par exemple  $Y = p$  est la pression qui influence la température  $T$  d'ébullition: pour l'eau  $T = 100^\circ\text{C}$  pour  $p = 1$  atmosphère). D'après (13):

$$Y = \partial U/\partial X$$

Par définition d'une transition du premier ordre, les phases 1 et 2 correspondant à l'état initial et final de la transition sont en équilibre mutuel. Comme on ne s'intéresse qu'à la répartition de la substance concernée entre ces deux phases, on considère uniquement le potentiel chimique dans chacune d'elles  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , grandeurs intensives conjuguées de la grandeur extensive nombre de moles de la substance dans chacune des phases  $N_1$  et  $N_2$ . On a vu plus haut que la condition d'équilibre de deux systèmes relativement à une grandeur extensive est qu'ils aient même grandeur intensive conjuguée. Pour l'équilibre des phases cela conduit à l'égalité de leurs potentiels chimiques :

$$\mu_1(T, Y) = \mu_2(T, Y) \quad (16)$$

L'égalité (16) détermine le lieu des couples de valeurs  $(T, Y)$  pour lesquelles la transition a lieu:

cette courbe sépare deux domaines correspondants aux deux phases 1 et 2 (exemple: courbe de solidification). Si l'on fixe T, on fixe aussi Y; d'autre part (16) fixe également  $\mu$ . On a donc intérêt à utiliser comme fonction d'état, non pas l'énergie libre F, mais sa transformée de Legendre G, appelée enthalpie libre (ou fonction de Gibbs), pour faire apparaître comme variables indépendantes T, Y et  $\mu$  :

$$G = F - YX - \mu N \quad (17)$$

en différentiant (17) on obtient:

$$dG = -SdT - XdY - Nd\mu$$

comme la transition aboutit à un nouvel équilibre on a  $dG = 0$  d'où:

$$d\mu = -sdT - xdY$$

avec:  $s = -S/N = -(\partial \mu / \partial T)_Y$  entropie molaire, et  $x = -X/N = -(\partial \mu / \partial Y)_T$  grandeur extensive molaire (remarquons au passage que cela n'aurait pas de sens de définir des grandeurs molaires, ou volumiques, ou massiques, pour les grandeurs intensives Y). La condition (16) entraîne alors:

$$(s_1 - s_2) dT + (x_1 - x_2) dY = 0 \quad (18)$$

l'égalité (18) est l'équation d'une transition du premier ordre: elle fait apparaître qu'elle s'accompagne toujours d'une chaleur latente de transition définie par:  $L = T(s_1 - s_2)$  (en joules/mole), fonction de la température et constante pendant la transition. Elle montre aussi, conformément à l'énoncé d'Ehrenfest, qu'elle s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie ( $s_1 - s_2$ ) et d'une discontinuité de la grandeur extensive concernée ( $x_1 - x_2$ ). A partir de (18) on peut établir l'équation de dépendance en température de la chaleur latente: en effet  $(s_1 - s_2) dT = LdT/T$  d'où:

$$L = T \Delta x dY(T)/dT \quad (19)$$

où il est posé  $\Delta x = (x_1 - x_2)$  variation de la grandeur extensive molaire entre les deux phases. (19) est la forme générale de l'équation de Clapeyron laquelle traite des transitions entre les états solide, liquide, vapeur et entre états cristallins polymorphes. Il suffit de choisir  $x = v$  volume molaire et  $Y = p$  pression, d'où:

