

Journal de physique et de chimie des étudiants

Volume 1. No. 1. - Février 2016 Pages 23 - 30



Théorie de Landau

Éric Brillaux

La théorie de Landau offre un cadre théorique simple et élégant pour aborder les problèmes de transition de phase. Le modèle d'Ising décrivant la transition ferro-paramagnétique d'un métal ou encore l'étude des phases mésomorphes comme les cristaux liquides nématiques sont ainsi des exemples particulièrement adaptés au traitement par la théorie de Landau. Après avoir rappelé les différents types de transition et la notion de paramètre d'ordre, nous verrons que le cœur de l'édifice théorique repose sur le postulat d'existence d'une fonctionnelle –appelée énergie de Landau– dont les propriétés mathématiques permettent de prédire la physique de la transition. Ensuite nous appliquerons ces résultats au modèle d'Ising d'une part, puis aux métaux supraconducteurs d'autre part.

1. INTRODUCTION

1.1. Les propriétés de la matière

Tout système thermodynamique est caractérisé par un certain nombre de paramètres physiques, appelés variables d'état que sont par exemple la densité ou encore l'aimantation, si le matériau posséde des propriétés magnétiques. Il est toutefois évident que ces variables dépendent fortement des conditions qui sont appliquées au système, en particulier de la température T, de la pression p ou encore du champ magnétique B imposés par l'expérimentateur. De cette dépendance émerge une propriété fondamentale de la matière, qui est la possibilité de voir un de ses paramètres d'état subir des variations brutales et par suite de changer radicalement de comportement à l'échelle macroscopique. C'est ce que l'on nomme une transition de phase. Il existe deux principaux types de transitions qui se distinguent par l'existence ou non d'une chaleur latente, c'est à dire d'une variation d'entropie lors du passage d'une phase à une autre à température et pression constantes. Cette classification se révèle toutefois être peu féconde, et on lui préfère souvent d'autres terminologies axées sur des propriétés plus pertinentes de la matière. Le lecteur intéressé pourra se reporter à [1].

1.2. La classification d'Ehrenfest

La première classification utilisée en thermodynamique a été celle proposée par Ehrenfest. Celle-ci met l'emphase sur les propriétés de régularité des potentiels thermodynamiques.

On définit ainsi les transitions du *premier ordre*, caractérisées par la discontinuité d'au moins une dérivée première du potentiel adéquat (enthalpie libre *G* par exemple) au point de transition. Il s'agit généralement de l'entropie $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$ ou du volume $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$.

Viennent ensuite les transitions d'ordres supérieurs qui sont caractérisées par la continuité de toutes les dérivées première du potentiel. Néanmoins, une grande majorité d'entre elles sont du *deuxième ordre*, c'est à dire que certaines dérivées secondes sont discontinues. Ce peut être par exemple la capacité calorifique à pression constante $C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 T}\right)_{r,N}$.

L'inconvénient de cette classification est qu'elle ne prévoit pas de divergence des dérivées de l'énergie libre, ce qui est pourtant prédit par plusieurs modèles. L'existence d'une chaleur latente reste ainsi la notion la plus générale pour distinguer les transitions du premier ordre de celles d'ordres supérieurs.

1.3. L'approche "à la Landau"

La classification d'Ehrenfest présente de plus le désavantage de s'intéresser uniquement à des grandeurs macroscopiques, certes facilement accessibles à l'expérimentateur mais qui fournissent peu de renseignements sur les propriétés microscopiques du matériau. C'est pourquoi Landau proposa une classification fondée sur la notion de paramètre d'ordre. La plupart des transitions s'accompagnent en effet d'une modification de la symétrie intrinsèque de la matière. Un exemple simple est celui du solide cristallin, qui est invariant sous le groupe des translations d'un vecteur du réseau direct mais aussi sous un certain nombre de rotations ou réflexions en fonction du type de réseau. Cette classe de transition fait intervenir, soit un réarrangement positionnel ou orientationnel d'entités microscopiques, atomes ou molécules (on parle de transition struc-

Phase basse T	Phase haute T	Paramètre d'ordre	Ordre de la transition
ferroélectrique	non ferroélectrique	polarisation \boldsymbol{P}	1^{er} ou 2^e
ferromagnétique	paramagnétique	imantation M	2^e
anti-ferromagnétique	paramagnétique	aimantation alterné e $\overline{\boldsymbol{M}} = \sum_i \langle (-1)^i \boldsymbol{S_i} \rangle$	2^e
phase nématique	phase isotrope	tenseur des orientations $\langle \sigma \rangle_{ij} = \frac{3}{2} \langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{2} \delta_{ij}$	1^{er}
supraconducteur	métal normal	fonction d'onde des paires de Cooper ψ	2^e

