

Titre: Vers une nouvelle approche CALPHAD du magnétisme dans les métaux et alliages
Title: Vers une nouvelle approche CALPHAD du magnétisme dans les métaux et alliages

Auteur: Tristan Devaux
Author: Tristan Devaux

Date: 2025

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Devaux, T. (2025). Vers une nouvelle approche CALPHAD du magnétisme dans les métaux et alliages [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/66246/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/66246/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrice Chartrand, & David Ménard
Advisors:

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Vers une nouvelle approche CALPHAD du magnétisme dans les métaux et
alliages**

TRISTAN DEVAUX

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie des matériaux

Juin 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Vers une nouvelle approche CALPHAD du magnétisme dans les métaux et
alliages**

présenté par **Tristan DEVAUX**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Sébastien FRANCOEUR, président
Patrice CHARTRAND, membre et directeur de recherche
David MÉNARD, membre et codirecteur de recherche
Normand MOUSSEAU, membre externe

DÉDICACE

*Au Dr Aïmen E. Gheribi,
sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon premier directeur, Aïmen E. Gheribi, qui m'a proposé ce projet et initié au domaine fascinant de la physique des transitions de phases. Je fais le choix de lui dédicacer ce mémoire, qui est sans doute bien différent de ce qu'il aurait été si nous avions pu continuer à travailler ensemble. J'aimerais également remercier mon codirecteur, David Ménard, qui a accepté de m'apporter son aide à la suite du départ d'Aïmen et dont l'écoute et le soutien ont été d'une grande importance. Je remercie également mon directeur, Patrice Chartrand, pour son financement et l'aide apportée dans les corrections de ce mémoire.

I would also like to thank the professors with whom I had the chance to discuss topics in statistical physics, physical chemistry or condensed matter physics, more or less related to my project, but always fascinating and allowing me to bring a new perspective to my thinking. Among them, Michel Côté, Julian Self, Clara Santato, Lena Simine, Nik Provatas and Bill Coish. Special thanks to Lena Simine for allowing me to include the work presented in appendix A in this thesis and to Nik Provatas for giving me the opportunity to present my work to his team.

La réalisation de cette maîtrise fût éprouvante, alors que j'étais livré à moi-même après le départ de mon premier directeur, et je voudrais ici souligner l'importance de toutes les personnes dont le soutien m'a permis de garder le moral et d'enfin venir à bout de cette maîtrise. Je remercie ma famille qui m'a toujours supporté et soutenu. Je remercie également tous mes amis de Montréal et de Toulouse : Antoine, Huiqiang, Matt, Bastien, Sébastien, Lucile, Patricia, Amalia, Adam, Zoé, Mélissa, Ambre, Bilal...

Cette maîtrise fut également pour moi l'occasion d'enseigner pour la première fois et je remercie Laura Ahunon et Marc Lavertu de m'avoir fait confiance en me choisissant comme chargé de travaux dirigés pour leur cours de thermodynamique statistique. C'est dans ce cours que Marc et Laura m'ont enseigné la physique statistique il y a quelques années et ce fut un honneur et un plaisir de transmettre à mon tour ces connaissances, qui plus est aux côtés de Laura. Je remercie également tous nos étudiants du programme de génie biomédical pour m'avoir laissé cette chance, et en particulier Vincent qui m'a renouvelé sa confiance en me demandant de co-diriger son projet intégrateur de troisième année.

RÉSUMÉ

Le comportement macroscopique des matériaux magnétiques peut être expliqué par la façon dont s'orientent les moments magnétiques microscopiques présents à l'échelle atomique ou moléculaire. La physique statistique permet de décrire les effets thermiques sur un tel ensemble de moments magnétiques et d'en déduire ses propriétés thermodynamiques. Aux basses températures où l'agitation thermique est faible, la présence d'interactions entre les moments magnétiques force leur orientation dans une certaine configuration ordonnée, tandis que l'agitation thermique domine sur ces interactions dans la limite des hautes températures, entraînant l'existence d'une phase désordonnée. Il y a donc nécessairement une transition de phase entre ces deux états magnétiques, celle-ci étant caractérisée par un comportement singulier des fonctions d'état du système magnétique.

La communauté CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) regroupe les chercheurs et industriels intéressés à modéliser la thermodynamique des matériaux et solutions pour le dimensionnement des procédés industriels. Le comportement thermodynamique d'un système est représenté par un potentiel thermodynamique dont les extrema décrivent l'état d'équilibre du système. Dans les conditions isothermes et isobares, ce potentiel est l'énergie de Gibbs, souvent utilisée dans les méthodes CALPHAD. La connaissance de cette fonction d'état est donc primordiale pour déterminer le diagramme de phase d'un système, ce qui inclut la contribution des transitions de phases magnétiques pour les métaux et alliages présentant de tels phénomènes. Le modèle de Inden-Hillert-Jarl développée par la communauté CALPHAD pour modéliser cette contribution magnétique est essentiellement empirique et repose sur la connaissance de la température critique de la transition de phase magnétique, du moment magnétique moyen par atome et de la structure de la phase cristalline. Cette méthode souffre donc d'une capacité descriptive limitée lorsque les données expérimentales viennent à manquer, ce qui arrive notamment pour les alliages ou lorsque des variations de pression sont considérées.

Pour surmonter ce défaut des modèles CALPHAD actuels, ce mémoire présente plusieurs pistes d'améliorations appuyées par les connaissances théoriques des transitions de phases magnétiques et ayant pour objectif d'aider la communauté CALPHAD à obtenir un modèle d'énergie libre magnétique basé sur des considérations physiques.

La première approche proposée consiste à étendre les capacités descriptives des modèles empiriques CALPHAD en considérant des variations linéaires des paramètres du modèle de Inden-Hillert-Jarl en fonction d'une force thermodynamique comme la pression. Cette approche permet ainsi d'inclure les effets d'une petite variation de ces forces thermodynamiques dans la mesure où elles n'affectent pas l'existence ou la nature de la transition de phase magnétique. Cette modification du modèle de Inden-Hillert-Jarl inclut alors une description cohérente des fonctions de réponses comme le coefficient de dilatation thermique qui n'étaient pas décrites par le modèle d'origine. Ce nouveau modèle nécessite de déterminer les dérivées des paramètres du modèle de Inden-Hillert-Jarl par rapport aux forces généralisées considérées, ce que nous proposons de faire en utilisant les relations de Ehrenfest pour les transitions de phases du deuxième ordre. Cette méthode conserve toutefois un bon nombre des limites du modèle de Inden-Hillert-Jarl et une autre approche radicalement différente a été considérée.

Les statistiques de réseau sont une méthode déjà utilisée dans la communauté CALPHAD pour modéliser l'énergie libre des solutions et alliages, et en particulier les transitions ordre-désordre de ces systèmes. Les transitions de phases magnétiques sont analogues à ces transitions et un modèle similaire doit donc s'appliquer à l'énergie libre magnétique. Nous avons proposé un modèle basé sur l'approximation de Bethe-Guggenheim qui permet de prendre en compte des effets d'ordre à courte distance et permettant de décrire les systèmes magnétiques par la représentation simplifiée d'un réseau de moments magnétiques avec des interactions de premiers voisins. Les interactions ont été décrites par le modèle de Ising ou le modèle de Heisenberg quantique. Ce modèle donne une énergie libre sous la forme d'une fonctionnelle de la fraction de paires de premiers voisins dans chaque état, où l'état d'une paire est défini par les projections des deux moments magnétiques de la paire dans la direction du champ magnétique. L'état du système à l'équilibre est déterminé en minimisant l'énergie libre et donne une réalisation particulière des fractions de paires. Cette information sur le système permet d'en déduire l'état des moments magnétiques et donc l'aimantation, y compris lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Nous obtenons ainsi un modèle auto-cohérent permettant de décrire tous les phénomènes magnétocaloriques du système. Les résultats obtenus montrent des similitudes avec le modèle de Inden-Hillert-Jarl et les données expérimentales de l'aimantation et de la capacité calorifique. Le modèle quantique présente cependant des comportements inattendus lorsqu'il est appliqué à un antiferroaimant ou lorsque nous considérons l'effet d'un champ magnétique externe. Les ferroaimants quantiques en champ nul semblent bien décrits par ce modèle, mais cela s'est finalement avéré être une conséquence des erreurs d'approximations introduites par l'approximation de Bethe-Guggenheim. Ce modèle a toutefois permis

d'identifier la dégénérescence de la phase désordonnée comme une manière effective de décrire les effets de l'ordre à courte distance.

Tous les modèles étudiés reposent encore pour l'instant sur une connaissance empirique de la température critique pour apporter l'information relative à l'interaction des moments magnétiques. Nous avons donc essayé une méthode d'interpolation basée sur une représentation des ferroaimants avec la théorie des champs moyens pour décrire la température de Curie d'un alliage binaire en fonction de la composition de l'alliage, et ce sans informations empiriques autres que les propriétés des corps purs. Cette méthode ne s'avère efficace que pour quelques alliages ayant certaines propriétés bien particulières :

- présenter une transition de phase entre des états ferromagnétiques et paramagnétiques quelle que soit la composition de l'alliage
- les éléments qui composent l'alliage doivent être sur la même pente du diagramme de Slater-Pauling pour permettre d'exprimer le moment magnétique par atome de l'alliage comme une combinaison linéaire des moments magnétiques par atome des éléments purs.

Cette méthode a été appliquée avec succès à un alliage binaire de cobalt et nickel. Nous n'avons pas identifié d'autres alliages auxquels cette méthode pourrait s'appliquer.

ABSTRACT

The macroscopic behavior of magnetic materials is explained from the arrangements of microscopic magnetic moments at the atomic scale. Statistical mechanics provides a description of thermal effects in an ensemble of such magnetic moments, which yields to their thermodynamic properties. In the low temperature limits where thermal agitation is weak, interactions between magnetic moments impose an ordered orientation. On the other hand, in the high temperature limit, interactions are weak compared to thermal agitation which makes the system completely disordered. Hence there is a phase transition between magnetic ordered and disordered states, which is characterized by a singular behavior of the state functions.

Academics and industrials interested in the thermodynamic modeling of materials and mixtures gathered into the CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) community in order to join their effort in providing industries with reliable thermodynamic data for process design and scaling. The thermodynamic behavior of a system is described by a thermodynamic potential, that is a state function whose extrema give the equilibrium states of the system. The Gibbs free energy is the thermodynamic potential of a system in conditions of constant temperature and pressure and is often the potential used in CALPHAD computations. It is required to provide an accurate description of this state function, including contributions from eventual magnetic phase transitions, to obtain the thermodynamic properties and phase diagrams. These magnetic contributions to the free energy are becoming important in the case of magnetic metals and alloys commonly used in technological applications, such as iron, cobalt and nickel. The Inden-Hillert-Jarl model was developed to describe the contributions of magnetic phase transitions in the state functions for CALPHAD applications. It is an empirical model based on the heat capacity vs temperature, integrated twice to obtain a free energy model. It results into an analytic description of the state functions that is applied to any magnetic material provided that we know the existence of a magnetic phase transition, its critical temperature, the mean magnetic moment per atom, and the structure of the crystal phase. However, this method shows limitations in situations where there is a lack of data for these parameters, as can be the case when considering alloys or pressure effects.

The aim of this thesis is to investigate new models of magnetic free energy to provide the CALPHAD community with improved descriptive capacities. These models will be based on the theories of phase transitions and physics.

Our first idea was to extend the descriptive capacity of CALPHAD empirical models by including the effects of variations of thermodynamic forces such as pressure. To do so, we considered linear variations in the parameters of the Inden-Hillert-Jarl model, assuming they do not affect the existence of the magnetic phase transition. The new parameters, which are the slopes of Inden-Hilert-Jarl parameters with respect to thermodynamic forces, are estimated using Ehrenfest relations for second order phase transitions. This method allows to include a coherent description of response functions such as the dilatation coefficients. Although it provides a way to include pressure effects into the magnetic contribution to the state functions, this method shares its dependence on parameters which rely extensively on empirical data and are not easily predictable.

In order to obtain a model that could overcome the problems encountered with models of the Inden-Hillert-Jarl kinds, we focused to a different approach known as lattice statistics. Such methods are already used in CALPHAD computations to model alloys and mixtures. These systems show order-disorder transitions which are very similar to the magnetic phase transition and this kind of model is thus a good candidate for a coherent modeling of both chemical and magnetic ordering. We proposed a model based on the Bethe-Guggenheim approximation, which is the simplest approximation that includes short range order effects, and an Ising model or a quantum Heisenberg model to describe interactions between neighbouring magnetic moments. This model provides a free energy as a functional of the density of probability of first nearest neighbours pair states. Minimizing the free energy leads to the equilibrium pair state population and gives insights of the orientation of magnetic moments in the lattice. This level of description allows to calculate order parameters, magnetization and the effects of an external magnetic field. We thus obtained a self-consistent description of the magnetic lattice and its magnetocaloric behavior. Results showed same order of magnitude and similar behaviors with Inden-Hillert-Jarl model and experimental data for heat capacity and magnetization. However, the quantum model did show unexpected behaviors when applied to quantum antiferromagnets and ferromagnets under a magnetic field. It turned out that even the apparently good results of the quantum ferromagnet can be explained only by the errors introduced with the Bethe-Guggenheim approximation. These observations are pointing toward the inability of the Bethe-Guggenheim approximation to describe quantum magnetic system. Despite these flaws, the quantum model revealed of degeneracy in the disordered phase to model short range order-like effects.

The two methods that we proposed could not yet overcome the requirement for an empirical knowledge of the critical temperature of the magnetic phase transition. This input is the only

information that we can get to account for the interaction between magnetic moments into real systems. This becomes a limitation when we want to model alloys as we need to know the composition dependency of the critical temperature. We thus proposed an interpolation method based on the mean-field theory, allowing one to determine the critical temperature of binary ferromagnetic alloy at any composition. The required inputs are just properties of the pure substances composing the binary alloy. We found this method to be applicable to a restricted class of binary alloys sharing the following properties:

- The magnetic phase transition occurs between a ferromagnetic and a paramagnetic state at any composition.
- The two elements composing the alloy are on the same slope of the Slater-Pauling diagram. This condition allows to write the magnetic moment per atom in the alloy as a linear combination of the magnetic moments per atom in the pure metals.

This method was successfully applied to a cobalt-nickel alloy. However, it was the only alloy to satisfy these properties that was identified.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES FIGURES	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
LISTE DES ANNEXES	xxiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Quelques mots sur l'approche CALPHAD et le magnétisme	2
1.2 Quel rôle peut jouer la physique théorique dans les modèles CALPHAD de transitions de phases magnétiques ?	4
1.3 Objectifs de recherche et plan du mémoire	5
CHAPITRE 2 TRANSITIONS DE PHASES MAGNÉTIQUES	7
2.1 Le magnétisme des métaux et alliages pour les applications CALPHAD	7
2.1.1 Grandeurs thermodynamiques des systèmes magnétiques	7
2.1.2 Les transitions- λ et les transitions ordre-désordre dans les systèmes magnétiques	10
2.1.3 Le modèle Inden-Hillert-Jarl : une description empirique de la transition- λ dans les matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques	11
2.2 Théorie des transitions de phases	13
2.2.1 Transitions de phases du premier et du deuxième ordre	14
2.2.2 Brisure spontanée de symétrie	17
2.2.3 La théorie de Landau : une description phénoménologique des transitions de phases	19
2.2.4 Universalité et exposants critiques	20
2.3 Interaction d'une paire de moments magnétiques	23
2.3.1 Origine de l'interaction entre les moments magnétiques dans les métaux	23
2.3.2 Modèles d'interaction	26

2.4	Cristal de moments magnétiques en interactions	29
2.4.1	Phases ordonnées des systèmes magnétiques	29
2.4.2	Ondes de spins	31
2.5	Théorie des champs moyens	33
2.5.1	Présentation de la théorie des champs moyens : exemple d'un ferroaimant de Ising	33
2.5.2	Réseau de Bethe	35
2.5.3	Théorie des champs moyens variationnelle	35
2.6	Statistiques de réseau avec interactions de premiers voisins	37
2.6.1	Approximation de Bragg-Williams	37
2.6.2	Approximation de Bethe-Guggenheim	40
2.6.3	Au-delà de l'approximation de Bethe-Guggenheim	45
CHAPITRE 3 FORMALISME CALPHAD POUR MODÉLISER L'EFFET D'UNE FORCE THERMODYNAMIQUE QUELCONQUE SUR LES TRANSITIONS-λ		47
3.1	Ensembles et potentiels thermodynamiques des applications CALPHAD	47
3.2	Modification du modèle Inden-Hillert-Jarl pour inclure l'effet d'une force thermodynamique	48
3.3	Relations de Ehrenfest généralisées	50
3.4	Application aux effets de la pression sur la transition AFM-PM du chrome BCC	54
3.5	Limites de l'approche IHJ modifiée	57
CHAPITRE 4 FORMALISME DES STATISTIQUES DE RÉSEAU POUR MODÉLISER LES TRANSITIONS-λ MAGNÉTIQUES		58
4.1	Représentation de l'énergie libre sous la forme d'une fonctionnelle de densité pour les modèles d'Hamiltonien présentant une symétrie continue	58
4.1.1	Représentation des configurations du système par des densités de probabilité .	58
4.1.2	L'énergie libre comme fonctionnelle de densité dans la théorie des champs moyens	60
4.1.3	L'énergie libre comme fonctionnelle de densité dans l'approximation de Bethe-Guggenheim	62
4.2	Modèle d'énergie libre pour un modèle d'Hamiltonien présentant une symétrie discrète	64
4.3	Modèles d'Hamiltonien pour rendre compte de l'interaction d'échange dans les métaux de transition	66
4.4	Modélisation des antiferroaimants et ferriaimants	67
4.5	Vers une application de ce formalisme pour modéliser les transitions de phases magnétiques	69

CHAPITRE 5 APPLICATION DU FORMALISME DES STATISTIQUES DE RÉSEAU AU CALCUL DES CONTRIBUTIONS DE LA TRANSITION- λ MAGNÉTIQUE AUX FONCTIONS D'ÉTAT	70
5.1 Méthode de calcul	70
5.1.1 Modèle de Ising à $2j + 1$ états et approximation de Bethe-Guggenheim	70
5.1.2 Modèle de Heisenberg quantique et approximation de Bethe-Guggenheim	72
5.2 Présentation des résultats	73
5.2.1 Relation entre la température critique et la constante de couplage J	73
5.2.2 Fonctions d'état en fonction de la température en champ magnétique nul avec le modèle de Ising à $2j + 1$ états	75
5.2.3 Fonctions d'état en fonction de la température en champ magnétique nul avec le modèle de Heisenberg quantique	85
5.2.4 Effets du champ magnétique sur le modèle de Ising	90
5.2.5 Effets du champ magnétique sur le modèle de Heisenberg quantique	92
5.3 Discussion des résultats	95
5.3.1 Loi des états correspondants et comparaison avec le modèle IHJ	95
5.3.2 Observations de la symétrie brisée dans la matrice des fractions de paires de plus proches voisins	97
5.3.3 Effets quantiques et ordre à courte distance	98
5.3.4 Antiferroaimants quantiques et approximation quasi-chimique	100
5.3.5 Comportement singulier du modèle de ferroaimant quantique en champ nul . .	101
CHAPITRE 6 INTERPOLATION DE LA TEMPÉRATURE DE CURIE D'UN ALIAGE EN FONCTION DE LA COMPOSITION AVEC LA THÉORIE DES CHAMPS MOYENS	105
6.1 Théorie des champs moyens du modèle de Ising à $2j + 1$ états : analogie avec les isothermes d'adsorption	105
6.1.1 Isothermes d'adsorption : formalisme des polynômes de liaisons	105
6.1.2 Utilisation du formalisme des polynômes de liaison pour déterminer la relation d'auto-cohérence d'un système magnétique dans la théorie des champs moyens	106
6.1.3 Energie libre et température de Curie d'un ferroaimant dans la théorie des champs moyens	109
6.2 Méthode d'interpolation pour décrire un ferroaimant avec un moment magnétique moyen par atome $2\bar{j}$ non entier	110