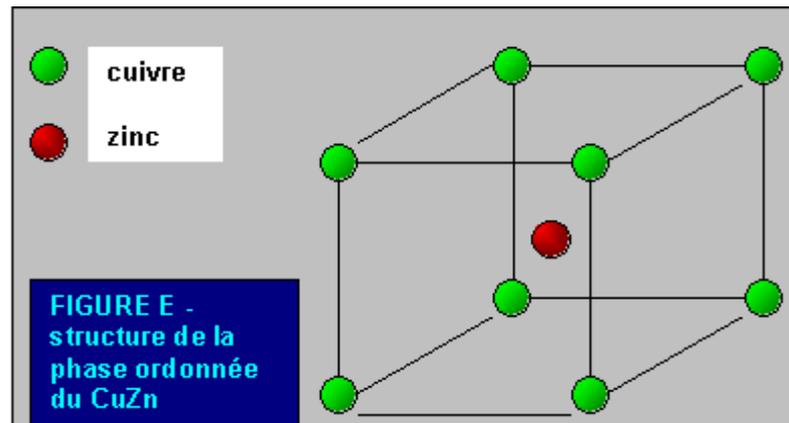
$$L = T \Delta v dp/dT \quad (\text{équation de Clapeyron})$$

### 3-3 - Transitions avec paramètre d'ordre (théorie de Landau)

Considérons une phase (disons vapeur) et échangeons deux particules identiques de cette même phase. Sa structure ne change pas et cela ne modifie pas son énergie libre. Tous les types de permutations de particules qui vérifient cette invariance forment un groupe mathématique: le groupe de symétrie de la phase. De même, dans la phase liquide qui se crée lors de la condensation de la vapeur les mêmes permutations conservent la structure et l'énergie libre de la phase liquide. Les deux phases en équilibre ont même groupe de symétrie et la transition n'y a rien changé: elle conserve le groupe de symétrie. Ou encore, aucune rupture de symétrie, aucun ordre particulier n'apparaît lors de la transition. On dit que la transition est sans paramètre d'ordre et c'est l'exemple qu'on a vu précédemment.

Si par contre la transition s'accompagne d'une perte de certains éléments de symétrie, elle est dite avec paramètre d'ordre (Landau, 1908-1968). Un exemple simple, introduit par Landau, va nous faire sentir de quoi il s'agit. La structure cristalline de l'alliage CuZn revêt deux formes, toutes les deux de structure cubique centrée (figure E): une forme ordonnée où les atomes de cuivre sont aux nœuds d'un des deux réseaux cubiques et les atomes de zinc aux nœuds de l'autre réseau, et une forme désordonnée où les atomes de cuivre et de zinc sont répartis au

hasard aux nœuds des réseaux. Dans la phase désordonnée les sites sont donc équivalents: les proportions d'atomes de cuivre  $n_1$  et de zinc  $n_2$  dans ces sites sont identiques  $n_1 = n_2 = 1/2$ . La permutation des atomes ne change pas l'énergie libre de l'alliage. Dans la phase ordonnée par contre une permutation peut modifier ses propriétés physiques, l'énergie libre change: la symétrie n'est plus respectée. Naturellement, la phase est totalement ordonnée uniquement au zéro absolu ( $T = - 273,16^\circ\text{C}$ ). Au-delà l'alliage est un mélange des deux phases, et à une température de transition, seule subsiste la phase désordonnée. Lors de la transition le groupe de symétrie n'est pas conservé, contrairement aux transitions sans paramètre d'ordre: ceci caractérise les transitions avec paramètre d'ordre. Avant la transition on note  $n_1$  la proportion d'atomes de cuivre Cu et  $n_2$  la proportion d'atomes de zinc Zn impliqués dans les réseaux de la phase désordonnée; dans la phase ordonnée les proportions d'atomes sont donc respectivement  $1 - n_1$  pour les atomes de cuivre Cu et  $1 - n_2$  pour les atomes de zinc Zn.