Tab. 1 Exemple de transitions de phase. Sont présentés dans ce tableau les phases basse et haute température, le paramètre d'ordre et l'ordre de la transition.

turale), soit une augmentation du désordre en fonction de la température (on parle de transition ordre-désordre). Dans la théorie de Landau, la transition est caractérisée par la variation d'une quantité, appelée paramètre d'ordre η , qui peut par exemple être l'aimantation pour un métal ferromagnétique ou bien la polarisation pour un cristal ferroélectrique. Par convention, on impose que η soit un paramètre intensif compris entre 0 et 1 ou éventuellement entre -1 et 1. La phase ordonnée (basse symétrie) se démarque de la phase totalement désordonnée (haute symétrie) par une valeur non nulle du paramètre d'ordre, d'autant plus grande que l'ordre atteint est important. Il s'en suit la distinction entre les deux types de transition suivants.

D'une part les transitions *sans paramètre d'ordre* sont telles que le groupe de symétrie de la phase ordonnée n'est pas inclus dans celui de la phase désordonnée.

D'autre part les transitions avec paramètre d'ordre sont décrites par deux groupes de symétrie dont le premier, à savoir celui de la phase basse température, est un sousgroupe de l'autre. Dans ce cas, soit le paramètre d'ordre est continu au point de transition, et alors la transition est du deuxième ordre au sens d'Ehrenfest, soit le paramètre d'ordre est discontinu, auquel cas celle-ci est du premier ordre.

Exemple : Illustrons à présent cette définition sur l'exemple du *modèle d'Heisenberg*, décrivant l'interaction d'un ensemble de N spins $\{S_i, i \in [|1, N|]\}$. L'aimantation est un bon paramètre d'ordre pour ce système. Dans l'approximation des plus proches voisins, le Hamiltonien a pour expression :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \boldsymbol{S}_{i} \cdot \boldsymbol{S}_{j} \tag{1}$$

où J > 0 est homogène à une énergie et $\langle i, j \rangle$ désigne l'ensemble des paires de spins plus proches voisins. Le Hamiltonien (1) est invariant sous l'action de toute rotation ou réflexion R de l'espace puisque l'égalité des produits scalaires $RS_i \cdot RS_j = S_i \cdot S_j$ est toujours satisfaite et implique que $\mathcal{H}\{RS_i\} = \mathcal{H}\{S_i\}$. Toute autre transformation ne laisse pas (1) invariant, ce qui montre que le groupe de symétrie de \mathcal{H} est O(3).

La phase désordonnée du système de spins est bien isotrope comme attendu, mais ce n'est pas le cas à basse température où la symétrie est spontanément brisée avec apparition d'un axe privilégié le long duquel les spins tendent à s'aligner du fait de leur interaction attractive (J > 0). Comme l'aimantation s'aligne dans cette direction, le groupe de symétrie est réduit à O(2), dont la qualité de sous-groupe de O(3) n'aura pas échappée à un lecteur averti. D'autres transitions avec paramètre d'ordre sont présentées Tableau 1.

2. Formulation de la théorie de Landau

2.1. Le paramètre d'ordre

Nous considérons par la suite un système thermodynamique Σ possèdant au minimum deux phases et dont la transition s'effectue avec paramètre d'ordre. On suppose en outre que la phase haute température passe de la métastabilité à l'instabilité en deçà d'une température critique T_c . L'influence de la pression ne sera pas étudiée ici. Σ peut très bien être hétérogène et c'est pourquoi il convient de définir η en tant que fonction de la position dans le matériau $\eta(\mathbf{r})$. Cependant, les Sections 2 et 3.1 se contenteront d'étudier des systèmes homogènes, et ainsi le paramètre d'ordre sera supposé indépendant des coordonnées spatiales. Seule la Section 4 s'attaquera au problème des systèmes hétérogènes. Il est à noter que rien n'interdit à η d'être une quantité vectorielle (l'aimantation M d'un solide) ou même tensorielle (le tenseur des orientations d'une phase nématique). De même, nous simplifierons toujours l'étude en se ramenant à une quantité scalaire, ce qui est aisé de faire par projection par exemple.

De surcroît, un système est rarement isolé de son environnement mais est souvent en contact avec un thermostat de température T ou un réservoir de volume de pression p, ou encore est plongé dans un champ magnétique ou électrique. Ces grandeurs physiques sont controlées par l'expérimentateur et permettent de modifier le comportement de Σ ou bien de contrôler la transition. On supposera que le Hamiltonien de Σ peut toujours s'écrire sous la forme canonique suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_{i} K_{i} f_{i}(\{\boldsymbol{S}_{j}\})$$
(2)

où $\{f_i, i \in [|1, m|]\}$ est un ensemble de fonctions polynomiales et $\{K_i, i \in [|1, m|]\}$ un ensemble de paramètres ou constantes, soit caractéristiques du système, soit controlés par l'expérimentateur. On se référera à $\{K_i\}$ sous le terme de *constantes de couplages*. Par exemple, un ensemble de spins soumis à un champ magnétique *B* décrit par le modèle d'Ising de la Section 3.1 est caractérisé par le Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu B \sum_i S_i.$$

Les constantes de couplage sont le coefficient d'interaction entre plus proches voisins J ainsi que le champ magnétique B imposé au matériau. Pour une introduction à la théorie de Landau et au modèle d'Ising, voir [2].

