$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \left[1 - e^{-\beta w(r)}\right]$$

$$\simeq 2\pi \underbrace{\int_0^d r^2 dr}_{w_r \to \infty} + 2\pi \int_d^\infty r^2 dr \, \beta w_{att}(r)$$

car $\beta w_{att} < 1$

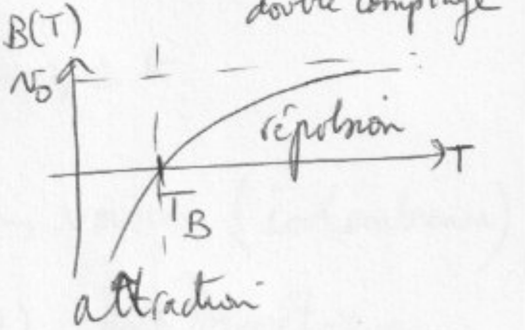
Soit $\boxed{B(T) \simeq \frac{2\pi d^3}{3} - \frac{a}{k_B T}}$ $\quad a = -2\pi \int_d^\infty r^2 w_{att}(r)\, dr > 0$

On note $v_0 = \frac{2\pi d^3}{3}$ le volume exclu

$\frac{4\pi d^3}{3} \times \frac{1}{2}$ double comptage

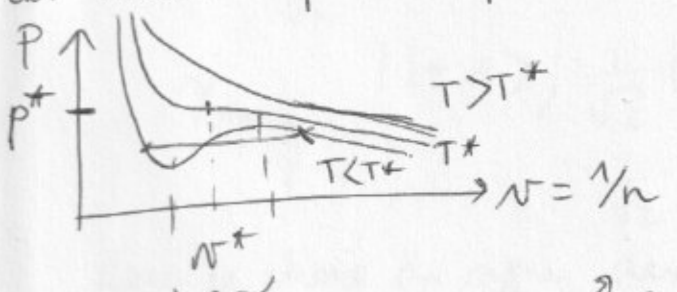
$$B(T) = v_0 \left(1 - \frac{T_B}{T}\right)$$

où $T_B = \frac{a}{k_B v_0}$ est la température de Boyle



$$\beta p = n + B(T) n^2 + d^3 n^3$$

car sinon $p \to \infty$ pour $T < T_B$ et $n \to \infty$



$v^* = \sqrt{3}\, d^3$

$k_B T^* = \frac{a}{v_0 + \sqrt{3}\, d^3}$

instable car $p \nearrow$ quand $v \nearrow \Rightarrow$ construction de Maxwell.

<u>Rem</u> : équation de van der Waals $\left[p + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right]\left(V - N v_0\right) = N k_B T$

3) Ferromagnétisme

On considère un matériau ferromagnétique

Spin des ions magnétiques $\uparrow \downarrow \uparrow$ $\quad T_c$: température de Curie

parallèles à basse $T < T_c$ $\quad \uparrow \uparrow \uparrow$

Pour $T > T_C$ la phase est paramagnétique $\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \sim \frac{1}{T-\theta}$

exemples : Fe $T_C = 1041\,K$ Ni $T_C = 630\,K$

$\theta = 1093\,K$ $\theta = 650\,K$

Pour comprendre ces phénomènes, il faut considérer les interactions entre ions magnétiques.

- interaction entre dipôles $\varepsilon_{ij} \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} \sim 7\,10^{-6}\,eV$

  ($r \simeq 2\,\mathring{A}$ $\mu_i \sim \mu_j \simeq \mu_B$)

  importante que pour $T \leq \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B} \simeq 0{,}1\,K$

- interaction d'échange entre e^- d'ions voisins (coulombienne)

  $\Psi_{tot}(1,2) = \phi_{orbital}(1,2)\, \chi_{spin}(1,2)$ antisymétrique

  $$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_1(r_1)\,\phi_2(r_2) \pm \phi_1(r_2)\,\phi_2(r_1)\right]$$

  spin total

  χ_{spin} $\left\{ \begin{array}{l} |++\rangle,\ \frac{1}{\sqrt{2}}\,|+-\rangle + |-+\rangle,\ |--\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\,|+-\rangle - |-+\rangle \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} S = 1 \quad g_S = 3 \\ S = 0 \quad g_S = 1 \end{array}$

  donc le choix du signe dans ϕ dépend de S

  et $\varepsilon = \langle \phi | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi \rangle = \text{cte} - 2S(S+1)\,J$

  où $J = \frac{1}{2}\int \frac{e^2}{r_{12}}\, \phi_1(r_1)\,\phi_1^*(r_2)\,\phi_2(r_2)\,\phi_2^*(r_1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \gtrless 0$ selon le matériau

  intégrale d'échange.

Comme $\hat{S}^2 = S(S+1) = \frac{3}{2} + 2\,\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ spins des ions

$$\Rightarrow \boxed{H = \text{cte} - \sum_{\{i,j\}} J_{ij}\, \hat{\sigma}_i \cdot \hat{\sigma}_j}$$

$\sum_{\{i,j\}} = \frac{1}{2} \sum_{i,\, j \neq i}$

paires d'ions

Quantiquement les opérateurs de spin $\hat{\sigma}$ conduisent au calcul de $Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}}$ où Tr revient à faire la somme sur tous les états $|m_1, m_2 \dots m_N\rangle$ possibles (au nombre de $(2S+1)^N$).