Pour la phase la plus symétrique désignons par  $P$  la permutation des  $n_1$  atomes avec les  $n_2$  atomes, l'énergie libre étant invariante on a:

$$F(T, n_1, n_2) = F(T, n_2, n_1) \text{ c'est-à-dire } F(T, P(n_1), P(n_2)) = F(T, n_1, n_2)$$

Pour faire apparaître l'effet d'une permutation de  $n_1$  et  $n_2$  sur  $F$ , on a intérêt à introduire le changement de variables:

$$v = n_1 + n_2 \text{ et } \eta = n_1 - n_2$$

en effet:  $P(v) = v$  et  $P(\eta) = -\eta$ . Ces paramètres d'ordre sont des grandeurs extensives. La phase désordonnée (la plus symétrique) correspond à  $\eta = 0$  et la phase ordonnée (la moins symétrique) correspond à  $\eta \neq 0$ , et quelle que soit la phase on a évidemment  $v = 1$ . Le seul paramètre d'ordre retenu est donc  $\eta$ . L'énergie libre devant être invariante par les permutations  $P$ , on cherche la forme quadratique la plus générale invariante par permutation de  $n_1$  et  $n_2$ :

$$F(v, \eta) = av^2 + b\eta^2 = (a + b)(n_1^2 + n_2^2) + 2(a - b)n_1 n_2$$

soit  $T_0$  la température de transition: la phase ordonnée est stable pour  $T < T_0$  donc  $\eta \neq 0$ , et pour  $T > T_0$  seule la phase désordonnée (symétrique,  $\eta = 0$ ) est stable. Au voisinage de la température de transition  $F$  se développe ainsi:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + A(T)\eta + B(T)\eta^2 + C(T)\eta^3 + D(T)\eta^4 + \dots$$

Or pour  $T > T_0$ ,  $F$  est minimale (équilibre) pour  $\eta = 0$  donc  $F$  ne comporte pas le terme du premier degré en  $\eta$  :  $A = 0$  et  $B > 0$ ; tandis que pour  $T < T_0$ ,  $F$  est minimale pour  $\eta \neq 0$  d'où:  $B < 0$ . Enfin, à la transition  $T = T_0$  on a  $B = 0$ . Il s'ensuit que l'expression la plus simple pour  $B(T)$  est  $B(T) = a(T - T_0)$  avec  $a > 0$ . Par ailleurs le minimum de l'énergie libre est stable au point de transition si  $C = 0$  et  $D = \text{constante} > 0$ . En définitive:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + a(T - T_0)\eta^2 + D\eta^4 \quad (20)$$

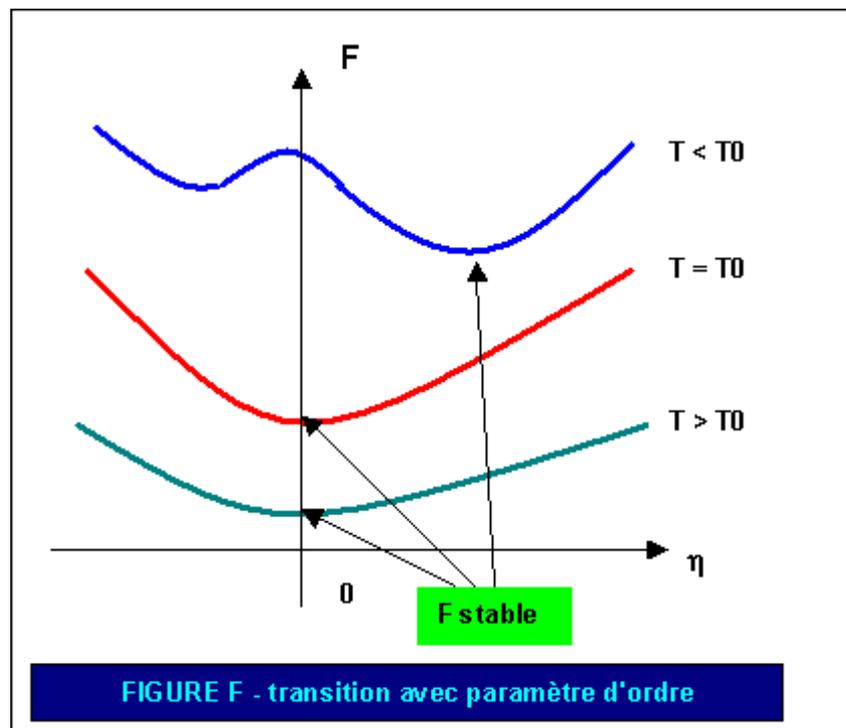
Le comportement du paramètre d'ordre avec la température est déterminé par:

$$\partial F / \partial \eta = 2a(T - T_0)\eta + 4D\eta^3 = 0$$

les racines sont  $\eta = 0$  pour  $T > T_0$ , et

$$\eta = \pm (a(T - T_0)/2D)^{1/2} \quad (21)$$

pour  $T < T_0$ . On obtient donc la "**première loi de Landau**": au voisinage inférieur de la température de transition  $T_0$  le paramètre d'ordre varie comme  $\sqrt{T - T_0}$  (voir figure F).



Ehrenfest avait déjà remarqué que pour certaines transitions, qu'il qualifia du deuxième ordre, il y avait discontinuité de la chaleur spécifique du système au point de transition. La théorie de Landau le confirme mais pour l'ensemble des transitions avec paramètre d'ordre. En effet, soit  $C$  la chaleur spécifique du matériau (c'est la quantité de chaleur qu'il faut lui apporter pour élever sa température de  $1^\circ\text{K}$ ), par définition:

$$C = T \partial S / \partial T$$

Or on a vu que l'entropie est  $S = - \partial F / \partial T$  (relation (15)), ce qui donne avec la relation (20):  $S = - \partial F_0(T) / \partial T - a\eta^2(T)$ . Il s'ensuit pour la chaleur massique:

$$C(T) = T (-\partial^2 F_0(T)/\partial T^2 - 2a\eta \, d\eta(T)/dT)$$

mais pour  $T > T_0$  la phase est désordonnée, l'énergie libre est stable pour  $\eta = 0$ , d'où  $C(T) = -T \partial^2 F_0(T)/\partial T^2$ ; et pour  $T < T_0$  (présence d'une phase ordonnée)  $F$  est stable pour  $\eta \neq 0$  qui dépend de la température selon la loi (21), d'où:

$$C(T) = -T \partial^2 F_0(T)/\partial T^2 + a^2 T_0 / 2D$$

d'où la "**seconde loi de Landau**": à la température de transition  $T_0$  la chaleur spécifique est discontinue. Au voisinage de la transition, sa valeur est plus grande dans la phase ordonnée (plus dissymétrique) que dans la phase désordonnée (symétrique).

Comme on l'a vu plus haut, il existe une susceptibilité magnétique pour les matériaux dont le paramètre d'ordre est lié à l'organisation du champ magnétique à l'intérieur. En fait, il existe plus généralement, pour tout système à paramètre d'ordre  $\eta$  une susceptibilité relative à celui-ci définie de la manière suivante:

Soit  $h$  la grandeur intensive conjuguée de la grandeur extensive paramètre d'ordre, par définition:

$$h = \partial F / \partial \eta$$

La susceptibilité relative à  $\eta$  est par définition:

$$\chi = \partial \eta / \partial h \quad (22)$$

La question est: obtient-on au voisinage de la transition et dans la phase désordonnée, la plus symétrique, une loi de comportement de la susceptibilité en fonction de la température du type de celle de Curie, comme on l'a vu pour les matériaux magnétiques? Pour y répondre, exprimons l'énergie avec comme variables indépendantes  $(T, h)$  puisque l'on a besoin d'exprimer  $\eta(T, h)$  en fonction d'elles et par suite  $\chi(T)$  à partir de (22). La nouvelle expression de l'énergie est donc la transformée de Legendre de  $F(T, \eta)$ , c'est une enthalpie libre:

$$G = F(T, \eta) - \eta h$$

comme vu auparavant, en vertu des propriétés de la transformation de Legendre, on a encore  $h = \partial G / \partial \eta$ . L'enthalpie libre est minimale (stabilité) pour:

$$\partial G / \partial \eta = 2a(T - T_0)\eta + 4D\eta^3 - h = 0 \quad (23)$$

où  $\eta(T, h)$  est la fonction cherchée. Comme on s'intéresse au comportement de la susceptibilité au voisinage de la transition il n'est pas nécessaire de résoudre cette équation du troisième degré pour déterminer  $\eta(T, h)$ : il suffit de calculer  $\chi(T)$  en dérivant par rapport à  $h$  l'expression ci-dessus qui doit rester nulle au point de stabilité, ainsi

$$\partial / \partial h (\partial G / \partial \eta) = [2a(T - T_0) + 12D\eta^2] \chi(T) - 1 = 0 \quad (24)$$