6.3 Application de cette méthode d'interpolation à un alliage Co-Ni pour prédire la température de Curie de l'alliage en fonction de sa composition	111
CHAPITRE 7 CONCLUSION	114
7.1 Synthèse des travaux	114
7.2 Limitations de la solution proposée	116
7.3 Améliorations futures	118
RÉFÉRENCES	121
ANNEXES	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Potentiels thermodynamiques pour les ensembles statistiques d'un système magnétique.	9
Tableau 5.1	Relations entre la constante de couplage J et la température critique pour le modèle de Ising à $2j + 1$ états évalué avec l'approximation de Bethe-Guggenheim.	74
Tableau 5.2	Relations entre la constante de couplage J et la température critique pour le modèle de Heisenberg quantique évalué avec l'approximation de Bethe-Guggenheim.	74
Tableau 6.1	Paramètres d'interpolation pour le nickel et le cobalt.	112

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Capacité calorifique autour d'une transition- λ	10
Figure 2.2	Profils d'énergie libre pour une transition de phase $A \rightarrow B$ continue et du premier ordre.	16
Figure 2.3	Représentation schématique des principales phases ordonnées des systèmes magnétiques.	31
Figure 3.1	Diagramme de phases d'un antiferroaimant de Ising ou d'un supraconducteur de type 1.	53
Figure 3.2	Coefficient de dilatation thermique du chrome BCC en fonction de la température à pression atmosphérique et champ magnétique nul. . . .	56
Figure 5.1	Aimantation normalisée en fonction de la température température réduite pour un ferroaimant avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	76
Figure 5.2	Énergie (haut) et entropie (bas) normalisées en fonction de la température réduite avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	77
Figure 5.3	Énergie libre normalisée en fonction de la température réduite (haut) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim et écart avec le modèle IHJ (bas).	78
Figure 5.4	Capacité calorifique normalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. .	80
Figure 5.5	Capacités calorifiques normalisées du gadolinium, du MnO et du MnF ₂ en fonction de la température réduite.	81
Figure 5.6	Susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant (haut) et un antiferroaimant (bas) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. Le champ magnétique considéré est parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques.	83
Figure 5.7	Inverse de la susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant (haut) et un antiferroaimant (bas) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. Le champ magnétique considéré est parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques.	84

Figure 5.8	Aimantation normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant avec les modèles de Ising et de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	86
Figure 5.9	Énergie (haut) et entropie (bas) normalisées en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	87
Figure 5.10	Énergie libre normalisée en fonction de la température réduite (haut) avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim et écart avec le modèle IHJ (bas).	88
Figure 5.11	Capacité calorifique nirmalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	89
Figure 5.12	Capacité calorifique normalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim pour un réseau de coordinance $c = 8$ avec un couplage ferromagnétique et un couplage antiferromagnétique.	90
Figure 5.13	aimantation normalisée d'un ferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	91
Figure 5.14	aimantation normalisée (haut) et paramètre d'ordre (bas) d'un antiferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	93
Figure 5.15	Susceptibilité magnétique normalisée d'un ferroaimant (haut) et d'un antiferroaimant (bas) en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	94
Figure 5.16	Aimantation (haut) et capacité calorifique (bas) normalisées d'un ferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.	96

Figure 5.17	Illustration de deux différentes manières de lever la dégénérescence de la phase désordonnée : (gauche) en distinguant par leur énergie les différentes configurations du réseau ou (droite) en attribuant plusieurs niveaux d'énergie aux sites du réseau pour un même état.	99
Figure 5.18	Etat des sites d'un antiferroaimant quantique sur un arbre de Cayley de coordina $c = 3$ lorsque le site central est mesuré dans l'état $ \uparrow\rangle$. Le schéma se limite aux deux premières couches de plus proches voisins.	101
Figure 5.19	Valeurs propre de l'Hamiltonien de Heisenberg pour une paire de spins $1/2$ en fonction du champ magnétique avec un couplage ferromagnétique.	103
Figure 5.20	Entropies des approximations de Bethe-Guggenheim et de Bragg-Williams en fonction du paramètre d'ordre.	104
Figure 6.1	Interpolation de la température de Curie d'un alliage Co-Ni basée sur la théorie des champs moyens et un modèle de mélange idéal.	113
Figure A.1	Sketch of the hyperlattice with interactions of the effective Hamiltonian (A.13)	133
Figure A.2	Sherrington-Kirkpatrick phase diagram. The phases are noted "SG" for spin glass, "FM" for ferromagnet and "PM" for paramagnet.	139

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

AFM	Antiferromagnétique
BCC	Body Centered Cubic (Cubique Centré)
CALPHAD	CALculation of PHAse Diagram
CVM	Cluster Variation Method
DFT	Density Functional Theory
FCC	Face Centered Cubic (Cubique Face Centré)
FM	Ferromagnétique
HCP	Hexagonal Close-Packed (HéXagonale Compacte)
IHJ	Inden-Hillert-Jarl
PM	Paramagnétique
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
SLSQP	Sequential Least SQuares Programming

Symboles

A, B, C	Constantes
a_α^\dagger	Opérateur de création d'une particule dans l'état α
a_α	Opérateur d'annihilation d'une particule dans l'état α
a_0	Paramètre de maille
α	Exposant critique de la capacité calorifique
α_T	Coefficient de dilatation isobare
B, \mathbf{B}	Champ magnétique interne
β	Exposant critique du paramètre d'ordre
$\beta = 1/T$	Inverse de la température
c	Coordinante
C, C_H	Capacité calorifique isochamp
$C(\{N_\alpha^{(1)}\})$	Facteur correctif de la multiplicité dans l'approximation de Bethe-Guggenheim
c_p	Capacité calorifique isobare intensive
C_p	Capacité calorifique isobare
χ, χ_T	Susceptibilité magnétique isotherme
χ_S	Susceptibilité magnétique isentrope

D	Densité d'états
d	Nombre de dimensions
\mathcal{E}	Énergie d'un ensemble thermodynamique quelconque
ϵ	Énergie d'un état microscopique ou d'une excitation
η	Éxposant caractéristique de la portée des interactions
F	Énergie libre de Helmholtz
f	Énergie libre intensive
$f''_{\mathcal{P}}(\tau)$	$d^2 f_{\mathcal{P}} / d\tau^2$
$f'_{\mathcal{P}}(\tau)$	$df_{\mathcal{P}} / d\tau$
$f_{\mathcal{P}}(\tau)$	Fonction critique des modèles d'énergie libre CALPHAD pour les transitions- λ
\tilde{F}	Énergie libre de l'ensemble isotherme-isochamp
\mathcal{F}	Énergie libre d'un ensemble thermodynamique quelconque
\mathfrak{F}	Force généralisée
G	Énergie libre de Gibbs
g_L	Facteur de Landé
\tilde{G}	Énergie libre de l'ensemble isotherme-isobare-isochamp
γ	Exposant critique de la susceptibilité
Γ	Fonction de partition des paires de premiers voisins dans l'approximation quasi-chimique
H, \mathbf{H}	Champ magnétique externe
h, \mathbf{h}	Champ réduit
\mathcal{H}	Hamiltonien
\mathfrak{h}	Dimension critique du champ magnétique
\mathfrak{H}_f	Hessienne de f
J	Constante de couplage entre deux moments magnétiques
j, \mathbf{j}	Moment magnétique microscopique
j_z	Projection du moment magnétique dans la direction z
\bar{j}	Moment magnétique moyen par atome
\mathfrak{J}_f	Jacobienne de f
K	Constante d'équilibre
k	Nombre d'onde
k_F	Nombre d'onde de Fermi
κ_T	Coefficient de compressibilité isotherme
L	Longueur caractéristique
\mathbf{l}	Vecteur du réseau

\mathcal{L}	Lagrangien
λ	Libre parcours moyen des électrons
m	Aimantation réduite
M	Aimantation
m_j	Nombre quantique associé à l'opérateur j_z
\mathcal{M}, \mathbf{M}	Moment magnétique total
μ	Potentiel chimique
μ_0	Perméabilité du vide
μ_B	Magnéton de Bohr
N	Nombre de particules, sites ou éléments
$N^{(2)}$	Nombre de paires de particules, sites ou éléments
ν	Exposant critique de la longueur de corrélation
ω	Multiplicité de configuration
Ω	Énergie libre de l'ensemble grand canonique
Ω	Vecteur définissant l'état d'un site/ coordonnées d'un site dans l'espace des phases
P	Pression
p	Probabilité
\mathcal{P}	Paramètre de structure IHJ
$\phi, \phi^{(1)}, \phi$	Paramètre d'ordre à longue distance
$\phi^{(2)}$	Paramètre d'ordre à courte distance
$\Psi_j(h_{\text{eff}})$	Relation entre l'aimantation d'un ferroaimant de moment magnétique par atome j et le champ effectif h_{eff} dans la théorie des champs moyens
q	Coordonnée généralisée
r	Distance
R	Travail
ρ	Densité de porteurs de moments magnétiques
ρ	Densité de probabilité
$\rho^{(n)}$	Densité de probabilité d'un cluster de taille n
$\hat{\rho}$	Opérateur de densité d'états
s	Entropie intensive
S	Entropie
T	Température
t_{ij}	Paramètre de saut entre les états i et j
T_c	Température critique
$t = (T - T_c)/T_c$	Température centrée réduite

\mathcal{T}	Transformation quelconque des coordonnées
$\tau = T/T_c$	Température réduite
u	Énergie interne intensive
U	Énergie interne
v	Volume intensif
V	Volume
$\mathcal{V}, \mathcal{V}^{(2)}$	Potentiel d'interaction de deux corps
$\mathcal{V}^{(n)}$	Potentiel d'interaction d'un cluster de n corps
w	Enthalpie intensive
W	Enthalpie
\tilde{W}	Enthalpie de l'ensemble isochamp
x	Fraction de particules, sites ou éléments
X	Fraction d'un élément dans un alliage
\mathbf{x}	Coordonnées dans l'espace des phases
χ	Activité
ξ	Longueur de corrélation
ξ	Pseudo-activité résultant de l'action d'un champ magnétique externe
y	Fraction de paires de particules, sites ou éléments
z	Fonction de partition d'un élément
Z	Fonction de partition totale
ζ	Multiplicateur de Lagrange

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	HYPERLATTICE THEORY OF SPIN GLASSES - REPRINT OF CHEM593 COURSE PROJECT	129
----------	--	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le magnétisme désigne une grande variété de phénomènes physiques responsables d'interactions agissant à distance entre plusieurs corps ou matériaux. Quelques exemples bien connus de ces phénomènes sont l'attraction d'un aimant sur certaines surfaces métalliques où l'alignement de l'aiguille d'une boussole sur le champ magnétique terrestre. Au XIX^e siècle, de nombreux travaux, dont les équations de Maxwell représentent l'aboutissement, offrent une description unifiée des phénomène électriques et magnétiques. En particulier, l'équation de Maxwell-Thomson, $\text{div } \mathbf{B} = 0$, exprime le fait qu'il n'existe pas de charge magnétique. Une description microscopique du magnétisme ne peut alors être représentée que par des dipôles, soit des moments magnétiques microscopiques. Cette représentation du magnétisme des solides comme une collection de moments magnétiques émerge à la fin du XIX^e siècle et se poursuit au début du XX^e siècle. Les propriétés magnétiques des matériaux commencent alors à être expliquées par les tendances de ces moments microscopiques à s'aligner dans différentes configurations. L'aimantation est la grandeur rendant compte de l'alignement moyen des dipôles magnétiques d'un matériau. Les travaux de Pierre Curie [1] ont permis de mesurer les variations de l'aimantation en réponse à une perturbation du champ magnétique, une propriété appelée susceptibilité magnétique¹. Ces mesures ont mis en lumière des lois universelles décrivant la susceptibilité des matériaux paramagnétiques, à savoir la loi de Curie qui prédit que la susceptibilité magnétique évolue comme l'inverse de la température, mais elles ont aussi révélées les traces de transitions de phases magnétiques avec la loi de Curie-Weiss qui établit l'existence d'une température critique où la susceptibilité diverge et en dessous de laquelle la loi de Curie ne s'applique plus. Dans la même période d'autres physiciens tels que Paul Langevin, Pierre Weiss et Louis Néel [2, 3] utilisent cette représentation microscopique des matériaux magnétiques, vus comme un ensemble de moments magnétiques, pour y appliquer les méthodes de la physique statistique et obtenir une explication théorique des fonctions de réponses observées. Cette description des phénomènes magnétique par la physique statistique ouvre la voie vers une compréhension de l'organisation des moments magnétiques sous le prisme des phénomènes coopératifs et des transitions de phases. Une première théorie de la sorte décrivant la transition du ferromagnétisme vers le paramagnétisme fut la théorie du champ moléculaire de Pierre Weiss, qui fut suivie par le modèle de Ising quelques décennies plus tard [4]. Les analogies de ces théories avec la théorie de Van der Waals décrivant la transition liquide-gaz a mis en évidence le caractère universel des transitions de phases dont

1. Cette appellation se comprend très bien par une analogie avec les interactions humaines où un individu ayant une réaction forte en réponse à une *perturbation* sera qualifié de susceptible.

une théorie générale a été proposée par Lev Landau [5]. En parallèle de ces considérations de physique statistique, le développement de la mécanique quantique au début du XXe siècle a fourni une explication à l'origine de ces moments microscopiques et à leurs interactions. Les dipôles magnétiques élémentaires sont alors décrits comme résultant du moment angulaire de particules chargées mais aussi d'une propriété des particules élémentaires associée à un nouveau nombre quantique appelé le spin et dont l'interprétation s'apparente à celle d'un moment magnétique intrinsèque des particules élémentaires. Notre compréhension du magnétisme n'est toutefois pas qu'une affaire académique qui n'intéresse que les physiciens. Comme l'ensemble des connaissances scientifiques actuelles, la physique théorique et ses applications au magnétisme ont profité et contribué à l'émulation de la révolution industrielle où les besoins en matériaux ont poussé les scientifiques et ingénieurs à approfondir notre compréhension de la matière et de l'ensemble des phénomènes qui s'y produisent. Le magnétisme compte parmi les nombreux phénomènes se produisant dans des métaux tels que le fer, le nickel ou encore le cobalt qui sont à la base de nombreux alliages ayant accompagné l'essor industriel mondial. Les métallurgistes occupés à concevoir et produire ces matériaux ont donc porté une attention particulière au magnétisme, et en particulier à ses implications dans la thermodynamique de tels systèmes.

1.1 Quelques mots sur l'approche CALPHAD et le magnétisme

Les développements industriels de la métallurgie, et même plus généralement de l'industrie chimique, ont vu émerger le besoin de disposer de données thermodynamiques fiables et précises des matières transformées afin de dimensionner les procédés et opérations unitaires. De nombreuses opérations unitaires reposent sur la séparation de phases ou sur le transfert de matière ou d'énergie entre différentes phases. Les équilibres de phases et les forces motrices des phénomènes de transport sont déterminés par la thermodynamique du système². L'acronyme *CALPHAD* (*CALculation of PHAse Diagram*) a été inventé pour désigner la communauté de chercheurs et d'industriels qui s'est rassemblée et organisée autour de l'objectif de fournir des données thermodynamiques permettant le dimensionnement des procédés industriels [6]. Les méthodes *CALPHAD* rassemblent ainsi l'ensemble des méthodes d'interpolation et d'extrapolation permettant d'obtenir le diagramme de phases d'un système d'ordre élevé³ à partir des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases des

2. Certains auteurs restreignent l'usage du mot *thermodynamique* à sa branche la plus solide, à savoir la thermodynamique des systèmes à l'équilibre, et préfèrent parler de cinétique pour les phénomènes hors équilibre. La cinétique et la thermodynamique restent toutefois fortement liées et il arrive d'inclure la cinétique dans l'ensemble des phénomènes décrits par le mot thermodynamique, ce que nous faisons dans cette phrase.

3. Comprendre ici avec un grand nombre de composants

systèmes d'ordres inférieurs. Les diagrammes de phases de ces systèmes sont déterminés à partir de modèles d'énergie de Gibbs, qui est le potentiel thermodynamique minimisé à l'équilibre dans les conditions de laboratoire les plus courantes⁴. Un modèle d'énergie de Gibbs définit sur tout l'espace du diagramme de phases pour toutes les phases possibles permet de déterminer lesquelles sont stables, métastables ou instables en tout point du diagramme de phases. Ces modèles d'énergie de Gibbs sont souvent obtenus par le lissage de fonctions de réponses observables qui en découlent, comme la capacité calorifique à pression constante. La détermination de tels modèles s'accompagne donc nécessairement d'un travail de recensement et de compilation des données expérimentales disponibles, ainsi qu'un regard critique sur les méthodes expérimentales utilisées afin que les fonctions de lissages utilisées soient la description la plus fidèle possible du comportement du système réel. Les méthodes *ab initio* sont également vues comme une piste intéressante pour obtenir des modèles s'appuyant sur des bases théoriques plus solides, ou encore pour contourner un manque de données disponibles, en particulier depuis le développement des théories de structures de bandes décrivant les phénomènes électroniques dans les solides. Les communautés *CALPHAD* et des physiciens de la matière condensée se sont donc rapprochées avec le développement de ces modèles. Toutefois, la complexité de ces théories et des calculs nécessaires pour modéliser des systèmes simples les rendent encore inaptes à modéliser les systèmes d'ordres élevés. La méthode *CALPHAD* s'appuie donc encore beaucoup sur des méthodes empiriques qui sont à l'heure actuelle les seules permettant d'atteindre la précision recherchée dans la description des fonctions thermodynamiques. Une fois que les propriétés thermodynamiques des systèmes d'ordres inférieurs sont connues, des modèles de solutions basés sur la thermodynamique des mélanges [7] permettent d'extrapoler l'énergie de Gibbs du système d'ordre élevé. Ces modèles de solution représentent donc le système complexe comme un mélange d'espèces chimiques avec des interactions de courtes portées déterminées par un terme d'excès dans l'énergie libre. Les paramètres de ce terme d'excès peuvent être déterminés par un lissage du diagramme de phases ou des fonctions d'états lorsque les données sont accessibles ou encore être obtenus par des méthodes *ab initio* lorsque cela est possible.

Les fonctions d'état, et donc l'énergie de Gibbs des systèmes étudiés résultent du comportement collectif des atomes, ions ou molécules qui les constituent et dépend de l'ensemble des phénomènes associés à l'interaction et l'organisation de ces constituants, de leurs modes collectifs, ou des quasi-particules qui les représentent. Parmi ces phénomènes, les effets magnétiques discutés plus haut contribuent significativement aux fonctions d'état des solides présentant de telles propriétés. L'intégration de ces systèmes dans les bases de données *CAL-*

4. Température fixée et pression atmosphérique.

PHAD nécessite donc de prendre en compte avec fidélité la contribution du magnétisme aux fonctions d'état. La présence d'une transition de phase magnétique entraîne un comportement singulier des fonctions de réponses comme la capacité calorifique qui peuvent alors montrer une discontinuité ou une divergence. Cette contribution doit alors être modélisée pour lisser correctement la capacité calorifique du système et en déduire son énergie de Gibbs. Ainsi, même sans considérer l'interaction du système avec un champ magnétique, l'arrangement interne des moments magnétiques, affecté par l'agitation thermique, contribue au potentiel thermodynamique et donc à l'équilibre des phases cristallines.