2.2. La fonctionnelle de Landau

Postulat : Il existe une fonctionnelle du paramètre d'ordre η dépendant également des paramètres de contrôle température T, pression p et des constantes de couplages $\{K_i\}$, notée $\mathcal{L}(\eta, T, p, \{K_i\})$ et appelée énergie de Landau, telle que l'état d'un système thermodynamique diphasique à l'équilibre est décrit par le minimum global de \mathcal{L} par rapport à η .

Propriétés : \mathcal{L} vérifie un certain nombre d'hypothèses plus ou moins pertinentes selon le degré de complexité du problème traité, mais auxquelles nous nous tiendrons pour les exemples de la Section 3, et décrites ci-après.

i) Si le système est hétérogène et donc si η est une fonction de \mathbf{r} , alors \mathcal{L} est une fonction de $\eta(\mathbf{r})$ et d'un nombre fini de ses dérivées spatiales. Autrement dit, il existe un ordre maximal de dérivation k telle que \mathcal{L} dépende uniquement de η et de $\{\partial_i^n \eta, i \in [|1,3|] \text{ et } n < k\}$.

ii) Pour un système homogène, \mathcal{L} est une fonction analytique de η au voisinage de la transition. Cette hypothèse sera toujours supposée vrai. Quoique assez naturelle, elle n'est pas triviale dans la mesure où le paramètre d'ordre peut très bien être discontinu voire adopter un comportement singulier au point de transition. En conséquence, on peut écrire \mathcal{L} sous forme d'une série :

$$\mathcal{L}(\eta, T, p, \{K_i\}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T, p, \{K_i\}) \eta^n$$
(3)

iii) \mathcal{L} possède les mêmes symétries que le système Σ . Par exemple, il est fréquent que le signe du paramètre d'ordre ne change en rien les propriétés physiques du matériau. C'est le cas de la projection de l'aimentation M d'un matériau ferromagétique sur un axe quelconque en l'absence de champ magnétique. Par suite, l'énergie de Landau doit se comporter de façon identique au voisinage de M et de -M, ce qui implique que dans ce cas, \mathcal{L} est paire.

iv)Les propriétés essentielles de la transition de phase sont contenues dans les 5 premiers termes de \mathcal{L} . Il convient de garder à l'esprit que cette hypothèse n'a aucun fondement mathématique mais est seulement motivée par une aspiration toute naturelle du physicien à la simplicité. Elle suppose que près de la transition, i.e lorsque η est proche de 0, les premiers termes du développement de Taylor sont suffisants pour prédire le comportement du système. Ainsi peut-on simplifier \mathcal{L} sous la forme (4) :

$$\mathcal{L}(\eta, T, p, \{K_i\}) = \sum_{n=0}^{4} a_n(T, p, \{K_i\})\eta^n$$
(4)

v) Puisque seules les dérivées de ${\cal L}$ déterminent le comportement du système au cours de la transition, et que de

plus a_0 est continu dans un voisinage de T_c , il est légitime de poser $a_0 = 0$.

vi) On sait qu'en l'absence de champ extérieur, la phase totalement désordonnée est stable pour des températures suffisament élevées, ce qui implique que $\eta = 0$ est solution de $\frac{\partial L}{\partial \eta} = a_1 = 0$. Par conséquent, si terme linéaire il y a, celui-ci ne peut être dû qu'au couplage avec un champ externe imposé par l'expérimentateur. Puisque l'effet du champ est de stabiliser la phase ordonnée, le terme linéaire est négatif et l'on posera $a_1 = -K$ où K est une constante positive.

vii) Le minimun global de \mathcal{L} doit correspondre à un point stationnaire, i.e tel que la dérivée de \mathcal{L} s'annule, ce qui interdit à \mathcal{L} d'atteindre son minimum sur le bord du domaine de variation de η . En conséquence, le terme dominant a_4 doit être positif.

viii) On supposera que le seul terme dépendant de la température est le terme quadratique a_2 . En outre on se restreindra à une dépendance linéaire en fonction de la température réduite $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$. Il est donc possible de poser $a_2 = \frac{1}{2}a\tau$, où a est une constante. Sous cette hypothèse, on peut prévoir le signe de a. En effet, $a\tau = \frac{\partial^2 L}{\partial \eta^2}(\eta = 0)$ est positif lorsque la phase désordonnée est métastable ou stable, i.e quand $T > T_c$, et négatif dans le cas contraire. Il s'en suit que a est positif.