Calcul très difficile $\Rightarrow$ On utilise des modèles simplifiés

<u>Modèle d'Ising</u> : la dimension de $\hat{\sigma}$ est 1 (spins $\frac{1}{2}$) et les interactions sont limités aux voisins $\langle i,j \rangle$

Résultats exacts en $d=1$ (Ising) et $d=2$ (Onsager).

En $d=3$, on va utiliser l'approche de <u>champ moyen</u>.

Application d'un champ magnétique $\vec{B} = -B\vec{e}_z$:

$$H = -\frac{g\mu_B B}{2} \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$$

en notant $h = \frac{g\mu_B B}{2}$, on a

$$\boxed{H = -h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j}$$

terme d'interaction
$\to$ pas une somme de H_i indep.

$$\sigma_i \sigma_j = (\sigma_i - m)(\sigma_j - m) + m(\sigma_i + \sigma_j) - m^2$$

où $m = \langle \sigma \rangle$ et on suppose que $\delta\sigma_i = \sigma_i - m \ll m$.

alors $H \simeq -h \sum \sigma_i - Jm \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i + \sigma_j + Jm^2 \sum_{\langle i,j \rangle} 1$

en notant le nombre de coordination z : $\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} = \frac{Nz}{2}$

et $\boxed{H_{CM} = \frac{J}{2} z m^2 N - (h + Jzm) \sum_{i=1}^{N} \sigma_i} + \mathcal{O}(\delta\sigma_i)$

$= \sum_{i=1}^{N} H_i(\sigma_i, m)$ hamiltoniens indépendants $H_i = \frac{J}{2} z m^2 - h_{eff}\, \sigma_i$

mais m reste inconnu !

$$Z = \zeta^N \quad \text{où} \quad \zeta = \sum_{\sigma = \pm 1} e^{\beta h_{eff} \sigma_i}\, e^{-\beta \frac{J m^2 z}{2}} \quad \text{où } h_{eff} = h + Jzm$$

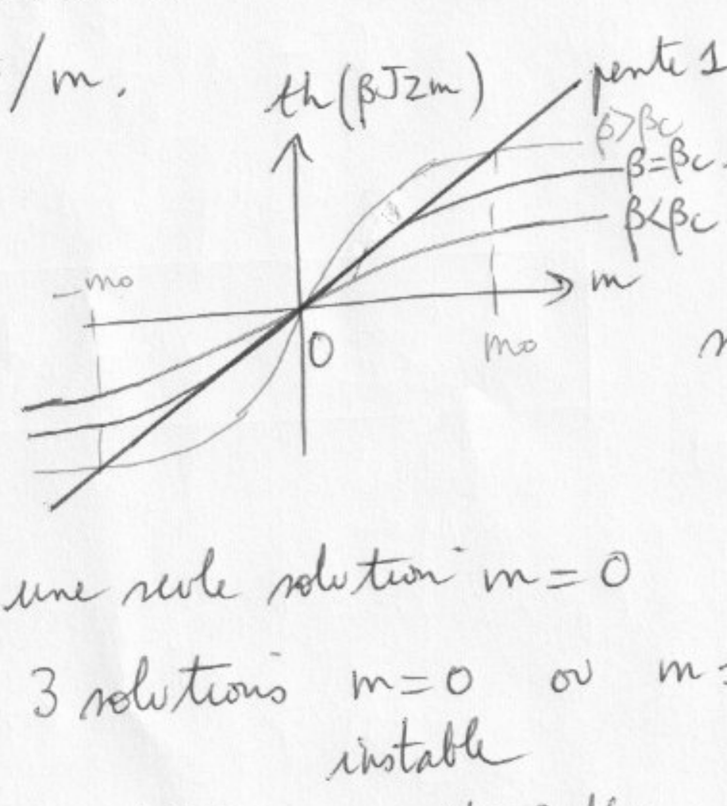
soit $\zeta = 2 e^{-\beta \frac{Jz}{2} m^2} \operatorname{ch}(\beta h_{eff})$

Equation auto-cohérente $m = \langle \sigma \rangle = \dfrac{\sum \sigma_i\, e^{-\beta H}}{\zeta} = \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial \ln \zeta}{\partial h}$

soit $\boxed{m = \operatorname{th}[\beta(h + Jzm)]}$

<u>Rem</u> : Elle s'obtient aussi en calculant $f = -\frac{1}{\beta} \ln \zeta$ et en minimisant / m.