1.2 Quel rôle peut jouer la physique théorique dans les modèles CALPHAD de transitions de phases magnétiques ?

Les logiciels et bases de données *CALPHAD* sont à l'heure actuelle toujours basés sur des méthodes empiriques pour décrire la contribution magnétique de l'énergie de Gibbs des métaux et alliages. Ces modèles, dont le principe sera présenté plus en détail dans la section 2.1.3, reposent sur une fonction de lissage décrivant l'anomalie de la capacité calorifique et dont l'intégration par rapport à la température permet de remonter à l'énergie de Gibbs du système. Une telle méthode ne permet pas d'obtenir un modèle auto-cohérent offrant une expression des potentiels thermodynamiques dans tout l'espace des forces généralisées. Il n'est alors pas possible d'en déduire n'importe quelle fonction de réponse et le modèle n'est globalement bon qu'à décrire la fonction sur laquelle il a été lissé. De plus, le traitement de systèmes d'ordres supérieurs avec un tel modèle n'est possible qu'en établissant une relation entre les paramètres du modèle et la composition du système. Dans le cas des modèles *CALPHAD* d'énergie de Gibbs magnétiques, les paramètres des modèles sont généralement limités à la température critique de la transition magnétique, le moment magnétique moyen par atome à température nulle, et la structure du cristal. Une interpolation de la variation de ces paramètres avec la composition est souvent peu concluante et décrit difficilement d'éventuelles transitions entre différents ordonnancement magnétiques. En fait, il n'existe à ce jour aucun modèle *CALPHAD* permettant de prédire la structure magnétique d'une phase cristalline. Tous les modèles utilisés s'appuient sur la connaissance préalable de l'existence d'une structure magnétique. Les limitations importantes des capacités prédictives des modèles empiriques basés sur des lissages nécessitent de considérer d'autres alternatives avec des fondements physiques mieux établis [8]. En effet, de tels méthodes ne permettent pas de modéliser des systèmes pour lesquels nous manquons de données expérimentales, ce qui devient un problème critique pour les alliages où la connaissance empirique des paramètres du modèle n'est bien établie que pour les quelques alliages binaires les plus communs. De

plus, la prédiction d'un diagramme de phase est basée sur la comparaison des énergies libres de toutes les phases connues du système, ce qui nécessite non seulement de modéliser la phase stable mais également toutes les phases instables pour lesquelles il est difficile d'obtenir des données expérimentales. Enfin, la contribution d'autres forces thermodynamiques comme la pression ne peut pas être déduite d'un modèle empirique basé sur des données mesurées en fixant ces forces thermodynamiques. Il y a donc un besoin pour inclure des approches de physique théorique dans le développement de nouveaux modèles auto-cohérents possédant des capacités prédictives permettant d'envisager une application future au cas des alliages magnétiques. L'objectif de ce mémoire est ainsi de faire un premier pas dans cette direction en proposant quelques pistes de nouveaux modèles, s'appuyant sur des méthodes de thermodynamique, physique statistique et de physique de la matière condensée, et dont nous chercherons à identifier les capacités et limites.

1.3 Objectifs de recherche et plan du mémoire

Le chapitre 2 sera dédié à la présentation d'une revue de littérature portant sur la physique des transitions de phases magnétiques et quelques principes des modèles *CALPHAD* pour les décrire.

Objectif principal : Proposer un modèle d'énergie libre magnétique auto-cohérent pouvant être utilisé dans les approches CALPHAD.

Cette maîtrise a pour objectif d'identifier différentes pistes d'améliorations des modèles d'énergie libre pour décrire les transitions de phases magnétiques dans les applications *CALPHAD*. L'idée est ici d'avoir un aperçu des capacités de ces modèles, de leur fidélité à représenter la physique des systèmes d'intérêt, ainsi que de leurs limitations. Ce travail n'inclut donc pas l'utilisation de ces modèles comme fonction de lissage pour alimenter les bases de données thermodynamiques, l'intention première étant de comprendre les modèles avant une éventuelle future utilisation dans ce but.

1er sous-objectif : Inclure une description cohérente des fonctions de réponse par rapport aux forces généralisées autres que la température dans le modèle Inden-Hillert-Jarl.

Nous allons ici chercher à voir jusqu'où nous pouvons pousser la description des transitions de phases magnétiques avec le modèle Inden-Hillert-Jarl (IHJ) qui sera présenté dans la section 2.1.3. L'intérêt est double puisque cela permet d'envisager des améliorations utilisant

des méthodes proches de celles déjà utilisées dans les applications *CALPHAD* tout en mettant en lumière certaines limites de cette approche. Ce travail est présenté dans le chapitre 3.

2e sous-objectif : Développer un modèle d'énergie libre magnétique basé sur l'approximation de Bethe-Guggenheim.

Nous verrons dans la section 2.6 que les statistiques de réseau sont un candidat intéressant pour modéliser les transitions de phases magnétiques puisqu'elles sont déjà connues de la communauté *CALPHAD* qui les utilise dans la modélisation des solutions et alliages dont les transitions ordre-désordre semblent analogues aux transitions magnétiques. Le formalisme utilisé sera présenté dans le chapitre 4 tandis que les résultats obtenus avec ces modèles seront présentés et discutés dans le chapitre 5.

3e sous-objectif : Interpoler la dépendance en composition de la température de Curie des alliages binaires en utilisant la théorie des champs moyens.

Dans les deux méthodes proposées ci-dessus, l'information sur l'interaction d'échange entre les moments magnétiques n'a pu être prise en compte que de manière empirique à travers la température critique de la transition de phase magnétique. Une application de tels modèles à des alliages nécessiterait donc d'obtenir la dépendance en composition de la température critique. Une méthode pour déterminer la température de Curie des alliages binaires est alors proposée et ses nombreuses limitations sont discutées dans le chapitre 6.

CHAPITRE 2 TRANSITIONS DE PHASES MAGNÉTIQUES

2.1 Le magnétisme des métaux et alliages pour les applications CALPHAD

2.1.1 Grandeurs thermodynamiques des systèmes magnétiques

Considérer les phénomènes magnétiques dans la description thermodynamique d'un système nécessite d'inclure des fonctions d'état correspondant aux champs magnétiques. Considérons un système soumis à un champ magnétique externe \mathbf{H} . D'après Bok [9] et Goodstein [10], le champ magnétique interne du système est $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ et prend en compte l'aimantation \mathbf{M} qui décrit la polarisation des moments magnétiques du système. La constante μ_0 est la perméabilité du vide. Le travail réversible magnétique est défini par

$$\delta R = \mu_0 \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} dV,$$

[9–12]. En considérant un système homogène auquel est imposé un champ externe constant, on obtient

$$\delta R = \mu_0 \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} dV = \mu_0 \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{M} = \mu_0 H \delta \mathcal{M}, \quad (2.1)$$

où \mathcal{M} est le moment magnétique total du système, une fonction d'état extensive. La dernière expression du travail magnétique (2.1) est obtenue en supposant que le moment magnétique total est polarisé dans la direction du champ externe. On peut alors définir la variation d'énergie interne dU du système à partir du premier principe de la thermodynamique et on obtient

$$dU = TdS + \mu_0 H d\mathcal{M}, \quad (2.2)$$

où T est la température du système, S son entropie et le terme TdS représente l'échange élémentaire réversible de chaleur. L'équation (2.2) est équivalente à l'expression donnée par Goodstein [10]. De façon générale, la variation d'énergie interne peut être représentée sous la forme

$$dU = \sum_i \mathfrak{F}_i dq_i,$$

où les q_i sont des fonctions d'état extensives appelées coordonnées généralisées et les \mathfrak{F}_i sont des fonctions d'état intensives appelées forces généralisées [13]. Ainsi, on identifie le champ externe $\mu_0 H$ comme une force généralisée et le moment magnétique \mathcal{M} comme une coordonnée généralisée. Pour un système magnétique isotrope dont la composition et le volume

peuvent varier, l'équation fondamentale (2.2) devient

$$dU = TdS - PdV + \mu_0 H d\mathcal{M} + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (2.3)$$

où P est la pression, V le volume, N_i le nombre d'éléments de l'espèce i et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i [12]. L'énergie interne est ainsi définie dans l'ensemble microcanonique (S, V, \mathcal{M}, N_i) . Nous pouvons également définir les potentiels thermodynamiques des autres ensembles statistiques¹ en prenant les transformées de Legendre de l'énergie interne. Le tableau 2.1 résume les potentiels thermodynamiques des principaux ensembles statistiques d'un système magnétique thermoélastique. Le potentiel thermodynamique souvent utilisé dans les applications CALPHAD est l'énergie de Gibbs G puisqu'il s'agit du potentiel de l'ensemble isotherme-isobare correspondant aux conditions des systèmes ouverts réels où la température est contrôlée et la pression est imposée par l'atmosphère. Cependant, si nous considérons également des degrés de liberté magnétiques, le potentiel correspondant à ces conditions réelles serait plutôt le potentiel \tilde{G} puisque le système est aussi soumis au champ magnétique terrestre ambiant. Le champ magnétique ambiant étant souvent faible, l'écart entre les potentiels G et \tilde{G} est généralement négligé. Les modèles de physique statistique conduisent souvent au potentiel de l'ensemble canonique (T, V, H, N_i) où le volume est considéré constant. En posant l'hypothèse que les variations de pression et de volume sont négligeables, un ensemble canonique à volume constant et l'ensemble isobare correspondant deviennent équivalents. Il nous arrivera donc de considérer que ces potentiels sont identiques et de les comparer entre eux comme s'ils représentaient la même grandeur. Les variables génériques \mathcal{F} et \mathcal{E} seront alors utilisées pour représenter l'énergie libre et l'énergie d'un ensemble quelconque.

Afin d'alléger les notations, nous définissons les variables réduites h et m pour représenter le champ magnétique externe et l'aimantation du système. L'aimantation réduite m est définie par

$$M = \rho g_L \mu_B m, \quad (2.4)$$

où ρ est la densité de porteurs de moments magnétiques², g_L est le facteur de Landé et μ_B est le magnéton de Bohr. La grandeur m est alors une représentation adimensionnelle du moment magnétique par atome. Par la suite, c'est à la fonction d'état m que nous ferons

1. Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état atteignant un extremum à l'équilibre thermodynamique.

2. Les dimensions de la densité considérée ici sont L^{-d} , où d est la dimensionnalité du système.

TABLEAU 2.1 Potentiels thermodynamiques pour les ensembles statistiques d'un système magnétique.

Variables	Potentiel thermodynamique	Différentielle du potentiel
(S, V, \mathcal{M}, N_i)	U	$dU = TdS - PdV + \mu_0 H d\mathcal{M} + \sum_i \mu_i dN_i$
(U, V, \mathcal{M}, N_i)	S	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \mu_0 \frac{H}{T} d\mathcal{M} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$
(T, V, \mathcal{M}, N_i)	$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu_0 H d\mathcal{M} + \sum_i \mu_i dN_i$
(T, P, \mathcal{M}, N_i)	$G = U + PV - TS$	$dG = -SdT + VdP + \mu_0 H d\mathcal{M} + \sum_i \mu_i dN_i$
$(T, V, \mathcal{M}, \mu_i)$	$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$	$d\Omega = -SdT - PdV + \mu_0 H d\mathcal{M} - \sum_i N_i d\mu_i$
(T, V, H, N_i)	$\tilde{F} = U - TS - \mu_0 H \mathcal{M}$	$d\tilde{F} = -SdT - PdV - \mu_0 \mathcal{M} dH + \sum_i \mu_i dN_i$
(T, P, H, N_i)	$\tilde{G} = U + PV - TS - \mu_0 H \mathcal{M}$	$d\tilde{G} = -SdT + VdP - \mu_0 \mathcal{M} dH + \sum_i \mu_i dN_i$

référence lorsque nous parlerons d'aimantation. Le champ réduit h est défini comme

$$h = g_L \mu_0 \mu_B H. \quad (2.5)$$

Le champ réduit h a alors les dimensions d'une énergie et porte toute la dimension physique de l'énergie magnétique $\mu_0 H \mathcal{M} = Nhm$.

Introduisons également les fonctions de réponse, ou susceptibilités (voir par exemple [9, 10, 14, 15]) qui sont les dérivées secondes de l'énergie libre par rapport aux forces généralisées et représentent la réponse d'une coordonnée généralisée à une variation de la force thermodynamique conjuguée. Nous pouvons ainsi définir deux susceptibilités d'intérêt dans l'étude des systèmes magnétiques :

- la susceptibilité magnétique isotherme³

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T, \quad (2.6)$$

- la capacité calorifique isochamp

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_h = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_h. \quad (2.7)$$

Notons que ces deux fonctions de réponses sont définies ici pour un système sans variations

3. Notons qu'il existe aussi une susceptibilité magnétique isentrope $\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$. Par la suite, nous utiliserons surtout la susceptibilité isotherme que nous noterons simplement χ pour alléger les notations.

élastiques. Autrement, il faudrait également indiquer lequel du volume ou de la pression est maintenu constant.

2.1.2 Les transitions- λ et les transitions ordre-désordre dans les systèmes magnétiques

Lorsque nous regardons les fonctions de réponse d'un métal de transition en fonction de la température telles que les capacités calorifiques du fer, du cobalt, du nickel ou encore du manganèse [16], nous constatons la présence d'une discontinuité à une température T_c indiquant la présence d'une transition de phase [10, 17]. La forme du pic au voisinage de la transition a inspiré le nom de transition- λ pour qualifier ce phénomène [8, 10, 17, 18]⁴. La figure 2.1 représente l'allure de la capacité calorifique d'un système admettant une transition- λ . Ces comportements des fonctions d'état sont associés à des transitions ordre-désordre où le système passe d'une phase ordonnée à basse température à une phase désordonnée à haute température, la destruction de l'ordre global du système se produisant à la température critique T_c .

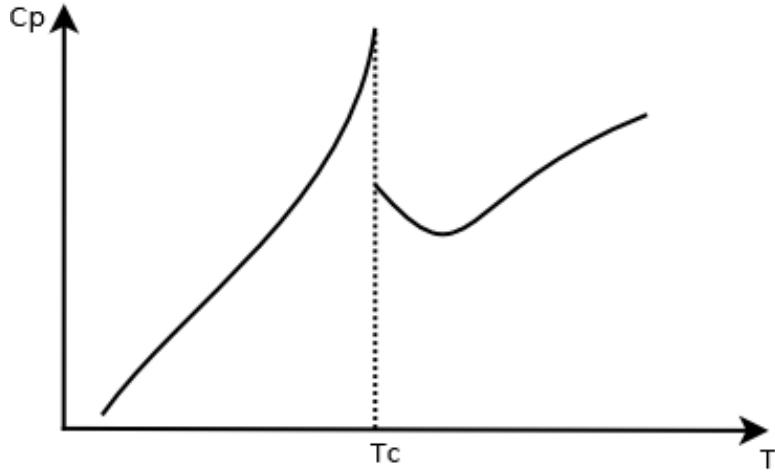


FIGURE 2.1 Capacité calorifique autour d'une transition- λ .

Ce type de transition peut être modélisé par un système statistique de N éléments identiques admettant des interactions à courte portée⁵ [19]. Ainsi, l'état d'un élément dépend de l'état des éléments voisins et il existe au moins une configuration qui minimise l'énergie

4. Historiquement, ce comportement de la capacité calorifique a d'abord été observé pour la transition superfluide de l'hélium 4 [8, 10, 17, 18].

5. En considérant une forme générale des interactions entre deux éléments comme une loi de Coulomb généralisée $\mathcal{V} \sim r^{-\eta}$, on peut montrer que $\eta > d$, où d est la dimensionnalité du système [17]. Cette condition vient de l'impossibilité physique d'avoir une énergie intensive qui diverge dans la limite thermodynamique et elle impose une limite supérieure à la portée des interactions entre deux éléments du système.

des interactions, et donc l'énergie du système. Considérons un tel système en contact avec un réservoir thermique à une température T . Le potentiel thermodynamique de ce système prend la forme

$$\mathcal{F}\{\text{config.}\} = \mathcal{E}\{\text{config.}\} - TS\{\text{config.}\}, \quad (2.8)$$

où \mathcal{F} , \mathcal{E} et S sont respectivement l'énergie libre, l'énergie et l'entropie du système exprimée en fonction des configurations microscopiques du système⁶. Dans la limite des basses températures, $\mathcal{F}\{\text{config.}\} \sim \mathcal{E}\{\text{config.}\}$ et la configuration stable à l'équilibre est donc celle qui minimise l'énergie. On dit alors que le système est dans un état ordonné. Dans la limite des hautes températures, $\mathcal{F}\{\text{config.}\} \sim -TS\{\text{config.}\}$ et le système adopte la configuration la plus désordonnée pour maximiser son entropie. Il y a donc nécessairement une transition de l'état ordonné à l'état désordonné entre ces deux températures. Dans le cas des systèmes magnétiques tels que les éléments de transition, les éléments composant le système sont les moments magnétiques atomiques résultant des spins électroniques et du moment angulaire des électrons [10, 12, 14, 15, 20] et qui peuvent spontanément s'arranger dans différents états ordonnés tels que les états ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [21] dépendamment de la nature des interactions entre les moments magnétiques. En augmentant la température, le système subit une transition vers un état désordonné dit paramagnétique. Une bonne description de ces transitions ordre-désordre magnétiques est donc nécessaire pour bien décrire les fonctions d'état des métaux et alliages présentant ces propriétés, en particulier pour obtenir un modèle d'énergie libre permettant de calculer les diagrammes de phases de ces systèmes.

2.1.3 Le modèle Inden-Hillert-Jarl : une description empirique de la transition- λ dans les matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques

Pour modéliser la contribution à l'énergie libre des transitions- λ magnétiques, la communauté CALPHAD utilise un modèle empirique basé sur l'hypothèse que cette contribution peut être ajoutée à l'énergie libre de l'élément ou du composé comme un terme indépendant des autres contributions telles que les vibrations du réseau ou encore certains degrés de liberté électroniques [8, 22]. L'approche encore utilisée de nos jours est le modèle proposé par Inden et modifié par Hillert et Jarl [22], que nous appellerons modèle Inden-Hillert-Jarl, ou IHJ. Cette approche part d'une fonction de lissage proposée par Inden pour décrire la capacité

6. Ici nous entendons par "configurations microscopiques" la fonction de densité de probabilité discrète ou continue décrivant la population des différents états microscopiques du système. Les fonctions d'état \mathcal{F} , \mathcal{E} et S sont donc des fonctionnelles de cette densité de probabilité.

calorifique de la transition- λ de la forme [8, 22, 23]

$$\begin{aligned} c_p &= A \ln \frac{1+\tau^3}{1-\tau^3} & \tau < 1 \\ c_p &= B \ln \frac{\tau^5+1}{\tau^5-1} & \tau > 1 \end{aligned}, \quad (2.9)$$

où A et B sont des constantes⁷ qui paramétrisent l'asymétrie du pic de la transition- λ , et $\tau = T/T_c$ est la température réduite du système. Le modèle de Hillert et Jarl utilise un développement de cette fonction de la forme [8, 22]

$$\begin{aligned} c_p &= 2A \left(\tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right) & \tau < 1 \\ c_p &= 2B \left(\tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right) & \tau > 1 \end{aligned}. \quad (2.10)$$

À partir de l'expression de la capacité calorifique ainsi obtenue, Inden, Hillert et Jarl obtiennent l'énergie de Gibbs du système en intégrant deux fois la capacité calorifique par rapport à la température⁸,

$$g(\tau) = \int_{\infty}^{\tau T_c} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT = - \int_{\infty}^{\tau T_c} s dT = - \int_{\infty}^{\tau T_c} \left(\int_{\infty}^T \frac{c_p}{T'} dT' \right) dT.$$

Les paramètres A et B sont déterminés par des lois empiriques [24],

$$\Delta s = s(\tau \rightarrow \infty) - s(0) \sim \ln(2\bar{j} + 1), \quad \Delta w = w(\tau \rightarrow \infty) - w(0) \sim T_c, \quad (2.11)$$

où w représente l'enthalpie et \bar{j} le moment magnétique moyen par atome, ainsi que par la définition d'un paramètre de structure

$$\mathcal{P} = \frac{w(\tau \rightarrow \infty) - w(1)}{w(\tau \rightarrow \infty) - w(0)},$$

pour tenir compte de l'asymétrie de la capacité calorifique de part et d'autre du point critique. Le paramètre \mathcal{P} est également déterminé empiriquement et prend une valeur qui ne dépend que de la structure du cristal considéré : 0,4 pour les structures BCC et 0,28 pour les structures compactes (FCC, HCP) [8, 16, 22]. Le modèle IHJ permet donc une description empirique de la contribution magnétique à l'énergie de Gibbs d'un matériau en prenant comme paramètre sa température critique, son moment magnétique moyen par atome et sa structure cristalline. Dans ce formalisme, décrire le cas d'un alliage, c'est-à-dire considérer des varia-

7. Ce sont ces constantes qui portent toute la dimension physique de la capacité calorifique. Dans ce mémoire, nous utilisons une constante de Boltzmann égale à 1 et sans dimensions pour alléger les notations. La capacité calorifique intensive exprimée par atome ou molécule du système est donc également sans dimensions.