In fine nous utiliserons par la suite la forme simplifiée (5) de l'énergie de Landau :

$$\mathcal{L} = -K\eta + \frac{1}{2}a\tau\eta^2 - \frac{1}{3}c\eta^3 + \frac{1}{4}b\eta^4$$
 (5)

où $a,\,b$ et c sont des constantes pour un système physique donné.

3. Applications

3.1. Le modèle d'Ising

Le modèle d'Ising consiste à étudier l'interaction de N spins quantifiés selon un axe privilégié z et dont la projection peut valoir -1 ou 1. Les spins sont placés sur les noeuds d'un réseau régulier de dimension d. De plus, on suppose que chaque spin n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, au nombre de z = 2d appelé coordinence. Enfin, le système est plongé dans un champ magnétique B dirigé selon l'axe z. Le modèle d'Ising correspond au modèle d'Heisenberg, dans lequel on ajoute l'hypothèse supplémentaire que l'énergie d'anisotropie est quasi-infinie et impose un axe n le long duquel tous les spins sont colinéaires. Cette contribution constante à l'énergie est due entre autre au couplage spin-orbite.

Le paramètre d'ordre naturel pour décrire la transition est l'*aimantation*, définie comme la moyenne du spin sur un microétat :

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i} S_i.$$
 (6)

Nous allons montrer que l'énergie de Landau (7), notée \mathcal{L}_B , permet de reproduire la transition paraferromagnétique observée sur un système de spins dans



Fig. 1 Description microscopique du modèle d'Ising. Un ensemble de spins $\{S_i\}$ est placé sur un réseau régulier (ici de dimension 2). Les spins sont tous orientés selon le même axe, mais leur sens peut prendre les deux valeurs haut et bas. C'est pourquoi on associe à chaque spin la valeur +1 ou -1 en fonction de son sens. La coordinence z du réseau, définie comme le nombre de plus proches voisins, est le double de la dimension, soit 4 sur cette Figure.

l'approximation du modèle d'Ising¹. Il est possible de justifier la forme de \mathcal{L}_B en remarquant qu'en champ nul, renverser l'orientation de tous les spins ne modifie en rien les propriétés du matériau. Ainsi, l'énergie de Landau doit être paire, d'où l'absence du terme cubique dans l'expression (7).

$$\mathcal{L}_B = -BS + \frac{1}{2}a\tau S^2 + \frac{1}{4}bS^4.$$
 (7)

Sans champ magnétique : Commençons par étudier le cas simplifié où B est nul. L'énergie de Landau (7) se réduit alors à l'expression (8) :

$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{2}a\tau S^2 + \frac{1}{4}bS^4.$$
 (8)

Le paramètre d'ordre à l'équilibre s'obtient en résolvant l'équation :

$$\frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial S} = 0,$$

soit $S(a\tau + bS^2) = 0$. Les solutions s'en déduisent sans difficulté et sont les suivantes :

- S = 0 à toute température.
 - Puisque

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}_0}{\partial S^2} (S=0) = a\tau$$

cette solution est stable si $T>T_c$ et instable sinon.

• $S = \pm \sqrt{-\frac{a\tau}{b}}$ pour $T < T_c$. Puisque

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}_0}{\partial S^2} (S = \pm \sqrt{-\frac{a\tau}{b}}) = -2a\tau,$$

ces deux solutions sont stables pour $T < T_c$.

On observe donc la transition d'un matériau paramagnétique (S = 0) à haute température vers un matériau au caractère ferromagnétique à basse température $(S \neq 0)$, schématisée Figure 2. Ce résultat appelle plusieurs remarques intéressantes. La première est que cette transition de phase est du deuxième ordre au sens d'Ehrenfest parce que le paramètre d'ordre d'équilibre est continu en $T = T_c$. Deuxièmement, la température critique T_c est ici identique à la température de transition, ce qui n'est pas toujours vrai à cause des phénomènes de métastabilité. Enfin, les solutions de l'équation d'équilibre vérifient bien les symétries de l'Hamiltonien (12), en particulier l'invariance par inversion de l'axe z, ce qui explique que deux solutions opposées et complètement équivalentes existent.



Fig. 2 Énergie de Landau \mathcal{L}_0 en champ nul en fonction de l'aimantation S pour trois températures différentes, respectivement inférieure, égale et supérieure à la température critique T_c . Pour $T > T_c$, le seul état d'équilibre est S = 0 et donc le matériau est paramagnétique. Pour T < Tc, il existe deux solutions opposées et équivalentes $S_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{a\tau}{b}}$ et donc le matériau adopte un comportement ferromagnétique.