Or dans la phase désordonnée, au voisinage de  $T_0$ , on a  $\eta = 0$ , et la relation précédente fournit:

$$\chi(T) = 1/2a(T - T_0) \text{ près de } T_0 \text{ avec } T > T_0 \quad (25)$$

(25) montre bien un comportement de la susceptibilité de la phase désordonnée juste avant la transition selon une loi de la forme "**loi de Curie**". Dans la phase ordonnée, donc pour  $T < T_0$ ,

$\eta \neq 0$  mais  $h \rightarrow 0$  près de la transition donc (23) donne approximativement:

$$\eta^2 \approx 2a(T_0 - T)/4D$$

le remplacement dans (24) fournit immédiatement la susceptibilité au voisinage de la transition dans la phase ordonnée:

$$\chi(T) = 1/4a(T_0 - T) \text{ près de } T_0 \text{ avec } T < T_0 \text{ (26)}$$

Conclusion, au voisinage de la température de transition, et de part et d'autre de celle-ci, la susceptibilité varie comme  $1/|T - T_0|$

A la température de transition, on retrouve bien une susceptibilité infinie, comme on l'avait annoncé dans l'exemple du matériau magnétique.

### **3-4 - Insuffisance de la théorie de Landau**

La théorie de Landau est mise en défaut dans beaucoup de cas expérimentaux lorsqu'on se place très près de la transition. La raison principale est que le paramètre d'ordre, et par suite l'énergie libre, fluctue d'un point à l'autre du matériau. La modélisation de ce comportement nécessite de prendre en compte les propriétés de la matière à l'échelle microphysique. Or la théorie de Landau, on l'a vu, est une théorie formelle qui adopte presque exclusivement le point de vue phénoménologique (cf introduction à la Thermodynamique ci-dessus), elle n'entre pas dans les détails de la structure physique sous-jacente des matériaux. L'expérience montre que les comportements au voisinage de la transition de la capacité calorifique  $C$ , du paramètre d'ordre  $\eta$  et de la susceptibilité  $\chi$  suivent plus généralement des lois du type:

$$C = \text{cste}/(T_0 - T)^\alpha, \eta = \text{cste} \cdot (T_0 - T)^\beta, \chi = \text{cste}/(T_0 - T)^\gamma$$

Les nombres  $\alpha, \beta, \gamma$  sont appelés exposants critiques. La théorie quantique des champs montre qu'ils ne sont pas indépendants, ils vérifient la relation de J.W. Essam et M.E. Fisher:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

et les exposants de la théorie de Landau qui valent  $\alpha = 0, \beta = 1/2$  et  $\gamma = 1$  vérifient bien cette relation.

## **Annexes**

### **A1 - Théorie quantique du paramagnétisme**

Un atome libre dans un état stationnaire d'énergie  $E$  possède un moment cinétique  $\mathbf{J}$  qui est la somme du moment orbital  $\mathbf{L}$  et du spin  $\mathbf{S}$ : ce sont des grandeurs vectorielles dont les modules sont des valeurs propres de leurs opérateurs quantiques associés :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

En théorie quantique ces grandeurs ne se manifestent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}$ . L'interaction entre les moments orbital et de spin avec le champ magnétique se traduit par les moments magnétiques au niveau de l'atome, parallèles aux moments cinétiques:

$$\mathbf{m}_L = \mathbf{L} \mu_B \text{ et } \mathbf{m}_S = 2\mathbf{S} \mu_B$$

où  $\mu_B$  est le **magnéton de Bohr** (voir article molécules).