8. L'état de référence choisi pour les fonctions d'état magnétiques est l'état paramagnétique.

tions de composition, nécessiterait donc une connaissance de l'évolution de ces paramètres en fonction de la composition du système. Le modèle IHJ reste jusqu'à présent la méthode la plus utilisée dans la communauté CALPHAD [6, 16, 25] et plusieurs auteurs ont proposé des variantes basées sur la même approche ou des méthodes similaires [26–28]. Les approches présentement utilisées pour les applications CALPHAD conduisent à une expression de l'énergie de Gibbs de la forme

$$g \sim T \ln(2\bar{j} + 1) f_{\mathcal{P}}(\tau), \quad (2.12)$$

où $f_{\mathcal{P}}(\tau)$ est généralement une expansion polynomiale dont les coefficients dépendent du paramètre \mathcal{P} [16].

Comme cela fut brièvement présenté en introduction, ce type d'approche s'appuie essentiellement sur des données expérimentales et perd toutes ses capacités prédictives pour les systèmes où les données font défaut. En particulier, l'existence même d'une phase magnétique ordonnée et de la transition- λ associée est une donnée empirique que nous ne savons pas déduire d'un modèle. Nous n'avons donc aucune méthode pour anticiper le comportement magnétique d'un système que nous n'avons pas observé. L'application aux alliages du modèle IHJ nécessite de décrire la variation des paramètres T_c , \bar{j} et \mathcal{P} avec la composition du système. Cette dépendance en composition n'est pour l'instant déduite que de façon empirique. Des données sont disponibles pour les métaux les plus courants comme le fer, le cobalt et le nickel, ainsi que les alliages binaires obtenus à partir de ces éléments [29], mais les expériences viennent vite à manquer pour les autres alliages [8]. Les structures magnétiques considérées se limitent souvent aux structures ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques qui seront présentées dans la section 2.4.1 et toutes les autres possibilités d'états mixtes ou de phases magnétiques plus exotiques sont négligées, bien qu'elles soient aussi associées à des transitions de phases. De plus, la plupart des expériences sont réalisées à pression atmosphérique et champ magnétique ambiant, ce qui ne permet pas de déduire la dépendance du système vis-à-vis d'une variation des forces thermodynamiques généralisées. La description des fonctions d'état ainsi obtenue est alors limitée à un sous-espace du diagramme de phase où $P = 1$ atm et $H \approx 0$.

2.2 Théorie des transitions de phases

Pour construire un modèle physique de transition- λ , il est primordial de s'intéresser aux théories développées pour décrire et comprendre les transitions de phases en général.

2.2.1 Transitions de phases du premier et du deuxième ordre

Une transition de phase qualifie un changement abrupt des propriétés macroscopiques d'un système physique. Ces propriétés macroscopiques sont décrites par les fonctions d'état du système et la présence d'une transition de phase entraîne donc une discontinuité de certaines de ces fonctions d'état. La première classification des transitions de phases établie par Ehrenfest proposait de classer les transitions suivant l'ordre des dérivées du potentiel thermodynamique qui présentent une discontinuité à la transition de phase [10,30]. Ainsi, une transition de phase du premier ordre est une transition à laquelle se produit un saut dans les dérivées premières du potentiel thermodynamique. Par exemple, si on considère une transition gaz-liquide en dessous du point critique, le potentiel thermodynamique est l'énergie de Gibbs et ses dérivées premières sont directement liées à l'entropie et la densité. Lorsque les deux phases coexistent à l'équilibre, il existe une différence de densité et d'entropie (cette dernière étant associée à la chaleur latente d'évaporation) entre le gaz et le liquide, c'est donc une transition du premier ordre. Si nous considérons à présent une transition de phase ne présentant pas de saut d'entropie ou de densité (par exemple le passage d'un équilibre liquide-vapeur à un état fluide supercritique), les discontinuités sont présentes à partir des dérivées deuxièmes de l'énergie de Gibbs (ou du potentiel thermodynamique du système pour rester général) qui sont la capacité calorifique et la compressibilité (ou n'importe quelle susceptibilité généralisée), et la transition de phase est dite du deuxième ordre. La courbe d'équilibre où coexistent deux phases séparées par une transition du premier ordre $1 \rightleftharpoons 2$ dans l'espace pression-température est donnée par la relation de Clapeyron [10,31,32],

$$dg_1 = dg_2 \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (2.13)$$

où les s sont les entropies intensives des phases 1 et 2 et les v leur volume intensif⁹. Cependant, si la transition $1 \rightleftharpoons 2$ est du deuxième ordre, $\Delta s = \Delta v = 0$ et la relation de Clapeyron conduit à une forme indéterminée. La relation de Clapeyron est déduite de la continuité de l'énergie de Gibbs à la transition entre les phases 1 et 2, et de manière identique, nous pouvons déduire d'autres relations de la continuité de l'entropie et du volume intensif dans le cas des transitions de phases du deuxième ordre. Ces équations d'équilibre pour les transitions du deuxième ordre sont les relations de Ehrenfest [30–32]. Dans ce cas, nous avons

$$ds_1 = ds_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P^{(1)} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T^{(1)} dP = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P^{(2)} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T^{(2)} dP$$

9. C'est-à-dire un volume molaire, massique ou par particule, soit l'inverse de la densité.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P^{(1)} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^{(1)} dP = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P^{(2)} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^{(2)} dP,$$

où nous avons utilisé la relation de Maxwell $-(\partial s/\partial P)_T = (\partial v/\partial T)_P$. Les dérivées de l'entropies peuvent être exprimées par les fonctions de réponse suivantes :

- le coefficient de dilatation isobare $\alpha_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$,
- la capacité calorifique isobare $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$.

Ainsi, nous obtenons

$$\frac{c_{p1}}{T} dT - v \alpha_{T1} dP = \frac{c_{p2}}{T} dT - v \alpha_{T2} dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta c_p}{Tv \Delta \alpha_T},$$

ce qui est la première des relations de Ehrenfest. La deuxième relation s'obtient de manière similaire en partant de la continuité du volume intensif à la transition de phase, et en utilisant la compressibilité isotherme $\kappa_T = -v^{-1}(\partial v/\partial P)_T$. Nous obtenons alors les relations de Ehrenfest,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta c_p}{Tv \Delta \alpha_T} = \frac{\Delta \alpha_T}{\Delta \kappa_T}. \quad (2.14)$$

La classification de Ehrenfest est restée dans le vocabulaire de la théorie des transitions de phases mais est remise en cause car des résultats théoriques¹⁰ montrent des divergences de certaines fonctions d'état plutôt que des discontinuités à la transition de phase. De plus, les transitions d'ordre supérieur à 1 partagent de nombreux points communs et sont plus généralement regroupées sous l'appellation *transitions de phases continues* [10].

La figure 2.2 illustre le profil d'énergie libre en fonction d'une coordonnée thermodynamique quelconque ϕ pour une transition de phase continue et une transition de phase du premier ordre. L'état d'équilibre est l'état qui minimise l'énergie libre, c'est à dire l'état A en dessous de la température de transition T_c et l'état B au-dessus de cette température¹¹. Pour une transition continue, le puit de potentiel A se déplace progressivement jusqu'à devenir un puit de potentiel centré sur l'état B en augmentant la température. La transition prend alors place par une évolution continue de l'état du système de A vers B , sans séparation de phase. Pour une transition de phase du premier ordre, l'entièreté du système est dans l'état A jusqu'à $T = T_c$. À cette température, les phases A et B coexistent et B est formé en apportant de la chaleur au système, jusqu'à atteindre un système entièrement constitué de B . À partir de là, la température augmente à nouveau en chauffant et l'état B devient le seul état stable à l'équilibre¹².

10. Par exemple, la solution de Onsager pour le modèle de Ising à deux dimensions [33, 34].

11. Notons que pour le cas de la transition continue, l'état d'équilibre à $T < T_c$ pourrait aussi être l'état A' , cette particularité sera discutée dans la section sur les brisures spontanées de symétrie.

12. Dill et Bromberg parlent de transitions à un état pour les transitions continues et de transitions à deux

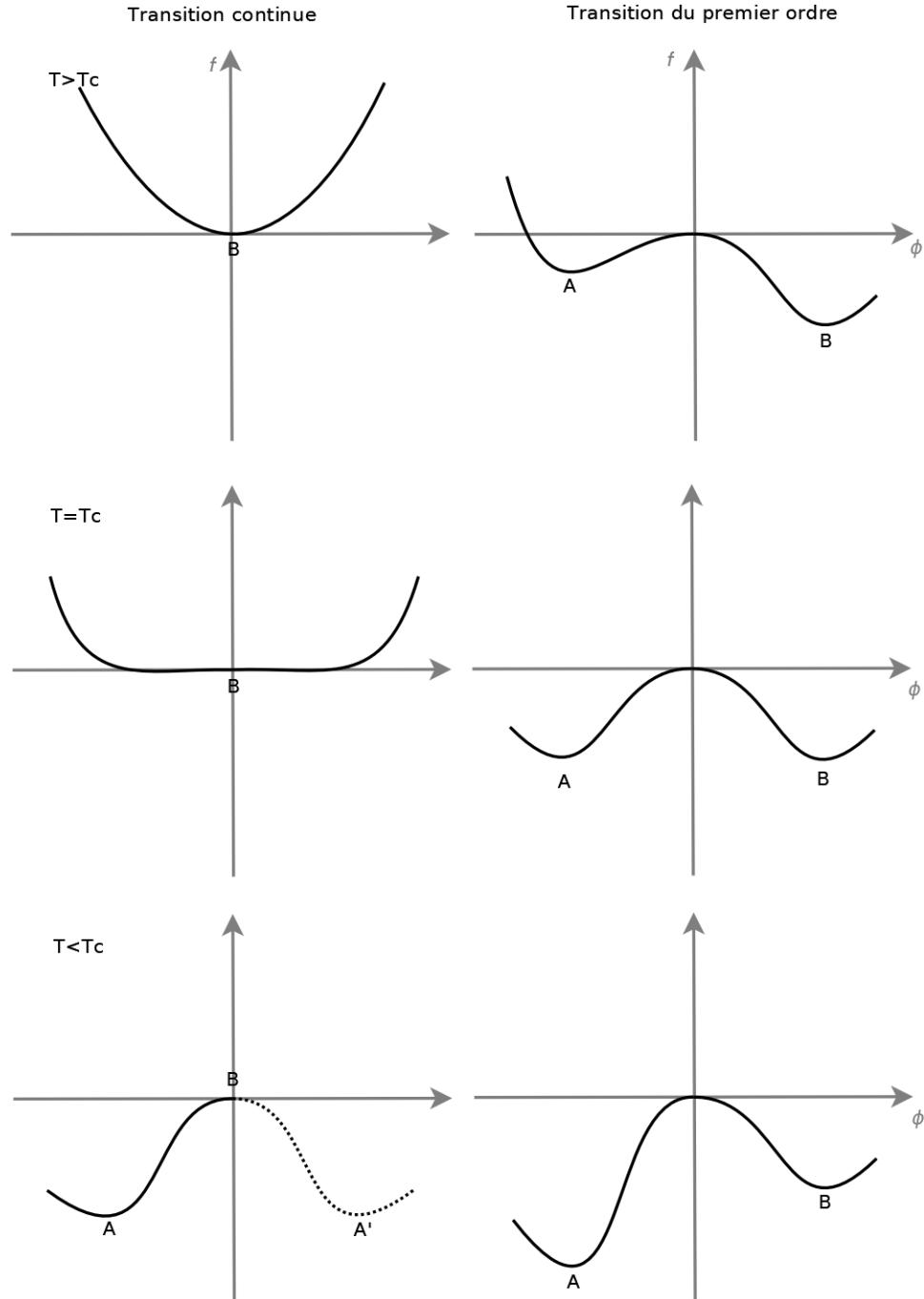


FIGURE 2.2 Profils d'énergie libre pour une transition de phase $A \rightarrow B$ continue et du premier ordre.

états pour les transitions du premier ordre [13]

2.2.2 Brisure spontanée de symétrie

Une manière plus moderne de comprendre et classifier les transitions de phases a été proposée par Landau et Lifshitz [30, 31]. Cette méthode est basée sur l'analyse des symétries du système, et les changements qui se produisent dans ces symétries lors de la transition de phase. Un système macroscopique peut être vu à l'échelle microscopique comme un système de N corps en interactions. La dynamique d'un tel système est décrite par son Hamiltonien, que nous pouvons exprimer sans perte de généralité sous la forme [17],

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_i \mathcal{H}_0(\mathbf{x}_i) + \sum_{ij} \mathcal{V}^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + \sum_{ijk} \mathcal{V}^{(3)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) + \dots, \quad (2.15)$$

où \mathbf{x}_i est un vecteur représentant les coordonnées de la particule i dans l'espace des phases, le terme \mathcal{H}_0 est l'Hamiltonien d'un corps seul, sans interactions et les termes $\mathcal{V}^{(n)}$ représentent les potentiels d'interactions de clusters de n particules. Nous appelons symétrie du système une transformation qui laisse l'Hamiltonien inchangé lorsqu'elle est appliquée sur les coordonnées \mathbf{x} de l'ensemble des particules du système. Le système a donc une symétrie associée à la transformation \mathcal{T} si

$$\forall i \in \{1, \dots, N\}, \mathbf{x}'_i = \mathcal{T}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \mathcal{H}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N). \quad (2.16)$$

La transformation \mathcal{T} est par exemple une opération de translation, de rotation, de réflexion, ou toute autre opération affectant tout ou partie des degrés de libertés des particules qui composent le système. Considérons à présent que le premier terme dans (2.15) peut être factorisé par un champ externe \mathbf{h} tel que

$$\sum_i \mathcal{H}_0(\mathbf{x}_i) = N \mathbf{h} \cdot \phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N).$$

La fonction ϕ ainsi définie est une coordonnée généralisée thermodynamique appelée *paramètre d'ordre* et qui est conjuguée au champ externe \mathbf{h} . Admettons une transformation \mathcal{T} telle que l'Hamiltonien est symétrique par rapport à \mathcal{T} uniquement lorsque le champ externe \mathbf{h} est nul. La probabilité que le système soit dans un état $A \equiv (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ à l'équilibre est donnée par la loi de Boltzmann

$$p_A = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}}{Z},$$

où $\beta = 1/T$ et $Z = \text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}}$ est la fonction de partition du système. Considérons à présent un état $A' = \mathcal{T}(A)$ et regardons le rapport des probabilités des états A et A' ,

$$\frac{p_A}{p_{A'}} = e^{-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) - \mathcal{H}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N))} = e^{-\beta N \mathbf{h} \cdot (\phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) - \phi(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N))} = e^{-\beta N \mathbf{h} \cdot \Delta\phi}. \quad (2.17)$$

Ainsi, pour un système de taille N quelconque, le rapport des probabilités en champs nul vaut 1, ce qui signifie que les deux états A et A' sont également peuplés. En revanche, si on considère un système dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$ ¹³ et que nous diminuons le champ externe \mathbf{h} jusqu'à ce que celui-ci tende vers zéro, le rapport des probabilités tend vers 0 ou l'infini dépendamment du signe de $\mathbf{h} \cdot \Delta\phi \rightarrow 0^\pm$. Cela signifie que pour un système macroscopique, seulement un des deux états A ou A' est effectivement accessible, bien que les deux états aient la même énergie dans la limite $h \rightarrow 0^\pm$. La réalisation de l'un ou l'autre des états A et A' dans le cas d'un champ nul brise la symétrie de l'Hamiltonien, c'est ce que nous appelons une brisure spontanée de symétrie¹⁴. Les notations A et A' pour les états de symétrie brisée ont été choisies pour correspondre aux états A et A' de la transition de phase continue représentée sur la figure 2.2. Si on considère un état B symétriques tel que $\phi[B] = \phi[\mathcal{T}(B)]$, la probabilité que le système se trouve dans chacun de ces états $\mathcal{T}(B)$ est la même et le nombre d'états microscopiques que peut occuper le système, donc son entropie, est supérieur au nombre d'états microscopiques accessibles au système dans un état de symétrie brisée, c'est-à-dire $S_A = S_{A'} < S_B$. Un état de symétrie brisée représente donc une phase ordonnée du système qui ne peut exister à l'équilibre que si elle présente un intérêt énergétique. Dans ce cas, une transition ordre-désordre survient en augmentant la température et l'état symétrique désordonné est l'état stable au-dessus de la température critique T_c . Cela justifie le nom de paramètre d'ordre pour la fonction $\phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ et on définit habituellement le paramètre d'ordre de sorte qu'il soit nul dans la phase désordonnée, $\phi[B] = 0$. Une telle transition de phase est représentée par la transition continue de la figure 2.2. Le puit de potentiel de l'état A' en pointillé indique que le système n'occupe que l'état A en dessous de T_c .

13. Dans la limite thermodynamique, nous définissons des fonctions extensives proportionnelles à la taille du système en ignorant les effets de bord, ce qui est valable pour des systèmes macroscopiques où les frontières du système sont négligeables et donc considérées comme inexistantes, ce qui revient à un système infini [17].

14. Le développement que nous venons de faire est une reformulation d'une discussion de Goldenfeld [17], le lecteur est invité à se référer au texte original pour une discussion plus poussée sur ce sujet. D'autres présentations de la brisure spontanée de symétrie sont disponibles dans les textes de Chaikin et Lubensky [35] et de Binney et al. [36].

