

9 Systèmes avec interaction

9.1 Gaz réel et développement du viriel

Jusqu'ici, on a considéré des systèmes simples sans interactions (gaz parfait, oscillateur harmonique, etc). Maintenant, on va appliquer les méthodes de la physique statistique aux systèmes avec interaction.

Considérons un gaz avec interaction : son hamiltonien est donné par :

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

L'équation d'état n'est plus celle du gaz parfait; cependant, elle s'en approche dans la limite de basse densité $\rho \rightarrow 0$ (gaz très dilué). On peut obtenir les corrections à l'équation du gaz parfait sous forme d'une série de puissances de la densité :

$$\frac{p}{T} = \rho + b_2(T) \rho^2 + b_3(T) \rho^3 + \dots + b_n(T) \rho^n + \dots$$

où $b_1(T) = 1$ et chaque coefficient $b_i(T)$ ne dépend que de la température. C'est le *développement du viriel*. Ces coefficients peuvent être calculés de façon systématique; dans la suite, nous nous limiterons au calcul de $b_2(T)$.

Pour calculer les coefficients du viriel, il est pratique d'utiliser l'ensemble grand-canonique.

On commence par calculer la fonction de partition : posons $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m T}}$: c'est une grandeur qui a la dimension d'une longueur (en mécanique quantique, cette grandeur correspond à la longueur d'onde à température T), et soit

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

On peut exprimer la fonction de partition en fonction de z :

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\beta\mu} \cdot \frac{1}{h^3} \cdot (2\pi m T)^{\frac{3}{2}} \right)^N \cdot \underbrace{\left[\int e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} \cdot \prod_{i=1}^N dq_i \right]}_{A_N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} A_N \end{aligned}$$

où

$$A_N = \int dq_1 \dots \int dq_N \cdot \exp \left[-\frac{1}{T} U(q_1, \dots, q_N) \right] \quad (1)$$

Les trois premiers coefficients sont

- $A_0 = 1$

- $A_1 = V$ car il faut au moins deux particules pour avoir des interactions.
- $A_2 = \int \int dq_1 dq_2 \cdot \exp[-\beta U(|q_1 - q_2|)]$: l'interaction à deux corps ne dépend que de la distance entre les deux particules.

Pour le calcul de A_2 dans la limite thermodynamique, on pose $q = q_1 - q_2$, $Q = (q_1 + q_2)/2$, avec le Jacobien $\left| \frac{\Delta(q_1, q_2)}{\Delta(q, Q)} \right| = 1$, et on suppose que le volume est assez grand pour pouvoir négliger les effets de bord, \Rightarrow

$$A_2 \simeq \int \int dq dQ \cdot \exp[-\beta U(q)] = V \int \exp[-\beta U(q)] \cdot dq$$

L'équation d'état s'obtient facilement à partir du grand potentiel

$$\Phi = -pV = -T \ln Z_{gc} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{T} = \frac{1}{V} \ln Z_{gc}$$

avec Z_{gc} réexprimée en fonction du nombre de particules (ou de la densité)

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln Z_{gc}) = z \frac{\partial}{\partial z} (\ln Z_{gc}) \quad \Rightarrow \quad \rho(z) = \frac{\langle N \rangle}{V} = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{V} \ln Z_{gc} \right)$$

Développons $\frac{1}{V} \ln Z_{gc}$ en puissance de z :

$$\frac{1}{V} \ln Z_{gc} = \frac{p}{T} = z + \frac{a_2}{2!} z^2 + \frac{a_3}{3!} z^3 + \dots$$

et donc

$$\rho(z) = z + a_2 z^2 + \frac{a_3}{2!} z^3 + \frac{a_4}{3!} z^4 + \dots$$

Pour obtenir $\frac{p}{T}$ en fonction de ρ , il faut éliminer z entre les deux séries. Faisons le à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \rho(z) &= z + a_2 z^2 + o(z^3) \quad \Rightarrow \\ z &= \rho(z) - a_2 z^2 + o(z^3) = \rho(z) - a_2 \rho(z)^2 + o(\rho(z)^3) \end{aligned}$$