Avec champ magnétique : À présent, l'expérimentateur impose un champ B non nul au système. L'équation d'équilibre devient :

$$B = a\tau S + bS^3 \tag{9}$$

On remarque immédiatement que la valeur S = 0 n'est plus solution. Autrement dit, l'isotropie du système a été brisée et la direction du champ magnétique devient une direction privilégiée. L'Équation (9) peut en théorie se résoudre analytiquement mais pour des raisons évidentes de clareté et de simplicité, il est suffisant d'étudier qualitativement la nature des solutions à partir des considérations suivantes. En premier lieu, la relation (9), notée $\overline{B}(S,T)$ admet toujours une solution positive stable S_+ sous réserve que $B \geq 0$. Si la température est suffisament faible, il existe deux solutions négatives, dont une seule est stable, notée S_{-} , et différente de $-S_{+}$. Cette différence s'estompe bien entendu lorsque B tend vers zéro, ce qui peut se voir directement sur la Figure 3. En revanche, il existe une température critique $T^\ast,$ dépendant du champ, au delà de laquelle la solution négative n'existe plus. T^* , ainsi que l'aimantation correspondante S^{\ast} s'obtiennent à partir du

^{1.} On suppose par souci de simplicité que le moment magnétique μ de chaque spin est normalisé à 1.

système d'équations :

$$\begin{cases} \overline{B}(S^*, T^*) = B\\ \frac{\partial \overline{B}}{\partial S}(S^*, T^*) = 0 \end{cases}$$
(10)

On en déduit la valeur de $\tau^*=\frac{T^*-Tc}{T_c}$ en fonction du champ magnétique B, ainsi que l'expression de l'aimantation associée S^* :

$$\begin{cases} \tau^* = -\left(\frac{27b}{4a^3}\right)^{1/3} B^{2/3} \\ S^* = -\left(\frac{1}{2b}\right)^{1/3} B^{1/3} \end{cases}$$
(11)

Si $T > T^*$, l'agitation thermique est trop forte et seule la solution S_+ est stable. Dans le cas où $T \leq T^*$, une autre solution S_- apparaît, de signe contraire à celui du champ magnétique. Autrement dit, lorsque le champ magnétique est assez faible, il existe un intervalle de température tel que l'attraction mutuelle des spins est suffisante pour s'opposer à l'interaction avec le champ magnétique, malgré l'agitation thermique.

Justification pour l'expression de \mathcal{L}_B : Nous avons vu que l'expression (7) de l'énergie de Landau permet de retrouver entièrement la physique de la transition paraferromagnétique. C'est une très belle illustration de la puissance de la théorie de Landau, à la fois simple et cohérente, au moins qualitativement, avec les phénomènes réels. Toutefois, il serait encore plus satisfaisant si l'expression de \mathcal{L}_B pouvait se retrouver par la physique statistique. Comme nous allons le voir, il est possible de relier l'énergie de Landau à l'énergie libre F calculée pour un système d'Ising dans l'approximation de champ moyen et dans l'ensemble canonique. Considérons par conséquent un ensemble de spins (on réintroduit ici le moment magnétique de chaque spin μ) dans le cadre du modèle d'Ising, en contact avec un thermostat de température T, placé sur un réseau de coordinence z. Le Hamiltonien associé est :

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu B \sum_i S_i \tag{12}$$

L'expression (12) se simplifie dans l'approximation de champ moléculaire, qui consiste à négliger les fluctuations des spins autour de la valeur moyenne S au deuxième ordre. Cette hypothèse permet d'écrire la relation :

$$-J\sum_{\langle i,j\rangle} S_i S_j \approx \sum_i (-zJSS_i + \frac{1}{2}zJS^2)$$
(13)

où comme précédemment S désigne l'aimantation, i.e le spin moyen. On en déduit que dans le cadre de cette approximation, (12) se réécrit sous la forme d'une somme de termes à un spin, appelé Hamiltonien de champ moléculaire :

$$\mathcal{H}_{CM} = \sum_{i} (-zJSS_i + \frac{1}{2}zJS^2 + \mu BS_i). \tag{14}$$

La fonction de partition par spin s'en déduit aisément :

$$Z = 2 e^{-\frac{\beta z J S^2}{2}} \operatorname{ch}[\beta (JSz + \mu B)]$$
(15)

ainsi que l'energie libre par spin du système :

$$f = -k_B T \ln 2 + \frac{zJS^2}{2} - k_B T \ln ch[\beta(JSz + \mu B)].$$
(16)