2.2.3 La théorie de Landau : une description phénoménologique des transitions de phases

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, les transitions de phases émergent du comportement collectif d'un système macroscopique de particules en interactions équivalent à un problème de physique à N -corps. Ce type de problème est impossible à résoudre exactement et les approximations numériques pour le résoudre nécessitent une grande capacité de calcul. Une autre approche consiste à partir, non pas d'une description microscopique du système, mais de nos connaissances sur le comportement macroscopique du système pour obtenir une théorie décrivant la transition de phase [37]. Même si le problème à N -corps est très compliqué et qu'il est impossible de décrire précisément le comportement de chacun des N corps, nous pouvons toutefois deviner la forme de l'énergie libre du système global à partir de nos connaissances empiriques du phénomène à l'échelle macroscopique. Cette approche est la théorie phénoménologique de Landau pour décrire les transitions de phases du deuxième ordre [5, 17, 31, 35, 38]. Le potentiel thermodynamique est exprimé en fonction d'un paramètre d'ordre ϕ dont le module vaut zéro dans la phase désordonnée et est strictement positif dans la phase ordonnée, jusqu'à tendre vers un à la température du zéro absolu. Dans l'état désordonné ($T \geq T_c$), le paramètre d'ordre est nul à l'équilibre, ce qui implique que la fonction d'énergie libre n'admet qu'un minimum à $\phi = 0$. En dessous du point critique ($T < T_c$), le paramètre d'ordre est non nul à l'équilibre et peut prendre une valeur correspondant à tous les états de symétrie brisée. Une fonction d'énergie libre respectant ces propriétés est une fonction ayant les symétries de l'Hamiltonien, c'est-à-dire symétrique par rapport à l'état $\phi = 0$, admettant un seul minimum à $\phi = 0$ au-delà du point critique, et plusieurs minima à $|\phi| > 0$ en dessous du point critique. Au voisinage du point critique ($\phi \rightarrow 0$), le potentiel thermodynamique $\mathcal{F}(\phi, T)$ peut être développé en série de Taylor,

$$\mathcal{F}(\phi, T) \sim \mathcal{F}_0 + A(T)\phi^2 + B(T)\phi^4 + \dots, \quad (2.18)$$

où tous les termes impairs sont nuls pour respecter la condition de symétrie de \mathcal{F} . L'équation d'état du système, c'est-à-dire l'équation établissant la valeur de ϕ à l'équilibre est obtenu en minimisant le potentiel thermodynamique par rapport au paramètre d'ordre,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} \right)_T \sim 2A(T)\phi + 4B(T)\phi^3 = 0 \Rightarrow \phi^2 = -\frac{A(T)}{2B(T)} \text{ ou } \phi = 0.$$

Pour avoir des états ordonnés sous la température critique, l'équation d'état doit admettre des racines non nulles, donc on a nécessairement $A(T) < 0$ pour $T < T_c$. Au-delà du point critique, l'équation d'état n'admet qu'une racine réelle à $\phi = 0$, ce qui implique $A(T) \geq 0$

pour $T \geq T_c$. La fonction $B(T)$ est strictement positive pour garantir que les valeurs du paramètre d'ordre à l'équilibre correspondent bien à des minima de l'énergie libre, tel que représenté sur la figure 2.2. Les transitions du premier ordre peuvent être décrites en ajoutant des termes impairs au développement du potentiel thermodynamique [17, 35]. Par exemple, l'ajout d'un champ externe conjugué au paramètre d'ordre donne une énergie libre de la forme

$$\mathcal{F} \sim \mathcal{F}_0 - \mathbf{h} \cdot \phi + A\phi^2 + B\phi^4 + \dots \quad (2.19)$$

La présence du champ externe brise explicitement la symétrie de l'Hamiltonien en favorisant les réalisations du paramètre d'ordre dans la même direction que le champ. Les puits de potentiel correspondant sont alors abaissés et ceux des directions opposées sont élevés. Un seul des états de symétrie brisés est alors un minimum global du potentiel thermodynamique et la transition d'un état de symétrie brisé vers un autre à température constante est une transition du premier ordre qui s'effectue en modifiant le champ externe appliqué au système. L'approche phénoménologique de Landau offre une description épurée des transitions de phases généralisable à n'importe quel type de système sans se soucier des détails microscopiques qui les différencient, ceux-ci ayant peu d'importance à l'échelle du phénomène étudié [17, 37]¹⁵. La théorie de Landau a servi de point de départ à Kuz'min pour développer un modèle quantitatif de ferroaimant paramétrisé pour satisfaire les exposants obtenus par la théorie des ondes de spin dans la limite des basses températures [44–46]. La théorie de Landau semble donc présenter un certain intérêt pour le développement d'un modèle CALPHAD pour les transition- λ qui s'appuierait sur d'avantage de considérations physiques que le modèle IHJ [8]. De plus, un tel modèle permettrait en plus de prendre en compte un couplage avec un champ externe ainsi qu'une description cohérente d'autres transitions de phases associées au magnétisme comme une transition antiferroaimant-ferroaimant [47].

2.2.4 Universalité et exposants critiques

Dans cette section, nous avons présenté la théorie des transitions de phases de manière très générale sans nous soucier de spécifier le système ou la transition dont nous parlons. Cette généralisation est possible grâce à l'existence de classes d'universalité dans lesquelles nous pouvons ranger les différentes transitions de phases. Deux transitions appartenant à la même classe d'universalité présenteront le même comportement au voisinage du point critique. Ces regroupements de systèmes avec des comportements similaires indiquent que les phénomènes macroscopiques que sont les transitions de phases émergent du comportement collectif des

15. Cette approche a été par la suite généralisée pour identifier la forme des potentiels thermodynamiques de nombreux systèmes tels que les supraconducteurs [10, 39], les cristaux liquides [40, 41], les matières actives [41, 42], et même des potentiels pour des systèmes totalement différents [43]

éléments constituant le système mais ne dépendent pas des détails microscopiques du système [37]. D'après Goldenfeld [17], les points communs à une même classe d'universalité sont les groupes de symétrie de l'Hamiltonien et la portée des interactions. Bien que le comportement critique des transitions de phases soit difficile à modéliser, les physiciens ont développé des méthodes similaires à l'analyse dimensionnelle permettant d'obtenir des lois d'échelles pour décrire les fonctions d'état au voisinage du point critique [10, 18, 31, 36, 37, 48, 49]. Tout d'abord, notons que les fonctions d'état peuvent être exprimées en fonction des dimensions critiques $t = |T - T_c|/T_c$ et $\hbar \propto |\mathbf{h} - \mathbf{h}_c|$ qui tendent vers 0 au voisinage du point critique¹⁶. Notons $2 - \alpha$ l'exposant critique de l'énergie libre par rapport à la température réduite t , c'est-à-dire l'exposant tel que

$$f \underset{t \rightarrow 0}{\sim} t^{2-\alpha}.$$

L'énergie libre peut donc être exprimée par la loi d'échelle suivante

$$f(t, \hbar) \sim t^{2-\alpha} f^* \left(\frac{\hbar}{t^\Delta} \right), \quad (2.20)$$

où $f^*(x)$ est une fonction telle que $\lim_{x \rightarrow \infty} f^*(x) \neq 0$ ou ∞ et $\lim_{x \rightarrow 0} f^*(x) \neq \infty$ ¹⁷. À partir de cette loi d'échelle pour l'énergie libre, nous pouvons obtenir des lois d'échelles pour les autres fonctions d'état et en déduire leurs exposants critiques. La capacité calorifique en champ nul est donnée par

$$C \sim \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right)_{\hbar=0} \sim t^{-\alpha} f^*(0). \quad (2.21)$$

L'exposant critique de la capacité calorifique¹⁸ est donc $-\alpha$. De même, nous pouvons obtenir la loi d'échelle du paramètre d'ordre sous le point critique,

$$\phi \sim \left(\frac{\partial f}{\partial \hbar} \right)_t \sim t^{2-\alpha-\Delta} \frac{\partial f^*}{\partial x}, \quad x = \hbar/t^\Delta \quad (2.22)$$

16. Les dimensions critiques sont adimensionnelles ce qui nécessite la présence d'un facteur ayant les dimensions de l'inverse d'une énergie dans la définition de \hbar .

17. La fonction $f^*(x)$ peut être différente de part et d'autre du point critique, mais la loi d'échelle de l'énergie libre a toujours la forme donnée par l'équation (2.20) [17, 49].

18. Notons que seules les dimensions critiques, c'est-à-dire les grandeurs devenant infiniment petites au voisinage du point critique, importent pour rendre compte des divergences et autres non-analyticités des fonctions d'état. Par exemple, l'expression rigoureuse de la capacité calorifique est $C = -T(\partial^2 f / \partial T^2)_\hbar$ mais il est inutile de considérer le facteur T puisque celui-ci est de l'ordre de T_c et ne contribue pas à la divergence de la capacité calorifique au point critique [10].

L'exposant critique du paramètre d'ordre est habituellement noté β . L'équation 2.22 nous donne donc une égalité entre les exposants critiques

$$\beta = 2 - \alpha - \Delta.$$

Cependant, l'exposant Δ présent dans cette relation n'est pas associé à une fonction d'état directement mesurable. Nous pouvons donc utiliser la loi d'échelle de la susceptibilité pour éliminer cet exposant critique [49]. Nous obtenons ainsi la relation connue sous le nom de loi d'échelle de Rushbrooke [17]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (2.23)$$

où γ est l'exposant critique de la susceptibilité. Les exposants critiques sont la signature du phénomène macroscopique émergent du comportement collectif des éléments qui composent le système mais qui ne sont pas dépendant du détail microscopique [17]. Ainsi deux systèmes d'une même classe d'universalité partagent les mêmes exposants critiques. Cette indépendance entre les phénomènes critiques et les détails microscopiques du système signifie que la longueur caractéristique des comportements collectifs des éléments du système ξ (qui est la longueur de corrélation des fluctuations thermiques [10, 17]) devient arbitrairement grande au voisinage du point critique. Nous pouvons représenter ce comportement avec un exposant critique ν tel que $\xi \sim t^{-\nu}$. En considérant la taille du système total comme longueur caractéristique des phénomènes macroscopiques L , nous pouvons construire un paramètre adimensionnel $(L/\xi)^n \sim t^{n\nu}$ qui tend vers zéro au point critique, avec n un exposant quelconque, et développer l'énergie libre par rapport à ce paramètre [10],

$$F \sim A \left(\frac{L}{\xi} \right)^n + B \left(\frac{L}{\xi} \right)^{2n} + \dots$$

Pour un système macroscopique dans la limite thermodynamique, l'énergie libre est une fonction extensive telle que $F \sim L^d f$, où d est le nombre de dimensions du système. L'ordre dominant dans le développement de l'énergie libre doit donc être $n = d$. Cela implique donc $f \sim \xi^{-d} \sim t^{d\nu}$, qui donne la loi d'échelle de Josephson par comparaison avec l'équation (2.20) [17],

$$2 - \alpha = \nu d. \quad (2.24)$$

Les équations (2.23) et (2.24) permettent donc de relier tous les exposants critiques des grandeurs thermodynamiques observables et la dimensionnalité du système. La connaissance des exposants critiques d'un système peut nous guider dans la recherche d'un modèle d'Hamiltonien pour décrire la transition de phase. Dans le cas des ferroaimants, les coefficients

critiques observés sont généralement très proches de ceux que nous obtenons avec le modèle de Heisenberg à trois dimensions qui sera présenté dans la prochaine section [8]. Notons que le modèle IHJ utilisé dans les approches CALPHAD a des exposants critiques différents de ceux du modèle de Heisenberg mais identiques à ceux de la théorie de Landau. Cela est évalué à partir de l'exposant $\alpha = 0$ obtenu pour la capacité calorifique. Les autres exposants critiques ne peuvent pas être déterminé avec le modèle IHJ puisque les dépendances du champ magnétique et les fonctions d'états associées ne sont pas décrites par ce modèle, la seule grandeur observable sur laquelle il est calibré étant la capacité calorifique. Le modèle IHJ semble toutefois atteindre une précision satisfaisante pour les applications CALPHAD et il n'est donc pas certain qu'un modèle offrant une bonne correspondance des exposants critiques soit nécessaire dans ce contexte [8]. La connaissance des exposants critiques peut toutefois fournir des limites exactes pour des fonctions de lissage [44, 50].

2.3 Interaction d'une paire de moments magnétiques

Nous venons de voir que les transitions de phases sont des phénomènes émergeant du comportement collectif de N corps en interactions mutuelles. Dans le cas du magnétisme, les corps capables d'une telle auto-organisation sont les moments magnétiques, ce qui nécessite l'existence d'une interaction entre ces moments. À présent, c'est l'origine de cette interaction que nous allons tenter d'expliquer.

2.3.1 Origine de l'interaction entre les moments magnétiques dans les métaux

D'après notre discussion précédente sur les transitions de phases, les phénomènes observés à l'échelle macroscopique ne devraient pas dépendre du détail microscopique du système étudié. Toutefois, quelques connaissances de l'origine microscopique du phénomène peuvent aider à identifier la forme de l'Hamiltonien du système, et notamment ses propriétés de symétries dont vont dépendre les transitions de phases. Nous devons donc nous interroger sur les raisons de l'existence des moments magnétiques dans les métaux et comment ils interagissent. Dans le cas des métaux, nous pouvons distinguer deux types de magnétisme :

- un *magnétisme localisé*, où les moments magnétiques sont fixés sur les sites du réseau et sont une combinaison des moments angulaires et des spins des électrons dans les orbitales localisées autour des atomes
- un *magnétisme itinérant* associé au spin des électrons de conduction délocalisés sur l'ensemble du cristal.

Dans les deux cas, l'interaction qu'on observe entre les moments magnétiques n'est pas une interaction magnétique à proprement parler mais plutôt une interaction effective qui rend

compte des corrélations entre différents états de moments magnétiques voisins [10, 51]. Ces corrélations sont une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui établit que la fonction d'onde totale d'un système de fermions (dont font partie les électrons) est antisymétrique [52]. La fonction d'onde totale peut être représentée comme le produit tensoriel de la fonction d'onde spatiale et de l'état de spin des électrons. Ainsi, cette condition d'antisymétrie de la fonction d'onde totale implique une interdépendance entre les configurations spatiales et les configurations de spin du système d'électrons. Si nous considérons à présent les interactions de Coulomb entre les électrons, celles-ci ajoutent un potentiel dépendant des configurations spatiales du système d'électrons, et donc des configurations de spins d'après le principe d'exclusion de Pauli. L'interaction effective entre les états de spins qui est ainsi réalisée est appelée *interaction d'échange*¹⁹. Ces corrélations électroniques peuvent provoquer une asymétrie entre les deux états de spins dans les relations de dispersions des électrons de conduction dans le cas du magnétisme itinérant, mais elles sont aussi responsables de la première règle de Hund qui favorise le maximum du spin total d'une configuration électronique dans les orbitales atomiques [10, 20]. Dans les métaux présentant une phase ordonnée magnétique, les bandes de conduction sont constituées des électrons *d* et *f* qui restent plus localisés que les électrons des bandes *s*, ce qui favorise les interactions de Coulomb et donc les corrélations entre les électrons. Cette image se situe donc quelque part entre les limites du magnétisme itinérant et du magnétisme localisé puisque les moments magnétiques des orbitales *d* et *f* sont essentiellement localisés proches des sites du réseau mais sont également affectés par l'itinérance des électrons délocalisés. Une manière de modéliser le ferromagnétisme itinérant est le modèle de Hubbard [8, 20, 21, 53] qui est un modèle de liaison forte²⁰ modifié pour inclure un terme d'interaction entre les différents états de spins,

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + J \sum_i a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow}, \quad (2.25)$$

où le premier terme décrit le saut d'un électron dans l'état de spin σ de l'orbitale j vers l'orbitale i et le deuxième terme est une interaction dépendant du produit du nombre d'électrons dans l'état \uparrow et du nombre d'électrons dans l'état \downarrow dans une même orbitale i . Pour des fermions, le nombre de particules dans un état quantique peut être 0 ou 1. Le dernier terme est donc non nul seulement lorsqu'il y a un électron \uparrow et un électron \downarrow dans la même orbitale et le signe de la constante J détermine si les électrons de spins opposés ont tendance

19. Puisqu'elle est associée à l'antisymétrie de la fonction d'onde sous l'échange de deux électrons du système.

20. Le modèle de liaison forte est un modèle simplifié permettant de représenter le transfert des électrons entre les différents sites du réseau cristallin. Les états électroniques sont représentés comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques et l'Hamiltonien comporte des paramètres de sauts t_{ij} dont l'amplitude dépend du recouvrement des orbitales i et j .

à s'attirer ou à se repousser. Il s'agit donc là d'une manière effective de décrire l'interaction d'échange. Dans le modèle de liaisons fortes, les relations de dispersions obtenues sont identiques pour les deux états de spin de l'électron tandis que l'ajout d'une interaction entre les états de spins entraîne une asymétrie dans les relations de dispersions des électrons \uparrow et \downarrow et donc une magnétisation nette des électrons de conduction²¹. Un autre effet des électrons de conduction est l'existence d'une interaction d'échange effective entre les moments localisés sur deux sites du réseau par l'intermédiaire d'une interaction avec les électrons délocalisés. Cette interaction effective est appelée *échange indirect*. La théorie RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) [21] prédit que pour deux sites 1 et 2 dont les positions dans le réseau sont \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , l'échange indirect prend la forme

$$\mathcal{H} = -J_{\text{eff}}(\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{s}_c(\mathbf{r}_1) + \mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{s}_c(\mathbf{r}_2)) = -J(r_{12})\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2, \quad (2.26)$$

où \mathbf{j}_i est le moment magnétique localisé sur le site i , $\mathbf{s}_c(\mathbf{r}_i)$ est le spin des électrons de conduction à la position du site i , J_{eff} représente un couplage effectif entre les moments magnétiques des sites du réseau et le spin des électrons de conduction, et $J(r_{12})$ est la constante de couplage résultant de l'échange indirect entre les sites 1 et 2 séparés d'une distance $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La constante de couplage de la théorie RKKY dépend des propriétés des électrons de conduction d'après la relation

$$J(r_{12}) \propto -J_{\text{eff}}^2(k_F a_0)^6 \left(\frac{\sin 2k_F r_{12} - 2k_F r_{12} \cos 2k_F r_{12}}{(2k_F r_{12})^4} \right) e^{-r_{12}/\lambda}, \quad (2.27)$$

où a_0 est le paramètre de maille, k_F est le nombre d'onde de Fermi et λ est le libre parcours moyen des électrons [21]. Cette théorie est particulièrement éclairante pour comprendre l'effet des alliages sur les interactions de moments magnétiques. Nous verrons dans la prochaine section que le signe de la constante de couplage J détermine le type d'ordre magnétique du système. D'après l'équation (2.27), la constante de couplage de la théorie RKKY est une fonction oscillante de la distance entre deux sites porteurs d'un moment magnétique. Ainsi, si on considère un alliage composé en majorité d'un élément non magnétique et dans lequel est dilué un autre élément magnétique, le signe de l'interaction d'échange entre les sites magnétiques, et donc le type d'ordre émergeant va dépendre de la distance moyenne entre ces sites, c'est-à-dire de la concentration de l'élément magnétique. Il est donc possible d'obtenir des transitions entre différents types d'ordre magnétique en faisant varier la

21. Il existe également d'autres modèles similaires tels que le modèle de Anderson ou le modèle de Stoner qui traitent le magnétisme itinérant en ajoutant un terme d'interaction semblable entre les états de spins mais utilisent un Hamiltonien différent du modèle des liaisons fortes pour rendre compte de la délocalisation des électrons dans le cristal [8]

composition d'un alliage. De plus, faire varier la composition d'un alliage a aussi un impact sur la densité d'électrons de conduction et donc le nombre d'onde de Fermi. Faire un alliage de deux métaux magnétiques pourrait donc avoir un effet similaire en provoquant des transitions ferromagnétique-antiferromagnétique par une variation de composition. Un autre effet est à prendre en compte en ce qui concerne le libre parcours moyen des électrons. D'après l'équation (2.27), c'est cette longueur caractéristique qui fixe la portée des interactions d'échange indirect dans le cristal. On pourrait donc imaginer que l'ajout d'impuretés augmentant la résistivité d'un alliage puisse aussi faire disparaître ses propriétés magnétiques en réduisant la portée des interactions d'échange en dessous de la distance séparant les sites magnétiques dans un alliage où ceux-ci sont dilués. La théorie RKKY nous offre donc un aperçu des phénomènes complexes pouvant prendre place dans les alliages magnétiques. La clé pour comprendre les phénomènes magnétiques au niveau microscopique est donc de bien décrire les états électroniques des métaux et alliages, et en particulier les corrélations entre les états de spins électroniques. Cela revient encore une fois à traiter un problème de physique à N corps en interactions, ce qui nécessite d'utiliser des approximations pour revenir à un problème pour lequel il est possible de trouver une solution²².

2.3.2 Modèles d'interaction

Nous avons vu dans notre discussion sur les transitions de phases que celles-ci émergent du comportement microscopique du système mais que de tels phénomènes à l'échelle macroscopique ne dépendent souvent pas du détail des lois microscopiques que suivent les éléments qui composent le système. En particulier, notre discussion sur les exposants critiques nous apprend que ceux-ci ne dépendent que des symétries de l'Hamiltonien et de la portée des interactions. Un modèle pratique des transitions magnétiques devrait donc pouvoir être construit à partir de modèles simplifiés de potentiels pour décrire les interactions d'échange. Nous allons ici présenter quelques modèles utilisés pour étudier les transitions de phases et préciser leurs propriétés de symétries.

Modèles de Ising : Le plus simple de ces modèles est le modèle de Ising²³. Dans ce modèle, chaque site peut occuper deux états que nous représenterons par le nombre quantique m_j qui est la valeur propre de l'opérateur j_z qui réalise la projection du moment magnétique \mathbf{j} sur

22. La méthode la plus utilisée de nos jours pour traiter les problèmes de structures électroniques est sans doute la DFT (Density Functional Theory) [8, 53]. Dans ce formalisme, l'Hamiltonien du système d'électrons est exprimé par une fonctionnelle de la densité électronique et la population des états électroniques est obtenu en recherchant la densité qui minimise l'Hamiltonien.