On remplace l'expression de z dans celle de $\frac{p}{T}$, et on trouve au deuxième ordre:

$$\frac{p}{T} = \rho - a_2 \rho^2 + \frac{a_2}{2} \rho^2 + O(\rho^3) = \rho - \frac{a_2}{2} \rho^2 + O(\rho^3)$$

On en conclut que le deuxième coefficient du développement du viriel est $b_2 = -\frac{a_2}{2}$

Il faut maintenant calculer a_2 .

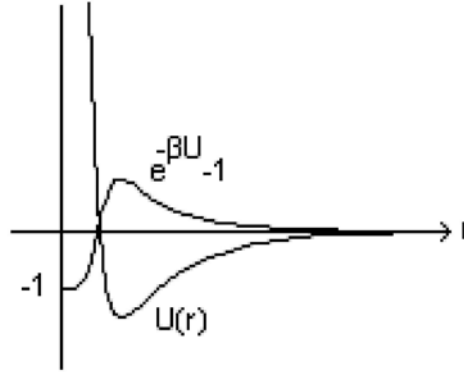
$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} Z_{gc} = A_0 + z A_1 + z^2 \frac{A_2}{2} + o(z^3) \\ \ln(1+z) = z - \frac{z^2}{2} + o(z^3) \end{array} \right. &\Rightarrow \\ \frac{1}{V} \ln Z_{gc}(z) &= \frac{1}{V} \left[A_1 z + \frac{A_2}{2} z^2 - \frac{A_1^2}{2} z^2 + o(z^3) \right] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$a_2 = \frac{1}{V} (A_2 - A_1^2)$$

Des expressions pour A_1 et A_2 (dans la limite thermodynamique), on tire

$$a_2 = \int d^3q \cdot [e^{-\beta U(q)} - 1]$$

Typiquement, $U(r)$ est un potentiel moléculaire fortement répulsif à l'origine, et intégrable à l'infini. Pour un tel potentiel : à $r \rightarrow 0$, $e^{-\beta U} - 1 \rightarrow -1$; à $r \rightarrow \infty$, $e^{-\beta U} - 1 \sim \beta U$ est aussi intégrable à l'infini.

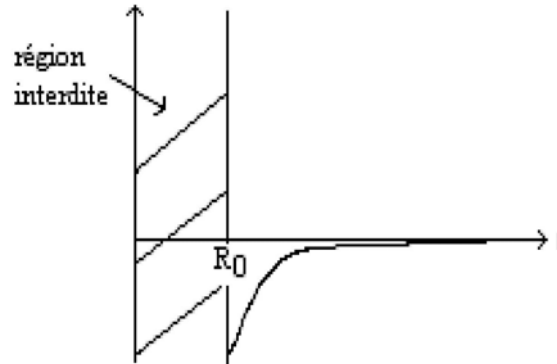


Le signe de a_2 détermine si l'interaction est effectivement attractive ou répulsive. Lorsque l'attraction domine, $a_2 > 0$ et $p < p_{\text{gaz parfait}} = \rho T$. Si par contre c'est la répulsion qui domine, $a_2 < 0$ et $p > p_{\text{gaz parfait}}$.

Pour des sphères dures impénétrables de rayon $R/2$ sans attraction,

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < R \\ 0 & \text{si } r > R \end{cases} \Rightarrow a_2 = - \int_{|q| < R} d^3q = -\frac{4}{3}\pi R^3 < 0 \quad \text{et} \quad b_2 = -\frac{a_2}{2} = \frac{2}{3}\pi R^3$$

Exercice : considérer des sphères impénétrables de rayons r_0 mais qui interagissent avec un potentiel $U(r)$ qui correspond à la force de Van Der Waals, et qui a la forme suivante :



U est "infiniment" répulsif si $r < 2r_0$, et attractif sinon. Dans ce cas, b_2 dépend de la température, et on trouve, dans la limite de faible densité, la formule de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{\alpha}{V^2}\right) (V - V_0) = T$$

où V_0 correspond à une correction due au volume exclu.