Au voisinage de la température critique et en champ faible, il est possible de développer f au quatrième ordre en S et au premier ordre en BS. Pour cela, il suffit d'utiliser le développement de Taylor :

$$\ln \operatorname{ch} \epsilon = \frac{1}{2}\epsilon^2 - \frac{1}{12}\epsilon^4 + \mathcal{O}(\epsilon^6),$$

qui injecté dans (16) et combiné avec l'expression de la température critique

$$T_c = \frac{Jz}{k_B}$$

nous donne :

+

$$f = -k_B T \ln 2 - \left(\frac{T_c}{T}\right) \mu BS$$
$$\frac{1}{2} k_B \left(\frac{T_c}{T}\right) (T - T_c) S^2 + \frac{1}{12} k_B T \left(\frac{T_c}{T}\right)^4 S^4 \qquad (17)$$

Par conséquent, en se plaçant au voisinage de la transition, i.e en supposant $T \approx T_c$, on obtient l'expression (18) dont la forme nous est déjà familière.

$$f + k_B T_c \ln 2 \approx -\mu BS + \frac{1}{2} k_B T_c \tau S^2 + \frac{1}{12} k_B T_c S^4 \quad (18)$$

On remarque en effet que (18) est identique à l'expression (7) de l'énergie de Landau en prenant comme paramètres $a = k_B T_c$ et $b = \frac{1}{2} k_B T_c$.

Or l'équilibre du système de spins en contact avec un thermostat de température T s'obtient par minimisation de l'énergie libre. Il a donc été montré que résoudre le problème du modèle d'Ising dans l'approximation de champ moléculaire au voisinage du point de transition est équivalent à minimiser l'énergie de Landau (7).



Fig. 3 Relation $\overline{B}(S,T) = a\tau S + bS^3$ en fonction de S pour trois températures différentes T_c , T^* et $T < T^*$. La droite horizontale représente la valeur du champ magnétique B. Pour $T < T^*$, il existe deux aimantations d'équilibre stable S_+ et S_- et une troisième instable. Pour la température T^* , la courbe $\overline{B}(S,T)$ est tangente à la droite d'équation f(S) = B, et le point commun aux deux courbes est d'abscisse S^* .

JPCE ENS de Lyon, Vol. 1. No. 1., Février 2016, p. 23 - 30

3.2. Un milieu hétérogène : le supraconducteur

La supraconductivité : Après avoir étudié les propriétés physiques du modèle d'Ising, qui est un exemple très courant en transition de phase de par sa simplicité (apparente!) et son caractère très pédagogique, nous allons nous tourner vers un système plus compliqué, et qui par conséquent ne sera traité que de façon superficielle, à savoir la supraconductivité. La phase supracondutrice d'un métal est caractérisée par l'absence totale de résistivité électrique et apparaît en deçà d'une température critique T_c , généralement de l'ordre de quelques Kelvins. Ces matériaux sont également connus pour leur propension à expulser les lignes de champ magnétique lorsqu'un aimant est présent à proximité, qui lévite ainsi au dessus du métal supraconducteur. Ce phénomène spectaculaire est appelé effet Meissner. La supraconductivité est aujourd'hui expliquée par la formation dans le métal de paires d'électrons de spins et d'impulsions opposés, appelées paires de Cooper, dont la conduction s'effectue sans aucune perte d'énergie. Avant de s'attaquer à l'application de la théorie de Landau aux supraconducteurs, ce qu'on appelle la théorie de Landau-Ginzburg, il est nécessaire de présenter succinctement les modifications apportées au postulat fondamental de la Section 2.2 dans le cas des systèmes inhomogènes.

Théorie de Landau des systèmes inhomogènes : Considérons un système diphasique Σ occupant un volume V de l'espace et décrit par un paramètre d'ordre $\eta(\mathbf{r})$ fonction de tout point \mathbf{r} appartenant à V. Il paraît naturel au premier abord de définir la fonctionnelle de Landau \mathcal{L} à partir d'une densité \mathscr{L} vérifiant les propriétés i) à viii) de la Section 2.2 via la relation intégrale :

$$\mathcal{L}[\eta] = \int_{V} \mathscr{L}(\eta(\boldsymbol{r})) d\boldsymbol{r}$$
(19)

Cette définition repose implicitement sur l'hypothèse que l'énergie de Landau est additive, ce qui n'est pas vrai en général, puisque toute hétérogénéité implique l'existence d'un coût énergétique de surface. Par conséquent, \mathcal{L} possède également une contribution d'autant plus grande que les variations spatiales du paramètre d'ordre sont rapides. Nous supposerons que ce terme supplémentaire est proportionnel à $(\nabla \eta)^2$ et nous écrirons donc :

$$\mathcal{L}[\eta] = \int_{V} [\mathscr{L}(\eta(\boldsymbol{r})) + \gamma(\boldsymbol{\nabla}\eta)^{2}] d\boldsymbol{r}$$
(20)

où γ est une constante positive, puisque l'inhomogénéité est défavorable énergétiquement.