23. Il s'agit d'un des quelques modèles pour lesquelles des solutions exactes ont été trouvées pour des réseaux à une et deux dimensions [17, 33, 34].

l'axe z . Le nombre quantique m_j peut prendre toutes les valeurs entières ou demi-entières entre $-j$ et j (où $j = |\mathbf{j}|$), donc le modèle de Ising à deux états correspondrait au cas d'un moment magnétique $j = 1/2$ et $m_j = \pm 1/2$. Le potentiel d'interaction prend la forme

$$\mathcal{V}_{12} = -J j_z^{(1)} j_z^{(2)}. \quad (2.28)$$

Ce modèle a une symétrie dite Z_2 (symétrie discrète à deux dimensions) [35], c'est à dire que le potentiel \mathcal{V}_{12} est symétrique par réflexion des moments magnétiques, $(m_{j1}, m_{j2}) \rightarrow (-m_{j1}, -m_{j2})$, ou autrement dit, les états $|m_{j1}, m_{j2}\rangle$ et $| -m_{j1}, -m_{j2}\rangle$ sont des états propres du potentiel \mathcal{V}_{∞} partageant la même valeur propre $-J m_{j1} m_{j2}$. Notons qu'il s'agit là d'un modèle déjà bien utilisé pour décrire des transitions ordre-désordre dans les applications CAL-PHAD puisqu'il peut aussi servir à décrire des interactions entre deux espèces chimiques en solution²⁴ [8, 35, 54, 55]. Nous pouvons généraliser le modèle de Ising à davantage d'états en considérant des moments magnétiques $j > 1/2$ dans la définition du potentiel (2.28). Cependant, il ne faut pas confondre un tel modèle avec le modèle de Potts, souvent décrit comme une généralisation du modèle de Ising à n états, puisque notre modèle de Ising modifié a toujours une symétrie Z_2 tandis que le modèle de Potts a une symétrie Z_n [35]. Les deux modèles ne sont donc pas équivalents. Une interaction avec un champ externe h peut également être ajoutée au potentiel sous la forme d'un Hamiltonien de Zeeman,

$$\mathcal{H}_Z = -h(j_z^{(1)} + j_z^{(2)}), \quad (2.29)$$

où on considère que le champ externe h est appliqué dans la direction z .

Modèle de Heisenberg classique : Ce modèle est le plus communément admis comme approximation de l'interaction d'échange entre deux moments magnétiques [8, 35, 51, 56]. Le modèle de Heisenberg à trois dimensions donne les mêmes exposants critiques que ceux observés pour la plupart des ferroaimants et il a la même forme que l'interaction d'échange de la théorie RKKY,

$$\mathcal{V}_{12} = -J \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2. \quad (2.30)$$

Dans la version classique du modèle de Heisenberg, les moments magnétiques sont représentés par des vecteurs dans un espace à n dimensions. Ce modèle a donc une symétrie de rotation continue dans un espace à n dimensions, notée O_n [35]. L'Hamiltonien de Zeeman pour un

24. Ce point sera traité plus en détail dans la section sur les statistiques de réseau.

champ \mathbf{h} quelconque peut alors s'écrire sous la forme,

$$\mathcal{H}_Z = -\mathbf{h} \cdot (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2). \quad (2.31)$$

Certains auteurs ont proposé une autre version du modèle de Heisenberg appelée modèle de Heisenberg-Landau pour approximer le magnétisme réel des métaux qui se situe quelque part entre le magnétisme itinérant et le magnétisme localisé [8, 57–60]. Pour cela, ils définissent le moment magnétique des sites \mathbf{j} comme un vecteur dont la norme est le moment magnétique moyen par atome dont on permet des fluctuations avec une énergie décrite par un potentiel de Landau similaire à l'équation (2.18),

$$\mathcal{V}_{12} = -J\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2 + A(j_1^2 + j_2^2) + B(j_1^4 + j_2^4) + \dots \quad (2.32)$$

Les coefficients du potentiel de Landau utilisé dans ce modèle pourraient être exprimés en fonction d'autre variables thermodynamiques tels que le volume (ou le tenseur de déformation pour traiter des cas anisotropes) afin d'inclure les effets de changement de volume sur le moment magnétique tels que prédits par les calculs *ab initio* de Moruzzi qui avait déjà établi un parallèle avec la théorie des transitions de phases de Landau [61].

Modèle de Heisenberg quantique : Nous allons à présent considérer le modèle de Heisenberg quantique en trois dimensions. Dans ce cas l'état d'un site n'est plus représenté par le vecteur \mathbf{j} mais par les valeurs propres des opérateurs $|\mathbf{j}|$ et j_z comme dans notre présentation du modèle de Ising²⁵. L'interaction d'échange peut toujours être représentée par l'équation (2.30) mais les vecteurs \mathbf{j} sont ici les opérateurs de moment magnétique sur les sites 1 et 2. L'état de la paire de site peut être représentée comme le produit tensoriel des états de chaque site, $|j_1, m_{j1}\rangle \otimes |j_2, m_{j2}\rangle$. Cependant l'Hamiltonien n'est pas diagonal dans cette base appelée base composée, mais dans la base propre $|j_{12}, m_{j12}\rangle$, où $j_{12} \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2\}$ sont les valeurs propres possibles de l'opérateur $|\mathbf{j}_{12}| = |\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2|$ et $m_{j12} \in \{-j_{12}, -j_{12} + 1, \dots, j_{12}\}$ sont les valeurs propres de l'opérateur $j_z^{(12)}$. Les deux bases sont liées l'une à l'autre par la relation

$$|j_{12}, m_{j12}\rangle = \sum_{m_{j1}, m_{j2}} \langle j_1, m_{j1}, j_2, m_{j2} | j_{12}, m_{j12} \rangle |j_1, m_{j1}, j_2, m_{j2}\rangle, \quad (2.33)$$

25. Les valeurs propres des opérateurs j_x et j_y ne sont pas à considérer puisque ceux-ci ne commutent pas entre eux ni avec l'opérateur j_z . D'après le principe d'indétermination de Heisenberg, il n'est donc possible de connaître la projection du moment magnétique j que dans une seule des trois directions de l'espace dans le cas du formalisme quantique [52, 56].

où les coefficients $\langle j_1, m_{j1}, j_2, m_{j2} | j_{12}, m_{j12} \rangle$ sont les éléments de la matrice de changement de base et sont appelés coefficients de Clebsch-Gordan [56]. L'action du potentiel d'échange de Heisenberg sur un ket de la base propre donne

$$\mathcal{V}_{12} |j_{12}, m_{j12}\rangle = -\frac{J}{2} (j_{12}(j_{12} + 1) - j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1)) |j_{12}, m_{j12}\rangle. \quad (2.34)$$

Chaque état a donc une énergie qui ne dépend que du moment magnétique total j_{12} de la paire et les niveaux d'énergie sont $2j_{12} + 1$ -fois dégénérés. Le traitement quantique du modèle de Heisenberg donne finalement $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ états discrets et a une symétrie Z_2 , comme le modèle de Ising à plusieurs états proposé plus haut. Cependant, les niveaux d'énergie diffèrent entre les deux modèles [19].

2.4 Cristal de moments magnétiques en interactions

Nous venons de présenter quelques modèles effectifs d'interaction entre deux moments magnétiques dans un formalisme de magnétisme localisé. Intéressons-nous maintenant à quelques propriétés d'un cristal de N moments magnétiques qui interagissent d'après de telles lois.

2.4.1 Phases ordonnées des systèmes magnétiques

Commençons par identifier les principales phases ordonnées observées dans les systèmes magnétiques. Ces phases ordonnées constituent l'état fondamental du système à $T = 0$ et $h = 0$ (nous considérons ici les phases ordonnées émergeant d'une brisure spontanée de symétrie). L'Hamiltonien du système prend alors la forme,

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} \mathcal{V}_{\alpha \beta},$$

où $\langle \alpha \beta \rangle$ désigne les paires de premiers voisins afin de considérer des interactions dont la portée est limitée. Tous les modèles d'interaction $\mathcal{V}_{\alpha \beta}$ de la section précédente ont pour point commun de distinguer les énergies des paires en fonction de l'alignement relatif des moments magnétiques voisins. Ainsi la configuration favorisée pour la phase ordonnée va correspondre à un certain alignement relatif des moments magnétiques dépendant du signe de la constante de couplage J .

- $J > 0$: L'énergie d'une paire de moments magnétiques parallèles est la plus faible et l'énergie est maximale pour des moments magnétiques antiparallèles. Tous les moments magnétiques pointent donc dans la même direction dans l'état fondamental. Il s'agit alors d'un *ferroaimant* et le paramètre d'ordre associé à la transition

ferromagnétique-paramagnétique est l'aimantation intensive normalisée $\phi_{FM} = \mathbf{m}/m_{\max} = N^{-1} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}$ (l'aimantation est un vecteur dans le cas du modèle de Heisenberg mais nous pouvons la représenter par un scalaire en ne considérant que sa projection sur z dans le modèle de Ising). Le champ magnétique externe $m_{\max} \mathbf{h}$ est le champ conjugué au paramètre d'ordre [10, 11, 21, 35].

- $J < 0$: L'énergie est minimale pour des paires de premiers voisins antiparallèles. L'état fondamental est alors un ordre de Néel où les moments magnétiques voisins pointent dans des directions opposées [3]. Un tel matériau est dit *antiferromagnétique*. Nous pouvons distinguer deux sous-réseaux A et B imbriqués qui constituent le cristal. Chaque site A n'a que des sites B pour premiers voisins et réciproquement. Les deux sous-réseaux ont donc une magnétisation non-nulle et opposée dans l'état fondamental et le paramètre d'ordre de la transition antiferromagnétique-paramagnétique est proportionnel à la différence d'aimantation des deux sous-réseaux, $\phi_{AFM} = (\mathbf{m}_A - \mathbf{m}_B)/(m_{A,\max} + m_{B,\max}) = N^{-1} \left(\sum_{\alpha \in A} \mathbf{j}_{\alpha}^A - \sum_{\beta \in B} \mathbf{j}_{\beta}^B \right)$. Dans ce cas, le champ magnétique externe \mathbf{h} que nous pouvons appliquer au système n'est pas proportionnel au champ conjugué au paramètre d'ordre. Appliquer un champ externe n'a donc pas pour effet de forcer le système dans sa phase ordonnée mais plutôt de détruire l'état ordonné si le champ est suffisant [11, 21, 35].

Si on considère à présent un système antiferromagnétique dont les deux sous-réseaux sont occupés par des moments magnétiques dont les normes diffèrent, les moments magnétiques opposés dans l'état fondamental produisent tout de même une magnétisation nette $\mathbf{m}_A + \mathbf{m}_B$ non-nulle. On parle alors d'un *ferrimant* [21, 35]. La figure 2.3 propose une représentation des phases ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

Notons qu'il existe beaucoup d'autres phases ordonnées magnétiques. Les verres de spins sont un exemple d'une telle phase ordonnée. L'interaction d'échange d'un verre de spin peut toujours être représentée par un modèle de Ising ou de Heisenberg, mais la constante de couplage J est une variable aléatoire au lieu d'être une constante sur tout le cristal [17]. Un tel système pourrait représenter une phase désordonnée d'un alliage magnétique dilué (désordonnée du point de vue de l'occupation des sites du réseau, mais ordonnée en ce qui concerne l'interaction des moments magnétiques). D'après la théorie RKKY discutée à la section précédente la constante de couplage de l'échange indirect varie en fonction de la distance entre deux sites porteurs d'un moment magnétique (voir l'équation (2.27)) et cette distance sera décrite par une variable aléatoire dans le cas d'une phase désordonnée de l'alliage. Un exemple d'un tel système serait un alliage de cuivre avec une faible concentration de manganèse [21].

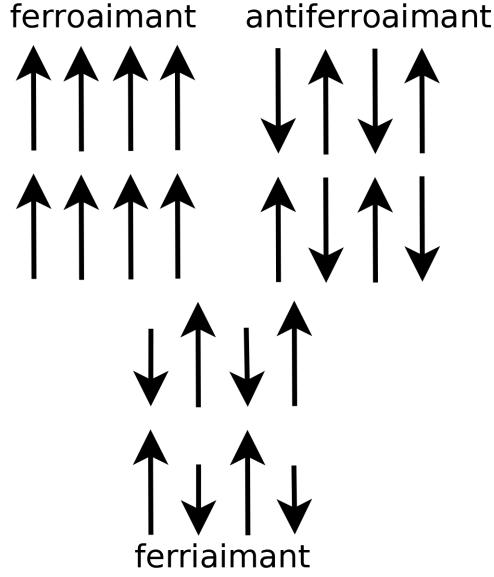


FIGURE 2.3 Représentation schématique des principales phases ordonnées des systèmes magnétiques.

2.4.2 Ondes de spins

Le *théorème de Goldstone* énonce que pour chaque symétrie continue brisée, il existe des modes dont l'énergie tend vers zéro avec le nombre d'onde, autrement dit un système dans un état de symétrie brisée admet des excitations dont l'énergie est arbitrairement petite [17, 35]. Ces modes sont appelés *modes de Goldstone* et les phonons dans les solides sont un exemple commun de tels modes [35, 53]. Dans le cas du modèle de Heisenberg, la symétrie continue de rotation de l'Hamiltonien est brisée, ce qui implique donc l'existence de modes de Goldstone appelés *ondes de spins* ou *magnons* [10, 15, 19, 35, 51]. Ces ondes de spin représentent donc les excitations de plus basse énergie d'un système magnétique sont donc le phénomène dominant pour expliquer le comportement à basse température d'un système magnétique dans un état de symétrie brisée. Dans un ferroaimant isotrope, la relation de dispersion de ces excitations dans la limite des basses énergies est de la forme [35, 51]

$$\epsilon \propto k^2, \quad (2.35)$$

tandis que pour un antiferroaimant isotrope, la relation de dispersion est [35, 51]

$$\epsilon \propto k. \quad (2.36)$$

La densité d'état des excitations $D(\epsilon)$ dans un système isotrope à d dimensions est proportionnelle à $k^{d-1}(dk/d\epsilon)^{26}$. La densité d'états des magnons est alors

$$D(\epsilon) \propto \epsilon^{d/2-1}$$

pour un ferroaimant, et

$$D(\epsilon) \propto \epsilon^{d-2}$$

pour un antiferroaimant. Dans la limite des basses températures $T \rightarrow 0$, les excitations sont peu nombreuses et donc très diluées, ce qui nous permet de négliger les interactions entre les excitations et donc de les traiter comme un gaz idéal de bosons [10]. L'énergie interne du gaz d'excitation est alors

$$U = \int_0^\infty \frac{\epsilon D(\epsilon)}{e^{\epsilon/T} - 1} d\epsilon,$$

ce qui devient

$$U \propto \int_0^\infty \frac{\epsilon^{d/2}}{e^{\epsilon/T} - 1} d\epsilon \sim T^{d/2+1} \int_0^\infty \frac{X^{d/2}}{e^X - 1} dX$$

pour un ferroaimant. Nous avons utilisé le changement de variable $X = \epsilon/T$. De même, l'énergie du gaz d'excitations dans un antiferroaimant est

$$U \propto T^{d+1} \int_0^\infty \frac{X^d}{e^X - 1} dX.$$

Le comportement asymptotique de la capacité calorifique dans la limite $T \rightarrow 0$ est donc finalement

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \propto T^{d/2} \tag{2.37}$$

dans le cas du ferroaimant, et

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \propto T^d \tag{2.38}$$

dans le cas d'un antiferroaimant. Pour un système à trois dimensions, nous avons donc $C \propto T^{3/2}$ ce qui est similaire à la *loi 3/2 de Bloch* pour le comportement asymptotique de la magnétisation du ferroaimant perturbé [8]. L'antiferroaimant à trois dimensions donne quant à lui une capacité calorifique $C \propto T^3$ similaire au modèle de Debye puisque la relation de dispersion des ondes de spins dans un système antiferromagnétique a la même forme que la relation de dispersion des phonons dans un cristal [8, 10]. Dans les approches CALPHAD actuelles où la capacité calorifique est décomposée en une contribution non-magnétique lissée par un polynôme et une contribution magnétique indépendante décrite par le modèle

26. Le nombre d'état dans une extension de l'espace des phases est proportionnelle au volume de cette extension, soit $\delta N/V \propto d^d k \sim k^{d-1} dk \sim D(\epsilon) d\epsilon$.

IHJ, un comportement similaire au modèle de Debye tel que celui obtenu ici serait inclus dans l'ensemble des phénomènes décrits par la contribution non-magnétique. D'autres approches recherchant une justification physique plus poussée utilisent ces résultats comme limites exactes pour paramétriser les modèles de fonctions d'états magnétiques [8, 44–46].

2.5 Théorie des champs moyens

Revenons aux transitions de phases comme phénomène émergent d'un problème à N corps. Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux conséquences macroscopiques de ce problème, soit d'un point de vue phénoménologique avec la théorie de Landau et les lois d'échelles critiques, soit dans la limite des températures nulles où le comportement du système est expliqué par quelques excitations des basses énergies considérées indépendantes. La théorie des champs moyens permet d'approximer un système de N corps en interactions en le représentant sous la forme de N systèmes à un corps indépendants.

2.5.1 Présentation de la théorie des champs moyens : exemple d'un ferroaimant de Ising

Considérons l'exemple d'un cristal dont les premiers voisins interagissent d'après le modèle de Ising²⁷ (voir l'équation (2.28)). L'Hamiltonien du cristal s'écrit alors²⁸

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} j_z^{(\alpha)} j_z^{(\beta)} - h \sum_{\alpha} j_z^{(\alpha)}. \quad (2.39)$$

Le moment magnétique j_z de chaque site peut être décrit par sa moyenne sur tous les sites $\langle j_z \rangle = m$ à laquelle est ajoutée un terme de fluctuation δj_z , soit

$$j_z^{(\alpha)} = m + \delta j_z^{(\alpha)}. \quad (2.40)$$

L'hypothèse derrière la théorie des champs moyens consiste à supposer que les fluctuations δj_z sont toujours relativement petites. Ainsi, le produit de deux moments magnétiques voisins donne

$$\begin{aligned} j_z^{(\alpha)} j_z^{(\beta)} &= (m + \delta j_z^{(\alpha)})(m + \delta j_z^{(\beta)}) = m^2 + m(\delta j_z^{(\alpha)} + \delta j_z^{(\beta)}) + \mathcal{O}((\delta j_z)^2) \\ &= -m^2 + m(j_z^{(\alpha)} + j_z^{(\beta)}) + \mathcal{O}((\delta j_z)^2). \end{aligned}$$

27. Nous considérons ici l'exemple d'un ferroaimant, $J > 0$.

28. La notation $\langle \dots \rangle$ sur les indices de la somme des paires signifie que la sommation n'est effectuée que sur les paires de plus proches voisins.