Pour les atomes libres (hors champ magnétique externe) il n'y a aucune direction privilégiée pour  $\mathbf{J}$ : tous les états électroniques qui sont dans le même état radial (même nombre quantique principal  $n$ ) mais qui ont une composante  $J_z$  de  $\mathbf{J}$  suivant la direction  $z$  différente, ont même énergie: ils sont indiscernables. On dit que chaque **état d'énergie est dégénéré**.

Par contre, lorsque les atomes sont placés dans un champ magnétique externe, leurs moments magnétiques prennent une direction privilégiée imposée par celui-ci: les états électroniques de même nombre quantique principal (état radial) mais qui ont des  $J_z$  différents n'ont plus la même énergie. Le champ magnétique externe a pour effet de lever la dégénérescence: les niveaux d'énergie sont modifiés par  $\mathbf{H}$ , de nouvelles raies spectrales apparaissent par rapport au cas sans champ magnétique; ce phénomène s'appelle **l'effet Zeeman**.

Dans l'hypothèse où les niveaux d'énergie atomiques sont initialement assez éloignés les uns des autres, on montre que sous l'action d'un champ magnétique  $H$  l'aimantation acquise par le matériau obéit à la loi de L. Brillouin:

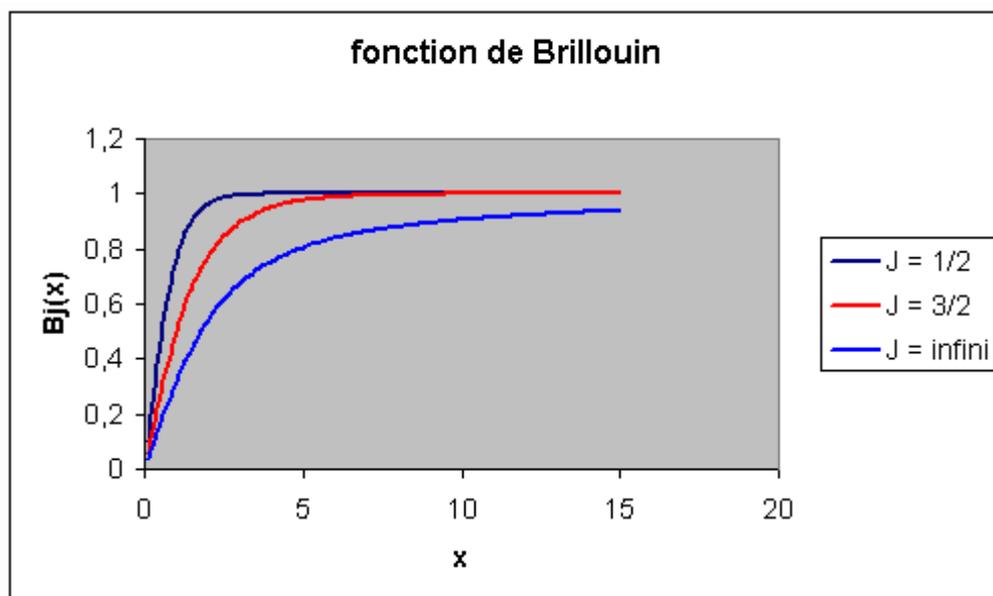
$$\mathbf{M} = N \mu_B g \mathbf{J} B_J(\mu_B g \mathbf{J} \mathbf{H} / kT) \quad (27)$$

où  $N$  nombre d'atomes paramagnétiques,  $J$  module du moment cinétique total,  $k$  constante de Boltzmann,  $g$  **facteur de Landé** égal à:

$$g = 1 + [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)] / 2J(J + 1)$$

et  $B_J$  fonction de Brillouin d'indice  $J$ , avec  $J = 1/2, 3/2, 7/2, \dots$ :

$$B_J(x) = (2J + 1) / 2J \cdot \coth [(2J + 1) / 2J \cdot x] - 1 / 2J \cdot \coth (x / 2J)$$



La loi d'évolution de l'aimantation montre qu'aux faibles champs magnétiques la dépendance est linéaire et que, par conséquent, quand le champ s'annule l'aimantation s'annule aussi, ce qui caractérise bien le paramagnétisme. Aux faibles valeurs du champ magnétique, la formule de Brillouin (27) se réduit à la formule de Langevin:

$$\mathbf{M} = N \mu^2 \mathbf{H} / 3kT \quad (28)$$

où  $\mu$  est le moment magnétique des atomes.