Théorie de Landau-Ginzburg : Considérons désormais un métal dans sa phase supraconductrice. Dans la théorie de Landau-Ginzburg des supraconducteurs, le paramètre d'ordre est la fonction d'onde effective des paires de Cooper dans le métal $\psi(\mathbf{r})$, qui est une fonction de la position. On suppose que le métal est refroidi à une température $T < T_c$ controlée par l'expérimentateur et est plongé dans un champ d'excitation magnétique \mathbf{H} . L'induction magnétique en tout point de l'espace sera notée \mathbf{B} , et le potentiel vecteur associé est \mathbf{A} . La densité volumique d'énergie de Landau, que l'on assimile à la densité volumique d'énergie libre, se décompose en plusieurs termes qui sont les suivants :

- la partie analytique en $\psi : a\tau |\psi|^2 + b|\psi|^4$, où *a* et *b* sont strictement positifs;
- la partie magnétique : $\frac{B^2}{2\mu_0}$;
- la partie cinétique : $\frac{|\widehat{p}\psi|^2}{2m} = \frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\psi qA\psi|^2,$
 - où $\hat{p} = -i\hbar \nabla qA$ est l'opérateur impulsion, et *m* et *q* sont respectivement la masse et la charge effectives des porteurs de charges.

On en déduit la densité totale d'énergie de Landau par sommation des différentes contributions :

$$\mathscr{L} = a\tau|\psi|^2 + b|\psi|^4 + \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2m}|i\hbar\nabla\psi + qA\psi|^2 \quad (21)$$

L'équilibre s'obtient en minimisant la fonctionnelle (20), égale à l'intégrale de la densité \mathscr{L} donnée par (21), par rapport à la fonction d'onde conjuguée ψ^* d'une part et par rapport au potentiel vecteur \mathbf{A} d'autre part. L'équation d'Euler-Lagrange appliqué à \mathscr{L} par rapport à ψ^* fournit la relation 22 dans l'hypothèse où l'impulsion des paires de Cooper est tangente à la surface du matériau. Cette relation est appelé *première équation de Landau-Ginzburg* et impose une condition entre les valeurs à l'équilibre de ψ et \mathbf{A} .

$$a\tau\psi + 2b\,\psi|\psi|^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\boldsymbol{\nabla} - \frac{iq\boldsymbol{A}}{\hbar}\right]^2\psi = 0 \tag{22}$$

De même, on tire de l'équation d'Euler-Lagrange relative à la variable \boldsymbol{A} la seconde équation de Landau-Ginzburg, relation (23). Dans cette expression, \boldsymbol{j} désigne la densité volumique de courant de charge et est relié au champ magnétique par l'équation de Maxwell-Ampère en régime stationnaire $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j}$.

$$\boldsymbol{j} = \frac{i\hbar q}{2m} \left[\boldsymbol{\psi} \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\psi}^* - \boldsymbol{\psi}^* \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\psi} \right] - \frac{q^2}{m} \boldsymbol{A} |\boldsymbol{\psi}|^2$$
(23)

La seconde équation de Landau-Ginzburg permet d'obtenir une condition sur le champ magnétique \boldsymbol{B} en substituant ψ par sa valeur d'équilibre. La résolution de l'Équation (22) montre que si la partie magnétique de l'impulsion $q\boldsymbol{A}$ est négligeable devant la quantité de mouvement $\hbar \nabla \psi$, alors la fonction d'onde à l'équilibre peut s'écrire $\psi = \sqrt{n}e^{i\theta}$ suffisament loin de la surface du métal, où nest la densité en porteurs de charges et θ un facteur de phase. L'Équation (23) se réduit alors à

$$\boldsymbol{j} = \frac{nq}{m} (\hbar \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{\theta} - q\boldsymbol{A}) \tag{24}$$

Le rotationnel de l'Équation (24) associé à l'équation de Maxwell-Ampère et la relation $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$ imposent la condition :

$$\frac{1}{\mu_0} \boldsymbol{\nabla} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B}) = -\frac{nq^2}{m} \boldsymbol{B}$$
(25)

qui, compte tenu de la conservation du flux de \boldsymbol{B} et de la



Fig. 4 Module de l'aimantation M en fonction de la température pour trois valeurs de l'excitation magnétique H_1 , H_2 et H_3 . Pour $T > T_c$, l'aimantation du métal est nulle et donc le métal a un comportement "normal". Lorsque Test de l'ordre de T_c , l'aimantation croît et tend rapidement vers l'opposée de l'excitation magnétique pour $T < T_c$: le matériau devient supraconducteur. Il existe donc une zone de transition (zone colorée sur la Figure) autour de la température critique dans laquelle l'aimantation varie rapidement de 0 à sa valeur limite -H. Il est à noter que l'aimantation ne peut pas augmenter indéfiniment lorsque ${\cal H}$ croît, mais devient nulle au delà d'une valeur critique $H_{c,1}$ dans le cas des supraconducteurs de première espèce, ou bien se met à décroître jusqu'à s'annuler pour une deuxième valeur critique de l'excitation $H_{c,2} > H_{c,1}$ pour des supraconducteurs de seconde espèce.