Donc pour des fluctuations suffisamment faibles, la théorie des champs moyens donne

$$j_z^{(\alpha)} j_z^{(\beta)} \sim -m^2 + m(j_z^{(\alpha)} + j_z^{(\beta)}). \quad (2.41)$$

En insérant l'équation (2.41) dans l'Hamiltonien (2.39), on obtient

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} \left(-m^2 + m(j_z^{(\alpha)} + j_z^{(\beta)}) \right) - h \sum_{\alpha} j_z^{(\alpha)} = \frac{cN}{2} J m^2 - c J m \sum_{\alpha} j_z^{(\alpha)} - h \sum_{\alpha} j_z^{(\alpha)},$$

où nous avons utilisé le fait qu'il y a $cN/2$ paires de premiers voisins dans le cristal, avec c la coordinance du cristal. Ainsi, l'Hamiltonien du système approximé par la théorie des champs moyens s'écrit

$$\mathcal{H} = -(c J m + h) \sum_{\alpha} j_z^{(\alpha)} + \frac{cN}{2} J m^2 = -h_{\text{eff}} \sum_{(\alpha)} j_z^{(\alpha)} + \text{const.} \quad (2.42)$$

L'Hamiltonien de la théorie des champs moyens prend donc la forme de l'Hamiltonien d'un cristal de N moments magnétiques indépendants en interaction avec un champ effectif h_{eff} qui rend compte de l'interaction entre les moments magnétiques ne dépendant de l'aimantation moyenne m par l'intermédiaire du champ moyen $c J m$. Pour un système de Ising à deux états, la fonction de partition d'un moment magnétique en interaction avec le champ h_{eff} est

$$z \propto \sum_{m_j=\pm 1/2} e^{-\beta h_{\text{eff}} m_j} = e^{\beta h_{\text{eff}}/2} + e^{-\beta h_{\text{eff}}/2} = 2 \cosh \left(\frac{\beta h_{\text{eff}}}{2} \right),$$

où $\beta = 1/T$. Pour N moments magnétiques indépendants et discernables, la fonction de partition totale du cristal est $Z = z^N$, ce qui donne l'énergie libre

$$\mathcal{F} = -T \ln Z = -NT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\beta h_{\text{eff}}}{2} \right) \right) + \text{const.}$$

Finalement, l'équation d'état du ferroaimant est obtenue par la relation $m = -(\partial \mathcal{F} / \partial h)_{T,h}$, ce qui donne

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\beta h_{\text{eff}}}{2} \right) = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{c J m + h}{2T} \right). \quad (2.43)$$

L'équation (2.43) est une équation non linéaire dont les solutions sont les états d'équilibre de l'aimantation à la température T . Ces solutions décrivent un équilibre stable seulement s'il y a un minimum de \mathcal{F} à la valeur d'équilibre de m obtenue. Les références [9, 10, 17, 36] proposent des présentations similaires de la théorie des champs moyens. La théorie des champs moyens est valide lorsque les termes en $(\delta j_z)^2$ sont négligeables. Ces termes sont du même ordre

que les fonctions de corrélations $\langle \delta j_z^{(\alpha)} \delta j_z^{(\beta)} \rangle$ des moments magnétiques, qui sont elles-mêmes proportionnelles à la susceptibilité χ [17, 35, 62]. La loi d'échelle critique de la susceptibilité est $\chi \sim t^{-\gamma}$, ce qui indique que la susceptibilité diverge au point critique et il y a donc une gamme de températures au voisinage du point critique pour laquelle les termes avec une dépendance au deuxième ordre des fluctuations ne sont plus négligeables et où la théorie des champs moyens cesse d'être une approximation correcte. La théorie des champs moyens n'est une bonne approximation que dans les systèmes très faiblement corrélés.

2.5.2 Réseau de Bethe

Dans la théorie des champs moyens, chaque moment magnétique interagit avec le champ effectif H_{eff} qui est moyenné sur tout le réseau. Par conséquent, cette théorie ne peut pas prendre en compte d'ordre à courte distance et prédit uniquement l'ordre à longue distance. L'approximation de Bethe [19, 63, 64] permet de tenir compte de phénomènes d'ordre à courte distance en distinguant l'interaction d'un site avec ses premiers voisins de l'interaction avec le reste du réseau prise en compte par un champ moyen. Pour un réseau de coordinance c , l'Hamiltonien d'un *cluster* de $c+1$ sites constitué d'un site noté 0 et de ses c premiers voisins est [65]

$$\mathcal{H}_{c+1} = -h_{\text{eff}} j_z^{(0)} - (h_{\text{eff}} + h') \sum_{\alpha=1}^c j_z^{(\alpha)} - J \sum_{\alpha=1}^c j_z^{(0)} j_z^{(\alpha)}, \quad (2.44)$$

où le premier terme décrit l'interaction du site central avec le champ effectif, le deuxième terme rend compte de l'interaction des premiers voisins du site (0) avec les sites hors du *cluster*. Ces sites voient un champ effectif $(h_{\text{eff}} + h')$ différent de celui perçu par le site central car le site central n'a pour premiers voisins que d'autres sites du cluster tandis que les sites $\alpha \neq 0$ ont pour voisins le site central et des sites en dehors du *cluster*. L'expression du champ effectif interne h' est déterminée par la condition d'auto-cohérence $\langle j_z^{(\alpha)} \rangle = \langle j_z^{(0)} \rangle$. Le dernier terme de l'équation (2.44) décrit l'interaction d'échange entre le site central et ses plus proches voisins. C'est ce traitement différencié des premiers voisins et des autres sites du réseau qui permet de construire un modèle de champ moyen prédisant des phénomènes d'ordre à courte distance. Guggenheim a proposé une autre approximation arrivant aux mêmes résultats que nous présenterons plus en détail dans la section sur les statistiques de réseau [7, 54, 55].

2.5.3 Théorie des champs moyens variationnelle

Dans cette section, nous avons présenté la théorie des champs moyens pour le modèle de Ising, qui est un des modèles les plus simples. Nous allons maintenant présenter une version de la théorie des champs moyens basée sur les principes variationnels permettant

de généraliser la théorie à n'importe quel modèle d'interactions. Cette méthode s'appuie sur l'inégalité [35, 36]

$$\langle e^{-Ax} \rangle \geq e^{-A\langle x \rangle}, \quad (2.45)$$

où x est une variable aléatoire et la notation $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne par rapport à la distribution de x . Considérons un Hamiltonien comme une fonctionnelle d'un champ ϕ quelconque. Soit $\rho(\phi)$ la distribution de probabilité de ϕ . La fonction de partition du système est [35]

$$Z = \text{Tr } \rho e^{-\beta \mathcal{H} - \ln \rho} = \langle e^{-\beta \mathcal{H} - \ln \rho} \rangle = e^{-\beta \mathcal{F}}. \quad (2.46)$$

En combinant l'équation (2.46) avec l'inégalité (2.45), on obtient

$$\begin{aligned} e^{-\beta \mathcal{F}} &= \langle e^{-\beta \mathcal{H} - \ln \rho} \rangle \geq e^{-\beta \langle \mathcal{H} \rangle - \langle \ln \rho \rangle} \\ &\Rightarrow \mathcal{F} \leq \langle \mathcal{H} \rangle + T \langle \ln \rho \rangle. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Nous obtenons ainsi un majorant de l'énergie libre du système. Cela signifie que pour n'importe quelle forme approximative de la densité de probabilité, la meilleure approximation sera celle qui minimise la fonctionnelle $\langle \mathcal{H} \rangle + T \langle \ln \rho \rangle$. Cette minimisation réalisée pour une densité quelconque sous la contrainte que la densité de probabilité est normalisée, $\text{Tr } \rho = 1$, définit la densité de probabilité comme une *distribution de Boltzmann*

$$\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}. \quad (2.48)$$

La théorie des champs moyens permet d'exprimer un problème à N corps sous la forme de N problèmes à un corps indépendants. En termes de la densité de probabilité, cela revient à dire que la densité de probabilité totale des N corps peut s'écrire comme le produit des densités de probabilité de chaque corps [35],

$$\rho = \prod_{\alpha} \rho_{\alpha}. \quad (2.49)$$

La fonctionnelle de densité majorant l'énergie libre du système dans ce cas devient donc [35],

$$\mathcal{F}\{\rho\} = \langle \mathcal{H} \rangle + T \sum_{\alpha} \text{Tr} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha}. \quad (2.50)$$

L'équation (2.50) a la même forme que l'équation (2.8) en identifiant l'énergie du système comme la moyenne de l'Hamiltonien et l'entropie comme le terme $-\sum_{\alpha} \text{Tr} \rho_{\alpha} \ln \rho_{\alpha}$ qui a la forme d'une entropie de Boltzmann. La moyenne de l'Hamiltonien et la densité de probabilité vont dépendre du modèle utilisé pour décrire l'interaction entre les éléments du système. Les

mêmes expressions s'appliquent dans le formalisme quantique en substituant l'Hamiltonien et la densité de probabilité par les opérateurs équivalents.

2.6 Statistiques de réseau avec interactions de premiers voisins

Parmi les problèmes physiques auxquels se sont confrontés les membres de la communauté CALPHAD, on trouve les transitions ordre-désordre dans les alliages qui sont également des transitions de phases continues présentant une transition- λ . Les modèles d'interactions dans un alliage binaire sont *exactement équivalents*²⁹ à un modèle de Ising [7, 8, 35, 54, 55, 66]. La ressemblance entre ces transitions ordre-désordre et les transitions magnétiques avait motivé Inden à appliquer son modèle de transitions- λ magnétiques à un alliage Cuivre-Zinc, obtenant ainsi une bonne description de la capacité calorifique observée [8]. La communauté CALPHAD a développé d'autre modèles permettant de décrire ces transitions ordre-désordre dans les alliages, parmi lesquels des modèles de physiques statistiques proposés en premier lieu par les physiciens et thermodynamicien dans les années 1930 à 1950. Ces modèles sont connus sous le nom de *statistiques de réseau* puisqu'ils représentent le système étudié sous la forme d'un réseau dont les sites peuvent occuper différents états³⁰ et l'énergie du système dépend des états des sites voisins [6–8, 25]. La ressemblance avec les transitions ordre-désordre magnétiques laisse penser que nous pourrions modéliser ces dernières par des méthodes équivalentes [8]. Dans le cas des alliages, les états de sites sont définis par la nature de l'atome occupant le site, tandis que pour un modèle magnétique, les états de sites seraient les états possibles du moment magnétique³¹. En première approximation pour des interactions de portées limitées, nous ne considérons que des interactions entre plus proches voisins.

2.6.1 Approximation de Bragg-Williams

L'approximation la plus simple, mais aussi la moins précise, des statistiques de réseaux est l'approximation de *Bragg-Williams* [7, 35, 54, 55]. Considérons un réseau de coordinance c et de N sites pouvant chacun se trouver dans deux états, + ou -. On considère que les paires de premiers voisins interagissent de sortes à favoriser les paires de sites dans le même état. Les énergies des états de paires sont alors

$$\mathcal{V}_{++}^{(2)} = \mathcal{V}_{--}^{(2)} = -J, \quad \mathcal{V}_{+-}^{(2)} = \mathcal{V}_{-+}^{(2)} = J, \quad J > 0. \quad (2.51)$$

29. Goldenfeld définit l'équivalence exacte de deux systèmes par le fait qu'il existe une correspondance exacte entre les fonctions de partition des deux systèmes [17].

30. Deux états pour un modèle de Ising.

31. Les différents états de sites dépendront du modèle d'Hamiltonien choisi pour représenter l'interaction d'échange entre des moments magnétiques voisins.

On admet également une interaction des sites avec un champ externe h décrite par les énergies

$$\mathcal{V}_+^{(1)} = -h, \quad \mathcal{V}_-^{(1)} = h. \quad (2.52)$$

L'Hamiltonien du réseau s'obtient alors en sommant les énergies de tous les sites \mathbf{l} et de toutes les paires de plus proches voisins $\mathbf{l}\mathbf{l}'$,

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{V}_{\mathbf{l}}^{(1)} + \sum_{\langle \mathbf{l}\mathbf{l}' \rangle} \mathcal{V}_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}^{(2)} = \sum_{\alpha} \mathcal{V}_{\alpha}^{(1)} N_{\alpha}^{(1)} + \sum_{\alpha\beta} \mathcal{V}_{\alpha\beta}^{(2)} N_{\alpha\beta}^{(2)}, \quad (2.53)$$

où la dernière expression est obtenue en sommant sur les états de sites et de paires de premiers voisins au lieu de sommer sur les sites et les paires du réseau. $N_{\alpha}^{(1)}$ est donc le nombre de sites dans l'état α et $N_{\alpha\beta}^{(2)}$ est le nombre de paires de premiers voisins dans l'état $\alpha\beta$. La fonction de partition du système est,

$$\begin{aligned} Z(T, h, \{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}) &= \text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}} = \omega(\{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}) e^{-\beta\mathcal{H}(\{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\})} \\ &= \omega(\{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}) \prod_{\alpha} z_{\alpha}^{N_{\alpha}^{(1)}} \prod_{\alpha\beta} z_{\alpha\beta}^{N_{\alpha\beta}^{(2)}}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

où ω représente le nombre d'arrangements possibles pour une composition de sites $\{N_{\alpha}^{(1)}\}$ et une composition de paires de premiers voisins $\{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}$, $z_{\alpha} = e^{-\beta\mathcal{V}_{\alpha}^{(1)}}$ est la contribution d'un site α à la fonction de partition et $z_{\alpha\beta} = e^{-\beta\mathcal{V}_{\alpha\beta}^{(2)}}$ est la contribution d'une paire de premiers voisins $\alpha\beta$. L'approximation de Bragg-Williams s'appuie sur l'hypothèse que la composition de paires $\{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}$ est indépendante des interactions des sites et correspond à la composition d'un système parfaitement mélangé. Ainsi le nombre d'arrangements des sites ne dépend que de la composition des sites et est donné par la combinatoire de cette composition,

$$\omega(\{N_{\alpha}^{(1)}\}) = \frac{N!}{\prod_{\alpha} N_{\alpha}^{(1)}!}. \quad (2.55)$$

Dans un système parfaitement mélangé, le nombre de paires de premiers voisins dont l'un des deux sites est dans l'état α est $cN_{\alpha}^{(1)}/2$ et la probabilité que le deuxième site de la paire soit dans l'état β est égale à $N_{\beta}^{(1)}/N$. Donc le nombre de paires de premiers voisins dans l'état $\alpha\beta$ dans l'approximation de Bragg-Williams est

$$N_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{cN_{\alpha}^{(1)}N_{\beta}^{(1)}}{2N}. \quad (2.56)$$

En substituant (2.55) et (2.56) dans (2.54), on obtient

$$Z(T, h, N_+, N_-) = \frac{N!}{N_+! N_-!} z_+^{N_+} z_-^{N_-} \left(z_{++}^{N_+^2 + N_-^2} z_{+-}^{2N_+ N_-} \right)^{c/2N}. \quad (2.57)$$

Ici, nous avons laissé tomber les exposants (1) pour alléger la notation puisque nous n'avons plus que des nombres de sites dans l'expression de la fonction de partition. Nous avons également utilisé les relations $z_{++} = z_{--}$ et $z_{+-} = z_{-+}$. L'énergie libre du système est alors

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= -T(N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-) - \frac{c}{2N} \left(J(N_+^2 + N_-^2) - 2JN_+N_- \right) - h(N_+ - N_-) \\ &= N \left(T(x_+ \ln x_+ + x_- \ln x_-) - \frac{c}{2} J(x_+ - x_-)^2 - h(x_+ - x_-) \right), \end{aligned} \quad (2.58)$$

où nous avons utilisé l'approximation de Stirling $\ln N! \sim N \ln N - N$ et définit les fractions de paires $x_\alpha = N_\alpha/N$. On définit à présent le paramètre d'ordre conjugué au champ H , $\phi = -(\partial \mathcal{F}/\partial h) = x_+ - x_-$. Ce paramètre d'ordre a les propriétés suivantes :

- $\phi = 1$ dans la phase ordonnée où tous les sites sont dans l'état +.
- $\phi = -1$ dans la phase ordonnée où tous les sites sont dans l'état -. Notons que cette phase est reliée à la phase ordonnée + par une symétrie de l'Hamiltonien.
- $\phi = 0$ dans l'état désordonné avec $x_+ = x_-$.

Les variables de compositions peuvent être exprimées en fonction du paramètre d'ordre,

$$x_+ = \frac{1 + \phi}{2}, \quad x_- = \frac{1 - \phi}{2}. \quad (2.59)$$

En substituant (2.59) dans (2.58), on obtient

$$\mathcal{F} = N \left(T \left(\frac{1 + \phi}{2} \ln \frac{1 + \phi}{2} + \frac{1 - \phi}{2} \ln \frac{1 - \phi}{2} \right) - \frac{c}{2} J\phi^2 - h\phi \right). \quad (2.60)$$

La valeur du paramètre d'ordre ϕ à l'équilibre est déterminée en minimisant l'énergie libre, c'est-à-dire en posant la dérivée de (2.60) par rapport au paramètre d'ordre égale à zéro. On obtient ainsi

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \phi}{1 - \phi} = \text{Argtanh } \phi = \beta(cJ\phi + h), \quad (2.61)$$

ce qui est identique au résultat obtenu à l'équation (2.43) avec la théorie des champs moyens³². L'approximation de Bragg-Williams et la théorie des champs moyens sont donc deux approches équivalentes pour appliquer la même approximation. Développons à présent l'équation (2.60) au voisinage du point critique où $\phi = 0$,

$$\mathcal{F}/N \sim -h\phi + \frac{1}{2}(T - cJ)\phi^2 + \frac{T}{12}\phi^4 + \dots \quad (2.62)$$

Nous obtenons donc une expression de l'énergie libre identique à la théorie de Landau (2.18) au voisinage du point critique. La température critique de la transition ordre désordre est la température pour laquelle le terme d'ordre deux s'annule, c'est-à-dire

$$T_c = cJ. \quad (2.63)$$

Nous avons donc montré l'équivalence de l'approximation de Bragg-Williams et de la théorie des champs moyens, et que la théorie de Landau décrit le comportement critique de la théorie des champs moyens. Ces trois approches généralisent des théories développées pour des systèmes particuliers comme la théorie de Weiss pour les ferroaimants ou la théorie de Van der Waals pour les gaz réels et liquides [10, 17]. Ces théories rentrent donc toutes dans la famille des théories des champs moyens et la théorie de Landau établit le comportement critique de n'importe quelle théorie des champs moyens. Toutes ses approches partagent donc également les mêmes limitations en ce qui concerne la description correcte des fonctions d'état au voisinage du point critique où les fluctuations du paramètre d'ordre sont fortement corrélées.

2.6.2 Approximation de Bethe-Guggenheim

Nous venons de voir que l'approximation de Bragg-Williams est équivalente à la théorie des champs moyens pour le modèle de Ising et ne permet donc pas de décrire les phénomènes d'ordre à courte distance. L'approximation de *Bethe-Guggenheim* est une approximation permettant d'appliquer le formalisme des statistiques de réseau tout en conservant la description d'un ordre à courte distance. Cette approximation est réputée équivalente au réseau de Bethe et est aussi connue sous le nom d'*approximation quasi-chimique* [7, 54, 55, 66]. Reprenons le développement de l'approximation de Bragg-Williams jusqu'à l'équation (2.54). Contrairement à l'approximation de Bragg-Williams, l'approximation de Bethe-Guggenheim

32. Remarquons que nous utilisons ici le paramètre d'ordre $\phi = 2m$ et que le champ externe h défini dans cette section est le champ conjugué au paramètre d'ordre et non le champ magnétique conjugué à l'aimantation m tel que défini dans l'équation (2.5). Le champ externe présent dans l'équation (2.61) est défini de telle sorte que l'énergie magnétique soit $\mu_0 H \mathcal{M} = N h \phi$. Il diffère donc d'un facteur 2 avec le champ magnétique des équations (2.5) et (2.43).

ne suppose pas un mélange aléatoire des états de sites et tiens compte de l'intérêt énergétique à former certains états de paires de premier voisin plutôt que d'autres. Il est donc nécessaire de conserver la dépendance de la composition des états de paires de premiers voisins $\{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}$ dans la fonction de partition de l'équation (2.54), et donc dans la multiplicité des configurations $\omega(\{N_\alpha^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\})$. Pour cela, on commence par considérer que la multiplicité suit une distribution multinomiale des états de paires,

$$\frac{\left(\sum_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)}\right)!}{\prod_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)}!}.$$

La somme des multiplicités sur toutes les configurations de paires $\{N_{\alpha\beta}^{(2)}\}$ pour une configuration de sites $\{N_\alpha^{(1)}\}$ donnée devrait revenir à la multiplicité des sites pour un mélange aléatoire, soit à la multiplicité de l'approximation de Bragg-Williams. Nous avons donc

$$C(\{N_\alpha^{(1)}\}) \sum_{\alpha\beta} \frac{\left(\sum_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)}\right)!}{\prod_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)}!} = \frac{N!}{\prod_\alpha N_\alpha^{(1)}!},$$

où $C(\{N_\alpha^{(1)}\})$ est un facteur correctif nécessaire car la distribution multinomiale des états de paires surestime la multiplicité en supposant des paires indépendantes alors que l'état d'une paire conditionne les états possibles des paires voisines. L'expression de ce facteur correctif est estimée en considérant que la somme des coefficients multinomiaux est approximativement égale au plus grand des termes de la somme³³. Le terme dominant dans la somme est celui pour lequel la composition des paires est [55],

$$N_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{c N_\alpha^{(1)} N_\beta^{(1)}}{2N},$$

ce qui est identique aux compositions de paires de l'approximation de Bragg-Williams données par l'équation (2.56). En substituant cette expression de la composition des paires dans les équations précédentes, on obtient [55]

$$C(\{N_\alpha^{(1)}\}) = \left(\frac{N!}{\prod_\alpha N_\alpha^{(1)}!} \right)^{1-c}.$$

33. Cette approximation est justifiée par le fait qu'une distribution binomiale d'un système macroscopique est très piquée autour de son maximum.