Mentionnons pour terminer qu'il est possible de définir un algorithme systématique pour calculer les coefficients du viriel appelé développement de Mayer. Ces coefficients sont alors donnés par des intégrales multiples de produits de fonctions de Mayer ($e^{-\beta U(q)} - 1$).

9.2 Modèle d'Ising, brisure de symétrie et approximation du champ moyen

On considère un système réticulaire ("lattice system") de "spins" à deux états possibles $\sigma = \pm 1$, sur un réseau carré de N sites (en d dimensions). Il peut s'agir de spins quantiques $s = \frac{1}{2}$, ou bien d'un système classique avec deux états microscopiques, par exemple un moment magnétique avec une anisotropie qui l'aligne parallèlement à un axe de sorte que les valeurs possibles soient $\pm\mu$.

Sur chaque site i du réseau, on ne considère que la variable $\sigma_i = \pm 1$. Un état du système est caractérisé par le N-uple $(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$, donc l'espace des configurations est $\Omega = \{1, -1\}^N$, et on a 2^N états possibles.

Le hamiltonien (l'énergie) du système dans l'état $\{\sigma_i\} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ est

$$H(\{\sigma_i\}) = - \sum_{\{i,j\}} J_{ij} \cdot \sigma_i \cdot \sigma_j$$

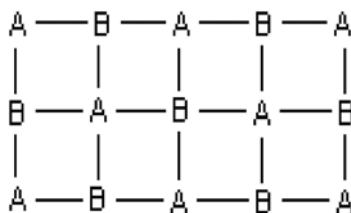
et la fonction de partition est

$$Z(T) = \sum_{\{\sigma_i\} \in \Omega} e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}}$$

où J_{ij} est la constante d'interaction entre les deux sites i et j . On peut distinguer les deux cas suivants :

- $J_{ij} > 0$: l'énergie est minimale si les spins sont parallèles; on parle de constantes d'interaction *ferromagnétiques*.
- $J_{ij} < 0$: les spins ont tendance d'être antiparallèles afin de minimiser l'énergie; on parle dans ce cas de constantes d'interaction *antiferromagnétiques*.

Sur des réseaux "bipartites" (qui peuvent être divisés en deux sous-réseaux A et B telle que toutes les connections se font entre A et B uniquement), les modèles d'Ising avec J et $-J$ sont équivalents.



En effet, inverser $\sigma_j \rightarrow -\sigma_j$ sur tous les sites B est équivalent à changer J en $-J$.

Le modèle d'Ising est un modèle de ferromagnétisme (où une brisure de la symétrie de rotation des moments magnétiques conduit à une aimantation spontanée non nulle); Il joue aussi un rôle très important dans l'étude de la théorie des transitions de phases. Bien que le système soit facile à définir, son comportement est très compliqué.

L'existence ou non d'une transition de phase dépend de la dimension du système. On peut résoudre de façon exacte le modèle d'Ising si $d = 1, 2$, et on trouve les résultats suivants :

- $d = 1$: pas de transition de phase
- $d = 2$: transition de phase à une température T_c : à $T < T_c$, on trouve une aimantation moyenne $\langle \sigma_i \rangle \neq 0$, et à $T > T_c$, $\langle \sigma_i \rangle = 0$
- $d > 2$: pas de solution exacte mais numériquement, on trouve une transition de phase à une température finie T_c .