## A2 - Théorie du ferromagnétisme

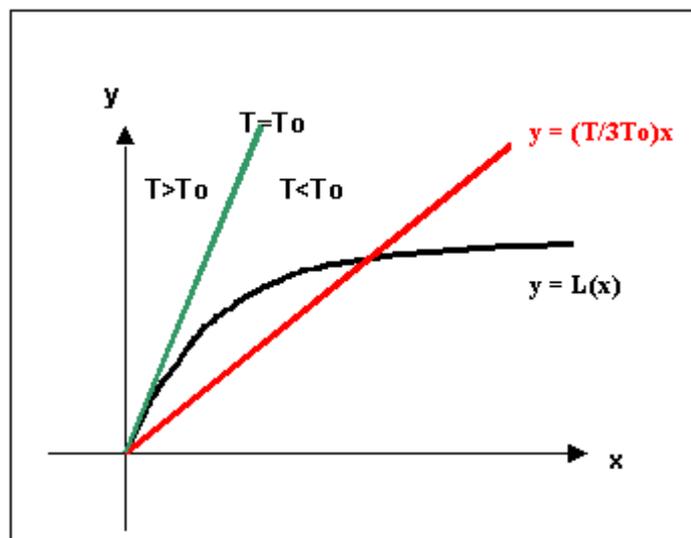
La théorie classique du ferromagnétisme (théorie du champ moléculaire) est principalement due à P. Weiss (1907). Selon cette théorie, les corps ferromagnétiques sont constitués de cristaux dont les atomes sont porteurs de moments magnétiques exerçant entre eux de très fortes interactions. Chaque atome est soumis au champ magnétique moyen  $\mathbf{H}_m$  issu des autres atomes, et on suppose ce champ moyen proportionnel à l'aimantation  $\mathbf{M}$  du matériau:

$$\mathbf{H}_m = K\mathbf{M}$$

Le comportement ferromagnétique est la résultante de cet effet coopératif. Weiss a appliqué la théorie de Langevin, valable pour le paramagnétisme (que la théorie de L. Brillouin permet de retrouver) au ferromagnétisme, en remplaçant le champ externe  $\mathbf{H}$  par le champ moyen, ainsi:

$$M = N\mu L(\mu H/kT) \text{ (formule de Langevin) remplacée par } M = N\mu L(\mu KM/kT) \text{ (29)}$$

avec  $L(x) = \coth x - 1/x$  fonction de Langevin. (29) est une équation implicite transcendante en  $M$ . Elle peut se résoudre graphiquement: elle s'écrit encore  $y = L(x)$  avec  $y = M/N\mu$  et  $x = \mu KM/kT$ . On cherche donc l'intersection entre la courbe  $y = L(x)$  et la droite d'équation  $y = kT/NK\mu^2 x$  (voir figure)



Posant  $T_0 = NK\mu^2/3k$  (température de transition), on voit que:

- $T > T_0$ :  $x = 0$  et  $y = 0$ , l'aimantation est nulle en l'absence de champ (régime paramagnétique)
- $T < T_0$ :  $x > 0$  et  $y > 0$ , l'aimantation est finie, même en champ nul (régime ferromagnétique)
- $T_0$  est telle que la tangente à l'origine de la fonction de Langevin coïncide avec la droite.