<u>Pour $h = 0$</u> :



$\operatorname{th} \beta J z m \simeq \beta J z m$ pour $m = 0$

soit T_c / $\beta_c J z = 1$

$$\boxed{T_c = \frac{zJ}{k_B}}$$

Pour $T \geq T_c$ une seule solution $m = 0$

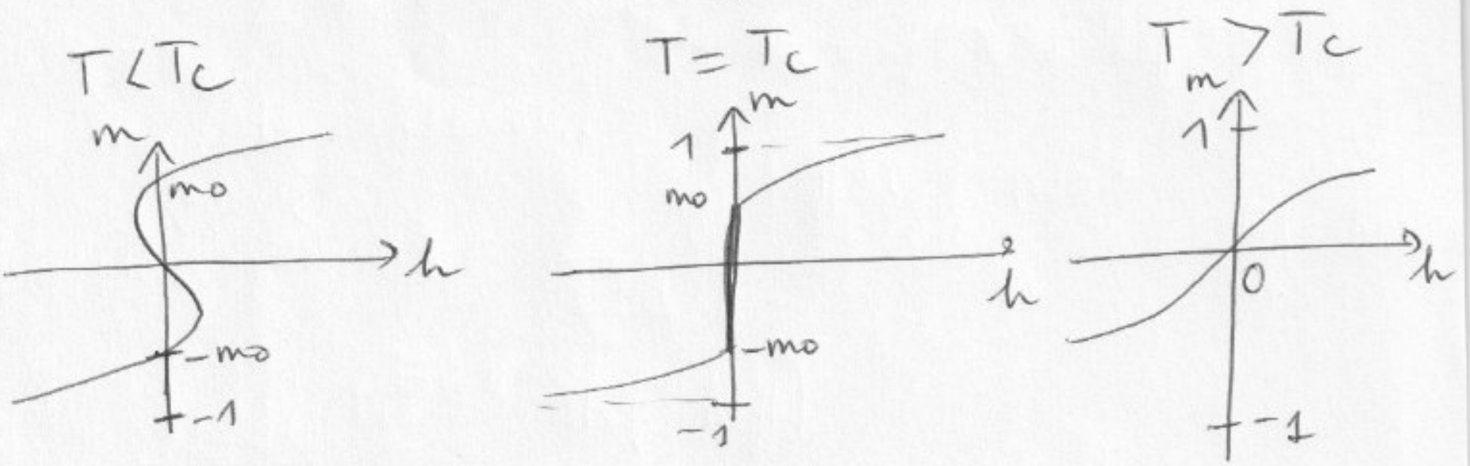
$T < T_c$ 3 solutions $m = 0$ instable ou $m = \pm m_0$ stables

ainsi à $T = T_c$ quand $T \searrow$, apparition d'une phase ferromagnétique

$M = \pm N m_0$ (symétrie $\mathbb{Z}_2$ brisée)

<u>Pour $h \neq 0$</u> : $h = -Jzm + k_B T \,\mathrm{arcth}(m)$

$$= Jz\left(-m + \frac{T}{2T_c} \ln \frac{1+m}{1-m}\right)$$



ainsi la valeur de m pour $T < T_c$ à $h=0$ dépend de la limite $h \to 0$: $h \to 0^+$ $m = m_0$

$h \to 0^-$ $m = -m_0$

<u>Remarque</u> : $f = -\frac{1}{\beta} \ln \zeta = \frac{Jz}{2} m^2 - \frac{1}{\beta} \ln\left[2 \,\mathrm{ch}\, \beta(h + Jzm)\right]$

$h = 0$, DL autour de $m = 0$

$$f \simeq \frac{Jz}{2} m^2 - k_B T \ln 2 - k_B T \ln\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{T_c}{T} m\right)^2\right]$$

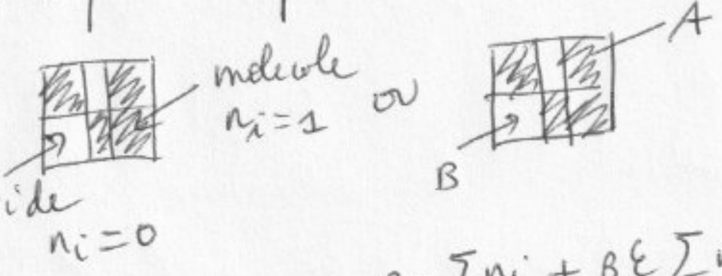
$$\simeq \quad \mathrm{cte} + \frac{Jz}{2}\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) m^2 + O(m^4)$$

Similitudes avec gaz réels

$$-\frac{\Omega}{V} = +p = n + v_0\left(1 - \frac{T_B}{T}\right) n^2 + O(n^3)$$

→ transition de phase liquide - vapeur

En effet $\begin{matrix}\uparrow\downarrow\uparrow \\ \uparrow\downarrow\downarrow\end{matrix} \Longleftrightarrow$



$$H = -\varepsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$$

avec $n_i = \frac{\sigma_i + 1}{2}$ et $\Xi = \sum_{\{n_i\}} e^{\beta\mu \sum n_i + \beta\varepsilon \sum_{\langle i,j\rangle} n_i n_j}$

⟺ Ising si $J = \frac{\varepsilon}{4}$ et $h = \frac{\mu}{2} + \frac{\varepsilon z}{4}$ potentiel chimique