La théorie des transitions de phase est un sujet avancé qui sera étudié dans le cours de physique statistique III. Dans notre cours, on va considérer le modèle d'Ising dans l'approximation du champ moyen. Cette approximation ne dépend pas de la dimension du système, elle est exacte dans la limite $d \rightarrow \infty$, et donne un faux résultat dans le cas $d = 1$. Pour des dimensions intermédiaires, elle ne donne qu'une description qualitative de la transition.

On dit qu'on a une brisure de symétrie quand l'état du système présente moins de symétries que son hamiltonien.

Une transition de phase dans le modèle d'Ising est associée à une brisure de symétrie : la symétrie $\{\sigma_i\} \rightarrow \{-\sigma_i\}$ ne change pas l'énergie $H(\{\sigma_i\})$ du système, ni sa fonction de partition. Donc on trouve :

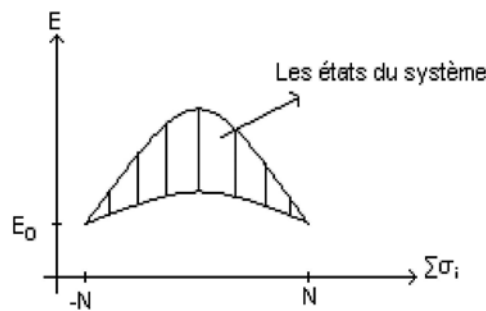
$$\langle \sigma_k \rangle = \frac{1}{Z(T)} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_k \cdot e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}} = 0$$

car pour chaque état $\{\sigma_i\}$, il existe un état $\{-\sigma_i\}$ et

$$\sigma_k \cdot e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}} + (-\sigma_k) \cdot e^{-\frac{H(\{-\sigma_i\})}{T}} = 0$$

où σ_k représente un site k particulier. Ceci est toujours le cas dans un système *fini*. Mais *dans la limite thermodynamique* $N \rightarrow \infty$, à températures suffisamment basses $T < T_c$, on peut avoir le phénomène de *brisure de symétrie* : $\langle \sigma_k \rangle \neq 0$.

La raison est la suivante :



E_0 représente l'énergie fondamentale du système. Dans le cas J positif, cette énergie correspond au deux états fondamentaux : $\omega_+ = (1, 1, 1, \dots)$ et $\omega_- = (-1, -1, -1, \dots)$.

$$E_0 = H(\omega_{\pm}) = - \sum_{\{i,j\}} J_{ij} = -\frac{N}{2} \cdot \bar{J}$$

où $\bar{J} = \sum_i J_{ij}$ est la somme des constantes d'interaction connectées à un site j particulier.



Pour un réseau carré d -dimensionnel, avec l'interaction J entre plus proches voisins, on trouve que $\bar{J} = 2 \cdot d \cdot J$; (par exemple, pour $d = 2$, chaque site a 4 plus proches voisins).

A $T = 0$, les fluctuations thermiques sont nulles et le système se trouve dans l'un des deux états ω_{\pm} donc la symétrie est brisée. Formellement, on peut introduire un champ magnétique infinitésimal B qui favorise l'un des deux états fondamentaux : $H \rightarrow H - B \sum \sigma_i$. Grâce à ce champ, une des deux probabilités (p_+ et p_-) est nulle, l'autre vaut un, donc $\langle \sigma_i \rangle = p_+ - p_- = -1$ si B est négative, $+1$ si B est positive. Après, on prend la limite $B \rightarrow 0$, mais la limite $\lim_{B \rightarrow 0} \langle \sigma_i \rangle = \pm 1$ reste non-nulle.

A une température finie $T > 0$, dans un système fini, $\lim_{B \rightarrow 0} \langle \sigma_i \rangle = 0 \Rightarrow$ pas de brisure de symétrie.

Dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$ à $T < T_c$, les limites ne commutent pas et on trouve $\lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \sigma_i \rangle \neq 0$. La possibilité d'obtenir une telle phase dépend du système et de sa dimension.