au voisinage immédiatement inférieur de la température de transition l'aimantation varie comme  $\sqrt{(T_0 - T)}$  comme le prévoit la théorie de Landau:

$$M = N\mu [5(T_0 - T)/3T_0]^{1/2} \text{ (30)}$$

La constante  $K$  de proportionnalité entre le champ moyen et l'aimantation peut être déterminée

à partir de la température de transition et la constante de Curie du matériau. Celle-ci  $C$  intervient dans la loi de Langevin vue plus haut:

$$M = CH/T \text{ avec } C = N\mu^2/3k$$

$C$  étant déterminée expérimentalement, on en déduit  $K$  puisque:

$$T_0 = KC$$

Mais le modèle de Weiss est souvent mis en défaut près de  $T_0$ : il faut tenir compte des interactions entre spin des atomes. La théorie de Heisenberg et Dirac (1932) offre cette possibilité en considérant l'interaction entre spin des électrons d'un grand nombre d'atomes. L'énergie correspondante, dans le cas où le potentiel atomique est uniquement coulombien, s'écrit en effet:

$$E = - 2 \sum_{i,j} s_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (31)$$

où  $s_{ij}$  est une intégrale d'échange qui décroît très rapidement avec la distance entre atomes. Cette énergie est minimale lorsque les spins sont tous parallèles: cette organisation en spins parallèles est privilégiée pour  $T < T_0$ , c'est le ferromagnétisme. Lorsque la température devient égale à  $T_0$ , le désordre d'orientation des spin augmente et devient total tant qu'un champ magnétique extérieur n'en impose pas une: c'est le paramagnétisme. Dans l'hypothèse où seul le spin contribue au moment magnétique, celui-ci est relié au spin de chaque atome par:

$$\mathbf{m}_i = 2\mu_B \mathbf{S}_i$$

l'énergie des interactions spin-spin de l'ensemble des atomes définie en (31) devient alors:

$$E = - \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}_i \quad (32)$$

où  $\mathbf{H}_i$  est le champ magnétique moléculaire local agissant sur un atome  $n^\circ$ :

$$\mathbf{H}_i = \sum_{j \neq i} s_{ij} / 4\mu_B^2 \cdot \mathbf{m}_j$$

C'est un champ de faible portée donc seuls interviennent les atomes voisins de l'atome  $i$ . Il s'ensuit que les champs  $\mathbf{H}_i$  varient beaucoup d'un point à l'autre du matériau ainsi que dans le temps, puisqu'ils dépendent directement des valeurs instantanées des moments magnétiques  $\mathbf{m}_j$ . La théorie montre alors que les susceptibilités magnétiques, les aimantations et les capacités calorifiques ne se conforment pas aux lois de Landau, mais présentent des exposants critiques qui en sont différents:

$$\chi \propto 1/(T - T_0)^{4/3} \text{ (Néel, 1934)}$$

$$M \propto (T_0 - T)^{1/3} \text{ (P. Heller et G. Benedek, 1964)}$$

$$C \propto 1/|T - T_0|^\alpha \text{ où l'exposant } \alpha \text{ n'est pas le même avant et après } T_0.$$

Nous n'irons pas plus loin dans cette présentation très succincte du paramagnétisme et du ferromagnétisme. On retiendra que si la thermodynamique des transitions, basée sur le point de vue énergétique, est pleinement satisfaisante pour donner les grandes tendances de

comportement des matériaux avant et après la transition, avec ou sans paramètre d'ordre, la description détaillée des propriétés de la matière tout près de la transition nécessite par contre de recourir au point de vue qui consiste à prendre en compte les structures microphysiques sous-jacentes.

## **Bibliographie**

Ilya Prigogine, Dilip Kondepudi: *Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, éd. Odile Jacob, 1999

Nino Boccara: *La physique des transitions*, PUF, 1970

L.D. Landau, E.M. Lifchitz: *Physique statistique*, MIR, Moscou, 1967

Rémi Hakim: *Introduction à la mécanique statistique*, Masson, 1996

Hubert Reeves: *La première seconde (dernières nouvelles du cosmos 2)*, Seuil, Paris, 1995