définition de la longueur de London :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n q^2}\right)^{1/2} \tag{26}$$

se met sous la forme (27), appelée équation de London.

$$\Delta \boldsymbol{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \boldsymbol{B} = 0. \tag{27}$$

Or on peut montrer grâce à l'Èquation (22) que lorsqu'on pénètre dans le métal à une profondeur supérieure à une certaine longueur de corrélation ξ , la densité de porteurs de charges n peut en première approximation s'écrire $n = -\frac{a\tau}{2b}$. Par conséquent, en dessous de la température critique T_c , le champ magnétique à l'intérieur du métal décroît exponentiellement sur une distance $\lambda_L \propto \tau^{-1/2}$ d'autant plus petite que T est éloignée de T_c . λ_L est toujours très faible devant la taille caractéristique du système, sauf au voisinage immédiat de la transition. On peut donc considérer dans ce régime que B est nul dans le métal, ce qui implique que l'aimantation M est opposée à l'excitation magnétique H.

Lorsque la température est supérieure à T_c , la valeur n = 0 est la seule valeur possible qui minimise l'énergie de Landau, et par suite le champ magnétique B est constant dans le matériau et égal à H, ce qui implique que l'aimantation M est nulle. Le métal est alors dans sa phase normale.

Déterminons à présent l'ordre de la transition. On sait qu'au voisinage de la transition, $\lambda_L \to \infty$. Considérons une excitation magnétique $H = He_z$ dirigée selon l'axe z tangent à la surface d'un supraconducteur occupant le demi-espace x > 0. Notons $B = B(x)e_z$ le champ magnétique dans le métal. La résolution de l'Équation (23) aboutit à $B(x) = \mu_0 H e^{-x/\lambda_L}$ et donc à l'aimantation $M = H(e^{-x/\lambda_L} - 1)$. Lorsque $T \to T_c$ par valeur inférieure, $\lambda_L \to \infty$ et donc la valeur moyenne de M ne vaut plus -H mais tend continûment vers 0. Ceci prouve que la transition métal normal-supraconduteur est du deuxième ordre. La théorie de Landau-Ginzburg permet de déduire bien d'autres propriétés des supraconducteurs qui ne seront pas abordées ici, mais sont traités dans [3].

4. CONCLUSION

La théorie de Landau offre un moyen simple et élégant de déterminer le comportement d'un matériau subissant une transition de phase avec paramètre d'ordre, comme le montre le cas du modèle d'Ising. Une application importante est la théorie de Landau-Ginzburg de la supraconductivité qui, bien que plus complexe, permet de prédire de nombreuses caractéristiques des métaux supraconducteurs. Nous avons également vu que cette théorie peut se justifier à partir d'une approximation de champ moyen. Il est à noter cependant que la théorie de Landau ne permet pas de prédire la température de transition exacte, mais seulement d'étudier le comportement du système au voisinage de la transition. Ceci montre en particulier l'importance inattendue des symétries des phases en présence. Pour prédire la température de transition, il est nécessaire de se tourner vers des approches faisant appel au groupe de renormalisation.

Remerciements

Je tiens à remercier David Rodney pour sa relecture attentive de l'article et ses remarques éclairées, ainsi que pour ses corrections des travaux dirigés de transition de phase qui m'ont beaucoup apporté.

Références

- P. PAPON, J. LEBLOND et P.H.E. MEIJER. "Physique des transitions de phases". In : 2ème édition. Dunod, 2002. Chap. 1.
- [2] Michel HÉRITIER. "Mécanique statistique et transitions de phase". In : Cours du DEA de Physique des Solides. Sous la dir. d'Université D'ORSAY. T. https ://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00092939/document. 1997-1998.
- P.M. DUXBURY. "Part 4 : Ginzburg-Landau theory, modeling of dynamics and scaling in complex systems". In : Cours de Physique statistique. Sous la dir. de Michigan State UNIVERSITY.

T. http://www.pa.msu.edu/duxbury/courses/-phy831/LectureNotesAndProblemsPart4.pdf. 2011.

ÉRIC BRILLAUX
 M1 Sciences de la Matière
 ENS de Lyon - Université Lyon 1
 eric.brillaux@ens-lyon.fr