Une description qualitative de la brisure de symétrie est *l'approximation du champ moyen* :

Considérons un spin au site i . Il est soumis à l'interaction des spins voisins qui créent un champ local aléatoire $B_i = \sum_{j \neq i} J_{ij} \sigma_j$. L'approximation du champ moyen consiste à remplacer le champ B_i par sa valeur moyenne

$$\langle B_i \rangle = \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle = \bar{J} \cdot m$$

où $m = \langle \sigma_j \rangle$ est l'aimantation moyenne. Si on applique un champ externe B , le champ effectif ressenti par le spin au site i est

$$B_{eff} = \bar{J} \cdot m + B$$

Le hamiltonien effectif pour ce spin σ_i est

$$H_{eff} = -B_{eff} \cdot \sigma_i$$

donc, la fonction de partition est

$$Z(T) = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \exp \left(\frac{B_{eff} \cdot \sigma_i}{T} \right)$$

et l'aimantation

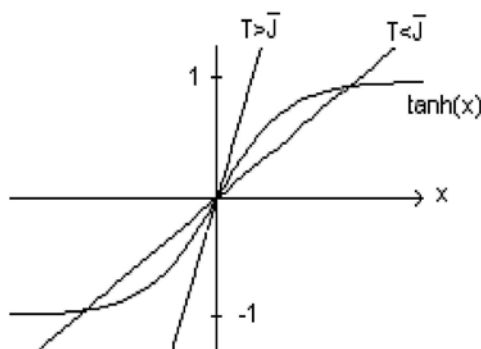
$$m = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i \cdot \exp \left(\frac{B_{eff} \cdot \sigma_i}{T} \right) = \frac{\exp(\beta \cdot B_{eff}) - \exp(-\beta \cdot B_{eff})}{\exp(\beta \cdot B_{eff}) + \exp(-\beta \cdot B_{eff})}$$

$$m = \tanh \left(\frac{\bar{J} \cdot m + B}{T} \right)$$

On considère maintenant le système en absence de champ extérieur, $B = 0$. L'équation qui détermine l'aimantation moyenne est

$$\tanh x = \frac{T}{\bar{J}}x$$

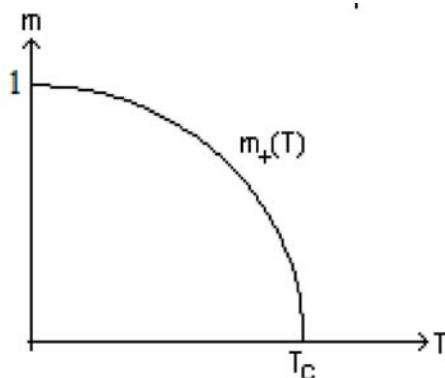
où $x = m\bar{J}/T$. Graphiquement, on trouve



- à $T > T_c$: on a $m = 0$ comme solution unique
- $T < T_c$: $m = 0$ n'est pas une solution physique (pas un minimum de l'énergie libre) et on a deux solutions possibles : m_+ et $m_- = -m_+$ qui correspondent à une aimantation spontanée non-nulle.

Ici T_c est la température de transition (la température critique). Pour notre modèle d'Ising, dans l'approximation du champ moyen, $T_c = \bar{J}$.

Dans la limite $T \rightarrow 0$, la pente de la droite tend vers 0 et le point $x_+ \rightarrow +\infty$. Dans cette limite, on peut approximer $\tanh x_+ \approx 1$, et par conséquent $x \approx \bar{J}/T \Rightarrow m_+ \rightarrow 1$.



Remarque : Une autre interprétation de l'approximation du champ moyen est donnée par la méthode variationnelle (voir exercice) : on considère une distribution de probabilité indépendante pour chaque spin :

$$\begin{aligned} P(\sigma = +1) &= p_+ \\ P(\sigma = -1) &= p_- \end{aligned}$$

avec $p_+ + p_- = 1$. Ensuite, on minimise l'énergie libre $F = U - TS$ et on retrouve la même équation que dans l'approximation du champ moyen.