Le nombre de configurations pour une composition de paires et de sites donnée est donc

$$\omega \left(\{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\} \right) = \left(\frac{N!}{\prod_{\alpha} N_{\alpha}^{(1)}!} \right)^{1-c} \frac{\left(\sum_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)} \right)!}{\prod_{\alpha\beta} N_{\alpha\beta}^{(2)}!}. \quad (2.64)$$

L'énergie libre est

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - TS = -T \ln Z,$$

On identifie l'entropie

$$S = \ln \omega \left(\{N_{\alpha}^{(1)}\}, \{N_{\alpha\beta}^{(2)}\} \right) = -N(1-c) \sum_{\alpha} x_{\alpha} \ln x_{\alpha} - \frac{cN}{2} \sum_{\alpha\beta} y_{\alpha\beta} \ln y_{\alpha\beta}, \quad (2.65)$$

où x_{α} est la fraction de sites dans l'état α , $y_{\alpha\beta}$ est la fraction de paires de plus proches voisins dans l'état $\alpha\beta$, et $cN/2$ est le nombre total de paires de plus proches voisins. On identifie également l'énergie du système,

$$\mathcal{E} = -T \ln \left(\prod_{\alpha} z_{\alpha}^{N_{\alpha}^{(1)}} \prod_{\alpha\beta} z_{\alpha\beta}^{N_{\alpha\beta}^{(2)}} \right) = -Nh(x_+ - x_-) - \frac{cN}{2} J (1 - 2(y_{+-} + y_{-+})). \quad (2.66)$$

On retrouve la même définition du paramètre d'ordre à longue distance conjugué au champ externe que pour l'approximation de Bragg-Williams,

$$\phi^{(1)} = x_+ - x_-. \quad (2.67)$$

On définit également un paramètre d'ordre à courte distance [66]

$$\phi^{(2)} = 1 - 2(y_{+-} + y_{-+}), \quad (2.68)$$

tel que

- $y_{+-} + y_{-+} = 1 \Rightarrow \phi^{(2)} = -1$, le système est ordonné suivant un ordre de Néel "++--+-",
- $y_{+-} + y_{-+} = 0 \Rightarrow \phi^{(2)} = 1$, le système est ordonné avec tous les sites dans le même état "++++++" ou "-----",
- $y_{+-} + y_{-+} = 1/2 \Rightarrow \phi^{(2)} = 0$, le système est désordonné car il y a autant de paire dans chacun des états ++, --, +- et -+.

En substituant ces définitions des paramètres d'ordres dans les expressions de l'entropie (2.65) et de l'énergie (2.66), on obtient

$$\begin{aligned} S = & -N(1-c) \left(\frac{1+\phi^{(1)}}{2} \ln \frac{1+\phi^{(1)}}{2} + \frac{1-\phi^{(1)}}{2} \ln \frac{1-\phi^{(1)}}{2} \right) \\ & - \frac{cN}{2} \left(\frac{1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \ln \frac{1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} + \frac{1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \ln \frac{1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1-\phi^{(2)}}{2} \ln \frac{1-\phi^{(2)}}{4} \right), \end{aligned} \quad (2.69)$$

et,

$$\mathcal{E} = -Nh\phi^{(1)} - \frac{cN}{2}J\phi^{(2)}. \quad (2.70)$$

L'énergie libre de l'approximation de Bethe-Guggenheim est donc finalement,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{N} = & T \frac{c}{2} \left(\frac{1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \ln \frac{1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} \ln \frac{1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)}}{4} + \frac{1-\phi^{(2)}}{2} \ln \frac{1-\phi^{(2)}}{4} \right) \\ & + T(1-c) \left(\frac{1+\phi^{(1)}}{2} \ln \frac{1+\phi^{(1)}}{2} + \frac{1-\phi^{(1)}}{2} \ln \frac{1-\phi^{(1)}}{2} \right) - Nh\phi^{(1)} - \frac{cN}{2}J\phi^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

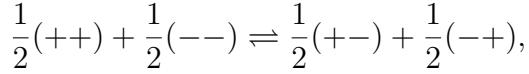
La valeur du paramètre d'ordre à courte distance $\phi^{(2)}$ qui sera observée à l'équilibre pour une température T , un champ externe H et une valeur du paramètre d'ordre à longue distance $\phi^{(1)}$ donnés est celle qui minimise l'énergie libre (2.71). Elle est donc déterminée par la relation

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi^{(2)}} = T \frac{c}{8} \ln \frac{(1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)})(1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)})}{(1-\phi^{(2)})^2} - \frac{c}{2}J = 0, \quad (2.72)$$

ce qui équivaut à la relation

$$\frac{y_{+-}^{1/2}y_{-+}^{1/2}}{y_{++}^{1/2}y_{--}^{1/2}} = \left(\frac{(1-\phi^{(2)})^2}{(1+2\phi^{(1)}+\phi^{(2)})(1-2\phi^{(1)}+\phi^{(2)})} \right)^{1/2} = e^{-2J/T}. \quad (2.73)$$

L'équation (2.73) est équivalente à la loi d'action de masse pour la réaction chimique



dont la constante d'équilibre est $K = \exp(-2J/T)$. C'est ce résultat qui est à l'origine de l'appellation d'approximation quasi-chimique puisque le système est ainsi approximé par un gaz de paires de premiers voisins dont les différents états sont liés par une réaction chimique. Résoudre l'équation (2.73) pour une expression de $\phi^{(2)}$ revient à trouver les racines du polynôme du deuxième ordre

$$(K^2 - 1)(\phi^{(2)})^2 + 2(K^2 + 1)\phi^{(2)} + K^2(1 - 4(\phi^{(1)})^2) - 1 = 0.$$

Dans le cas de l'approximation de Bragg-Williams où tous les états de paires sont équiprobables, on a $K = 1$, ce qui donne $\phi^{(2)} = (\phi^{(1)})^2$. Dans le cas général, la solution du polynôme ayant une signification physique est [66]

$$\phi^{(2)} = \frac{1 + K^2 - 2K\sqrt{1 - (\phi^{(1)})^2 + (\phi^{(1)})^2 K^2}}{1 - K^2}. \quad (2.74)$$

Au-dessus de la température critique, l'ordre à longue distance est détruit, soit $\phi^{(1)} = 0$. Cela implique que

$$\forall T \geq T_c, \phi^{(2)} = \frac{1 - K}{1 + K}, \quad (2.75)$$

l'ordre à courte distance persiste au-dessus du point critique et décroît progressivement en augmentant encore la température, $\lim_{T \rightarrow \infty} K = 1 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow \infty} \phi^{(2)} = 0$. Dans la limite des basses températures, $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \phi^{(2)} = 1$, le système présente un ordre à longue et à courte distance. Nous pouvons développer l'équation (2.74) au voisinage du point critique où $\phi^{(1)} \rightarrow 0$,

$$\phi^{(2)} \sim \frac{1 - K}{1 + K} + K(\phi^{(1)})^2 + \frac{K(1 - K)(1 + K)}{4}(\phi^{(1)})^4 + \dots$$

En substituant cette expression dans l'énergie libre (2.71) et en développant cette dernière au voisinage du point critique, on obtient une expression de la forme de l'énergie libre de la théorie de Landau (2.18) dont les coefficients sont

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}_0}{N} &= T \frac{c}{4} \left(\frac{2}{1 + K} \ln \frac{2}{1 + K} + \frac{2K}{1 + K} \ln \frac{2K}{1 + K} + \frac{1 - K}{1 + K} \ln K \right), \\ \frac{A}{N} &= T \frac{2 - c + Kc}{4}, \\ \frac{B}{N} &= T \frac{(c/4)(1 + K)(4K^2 + K - 2) + (1 - c)}{12}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Nous en concluons que l'approximation de Bethe-Guggenheim, et donc l'approximation de Bethe, suivent bien la théorie de Landau au voisinage du point critique et rentre donc dans

la catégorie des théories des champs moyens. La température critique de l'approximation de Bethe-Guggenheim est obtenue en cherchant la température pour laquelle le terme du deuxième ordre de la série de Taylor est nul, soit [66]

$$A(T_c) = 0 \Rightarrow 2 - c + K(T_c)c = 0 \Rightarrow K(T_c) = e^{-2J/T_c} = 1 - \frac{2}{c}. \quad (2.77)$$

2.6.3 Au-delà de l'approximation de Bethe-Guggenheim

Dans cette section, nous avons commencé par une présentation de l'approximation de Bragg-Williams et nous avons conclus que cette méthode est équivalent à la théorie des champs moyens. Ces deux approches souffrent donc des mêmes limitations en ce qui concerne la mauvaise description des phénomènes critiques et l'absence d'ordre à courte distance. Nous avons ensuite présenté l'approximation de Bethe-Guggenheim qui inclut de l'ordre à courte distance mais appartient tout de même à la classe d'universalité de la théorie des champs moyens puisque ces approches partagent les mêmes exposants critiques [64]. Pour comprendre les points communs et les différences entre toutes ces méthodes, revenons sur la nature des approximations. Nous avons vu que la théorie des champs moyens est une méthode permettant d'approximer un problème à N corps en N problèmes à un corps indépendants. Il en va de même de l'approximation de Bragg-Williams qui est une approche équivalente. L'approximation de Bethe-Guggenheim quant à elle représente le problème à traiter sous la forme d'un gaz idéal de paires de plus proches voisins, c'est à dire que le problème à N corps est ici approximé par $cN/2$ problèmes à un corps indépendant dont chacun est un *cluster* de deux sites. Cette approximation inclut le minimum de détail à considérer pour pouvoir représenter l'ordre à courte distance du système mais la méthode reste limitée et ne permet pas de décrire d'ordre à courte distance entre des paires voisines de la même manière que l'approximation de Bragg-Williams ignore l'ordre à courte distance entre deux sites voisins. En suivant cette idée, on pourrait se dire qu'une meilleure description de l'ordre à courte distance serait obtenue en considérant des *clusters* toujours plus gros. Cette méthode a cependant un coût puisque le nombre d'états par *cluster* augmentera exponentiellement avec la taille du cluster. Par exemple, pour un modèle de Ising à deux états par sites, le nombre d'états possibles pour un *cluster* de n sites sera 2^n , ce qui sera également le nombre de termes dans la fonction de partition du *cluster*. Une telle approximation peut donc rapidement devenir inapplicable. Plusieurs auteurs se sont intéressés par le passé à des méthodes de statistiques de réseau prenant en compte des *clusters* plus gros que des paires avec par exemple des quadruplets [67] ou d'autres géométries plus complexes [68]. L'aboutissement de ces méthodes peut être considéré comme étant les *Cluster Variation Methods* proposées par Kikuchi [69] et qui peuvent

être généralisées dans le formalisme de la théorie des champs moyens variationnelles [70]. Ces méthodes ont déjà été étudiées par les membres de la communauté CALPHAD pour la modélisation thermodynamique des alliages [6, 8] et ce sont également des candidats potentiels pour des modèles de transitions ordre-désordre magnétiques [8].

CHAPITRE 3 FORMALISME CALPHAD POUR MODÉLISER L'EFFET D'UNE FORCE THERMODYNAMIQUE QUELCONQUE SUR LES TRANSITIONS- λ

3.1 Ensembles et potentiels thermodynamiques des applications CALPHAD

Les approches CALPHAD ont pour but de déterminer les phases stables ou métastables d'éléments, composés et solutions soumis à des conditions de pression et température pour une composition donnée (en système fermé). L'ensemble thermodynamique associé est donc l'ensemble isotherme-isobare (T, P, N_i) dont le potentiel thermodynamique est l'énergie de Gibbs G . Dans le cas où les phénomènes magnétiques sont considérés par l'intermédiaire du modèle IHJ, le modèle d'énergie libre utilisé est lissé sur les données de capacité calorifique en fonction de la température à pression atmosphérique dans un champ magnétique nul $H = 0$, ou du moins avec un champ magnétique ambient suffisamment faible pour être considéré comme nul. L'ensemble thermodynamique associé à cet énergie libre est donc l'ensemble isotherme-isobare-isochamp (T, P, H, N_i), avec $P = 1$ atm et $H = 0$, dont le potentiel thermodynamique est l'énergie libre \tilde{G} définie dans le tableau 2.1. Comme présenté dans la section 2.1.3, les approches CALPHAD expriment l'énergie libre comme une somme de plusieurs composantes supposées indépendantes, notamment une composante non magnétique et une composante magnétique modélisée avec le modèle IHJ ou un autre modèle similaire. La composante magnétique est donc généralement exprimée sous la forme donnée par l'équation (2.12),

$$\tilde{g}_\lambda = T \ln(2\bar{j} + 1) f_{\mathcal{P}}(\tau),$$

où $\tau = T/T_c$ est la température réduite par rapport à la température critique de la transition- λ considérée et \bar{j} est le moment magnétique moyen par atome à $T = 0$. Un tel modèle permet d'obtenir toutes les fonctions d'états issues des dérivées de l'énergie libre par rapport à la température, à commencer par l'entropie

$$s_\lambda = - \left(\frac{\partial \tilde{g}_\lambda}{\partial T} \right)_{P,H=0,N_i} = - \ln(2\bar{j} + 1) (f_{\mathcal{P}}(\tau) + \tau f'_{\mathcal{P}}(\tau)), \quad (3.1)$$

où $f'_{\mathcal{P}}(\tau) = df_{\mathcal{P}}/d\tau$. On définit l'enthalpie dans l'ensemble isochamp, $\tilde{W} = U + PV - \mu_0 H \mathcal{M} = \tilde{G} + TS$. Nous avons alors

$$\tilde{w}_\lambda = \tilde{g}_\lambda + Ts_\lambda = -T \ln(2\bar{j} + 1) \tau f'_{\mathcal{P}}(\tau). \quad (3.2)$$

Enfin, la capacité calorifique isobare est

$$c_\lambda = \left(\frac{\partial \tilde{w}_\lambda}{\partial T} \right)_{P,H=0,N_i} = T \left(\frac{\partial s_\lambda}{\partial T} \right)_{P,H=0,N_i} = -\ln(2\bar{j} + 1)\tau(2f'_P(\tau) + \tau f''_P(\tau)). \quad (3.3)$$

3.2 Modification du modèle Inden-Hillert-Jarl pour inclure l'effet d'une force thermodynamique

Un modèle d'énergie libre ayant la forme de l'équation (2.12) n'inclut pas les effets de la pression ou de toute autre force thermodynamique généralisée qui pourrait être appliquée au système. Une transition de phase du deuxième ordre telle qu'une transition- λ implique une non-analyticité au point critique dans toutes les fonctions de réponse du système, y compris celles impliquant des dérivées de l'énergie libre par rapport à des forces généralisées autres que la température et le champ conjugué au paramètre d'ordre de la transition de phase (soit le champ magnétique externe dans le cas d'un ferroaimant). L'intégration d'une dépendance vis-à-vis d'une force généralisée doit être considérée différemment selon les deux cas suivants :

- La force généralisée est aussi le champ externe conjugué au paramètre d'ordre. Dans ce cas, la forme de la fonction critique $f_P(\tau)$ dépend de cette force généralisée et un modèle ne peut pas être simplement déduit d'un lissage de données expérimentales mesurées avec un champ externe nul. Réaliser un tel modèle d'après un lissage nécessiterait de disposer de données mesurées à plusieurs valeurs de température et de champ externe afin de lisser une surface qui conduirait à déterminer une fonction critique $f_P(\tau, H)$. Une autre alternative est de ne plus partir d'un modèle issu d'un lissage mais plutôt d'un modèle théorique donnant explicitement l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre et du champ externe conjugué à ce dernier. Une telle approche sera le sujet du prochain chapitre.
- La force généralisée est distincte du champ externe conjugué au paramètre d'ordre (par exemple la pression dans le cas d'un ferroaimant). Dans ce cas, nous pouvons supposer que la forme globale de la transition- λ n'est pas affectée, donc que la même fonction critique $f_P(\tau)$ décrit les fonctions d'état de la transition- λ . Cependant, les paramètres T_c et \bar{j} du modèle d'énergie libre peuvent être affectés par une variation de la force généralisée¹. C'est à ce cas que nous allons nous intéresser dans la présente section.

Considérons un ensemble de forces généralisées $\{\mathfrak{F}^i\}$, toutes distinctes du champ externe H et de la température T . L'énergie libre du système est $\tilde{G} = U - \mu_0 H \mathcal{M} - \sum_i \mathfrak{F}^i q^i$, ce qui donne

1. Si on considère le modèle d'énergie libre pour une phase donnée, la structure cristalline de la phase ne change pas et le paramètre de structure P est constant.

la forme différentielle

$$d\tilde{G} = -SdT - \mu_0 \mathcal{M}dH - \sum_i q^i d\mathfrak{F}^i. \quad (3.4)$$

Pour des petites variations de ces forces généralisées, les paramètres T_c et \bar{j} du modèle d'énergie libre peuvent être développés en série de Taylor,

$$T_c \sim T_c(\{\mathfrak{F}_0^i\}) + \sum_i (\mathfrak{F}^i - \mathfrak{F}_0^i) \partial_i T_c|_{\{\mathfrak{F}_0^i\}}, \text{ et } \bar{j} \sim \bar{j}(\{\mathfrak{F}_0^i\}) + \sum_i (\mathfrak{F}^i - \mathfrak{F}_0^i) \partial_i \bar{j}|_{\{\mathfrak{F}_0^i\}}, \quad (3.5)$$

où $\partial_i|_{\{F_0^i\}}$ représente la dérivée par rapport à la force généralisée \mathfrak{F}^i évaluée en $\{\mathfrak{F}_0^i\}$. Pour la suite, nous utiliserons la notation allégée ∂_i . La contribution du modèle de transition- λ à la coordonnée généralisée conjuguée à la force \mathfrak{F}^i est alors

$$q_\lambda^i = - \left(\frac{\partial \tilde{g}_\lambda}{\partial \mathfrak{F}^i} \right)_{T,H=0,\mathfrak{F}^j \neq i} = -T \left(\frac{2}{2\bar{j}+1} f_{\mathcal{P}}(\tau) \partial_i \bar{j} - \ln(2\bar{j}+1) \frac{\tau}{T_c} f'_{\mathcal{P}}(\tau) \partial_i T_c \right). \quad (3.6)$$

La susceptibilité généralisée associée à la réponse de la coordonnée q^i suivant une perturbation de la force \mathfrak{F}^j est donnée par

$$\begin{aligned} \chi_\lambda^{ij} &= \left(\frac{\partial q_\lambda^i}{\partial \mathfrak{F}^j} \right)_{T,H=0,\mathfrak{F}^k \neq j} \\ &= T \left(\frac{4}{(2\bar{j}+1)^2} f_{\mathcal{P}}(\tau) \partial_i \bar{j} \partial_j \bar{j} + \frac{2}{2\bar{j}+1} f'_{\mathcal{P}}(\tau) (\partial_i \bar{j} \partial_j T_c + \partial_i T_c \partial_j \bar{j}) \right. \\ &\quad \left. - \ln(2\bar{j}+1) \frac{\tau}{T_c^2} (2f'_{\mathcal{P}}(\tau) + \tau f''_{\mathcal{P}}(\tau)) \partial_i T_c \partial_j T_c \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Nous pouvons également définir des coefficients de dilatation généralisés α^i décrivant la variation de la coordonnée généralisée q^i sous l'effet d'une variation de température,

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda^i &= -\frac{1}{q^i} \left(\frac{\partial q_\lambda^i}{\partial T} \right)_{H=0,\mathfrak{F}^j} \\ &= \frac{1}{q^i} \left(\frac{2}{2\bar{j}+1} (f_{\mathcal{P}}(\tau) + \tau f'_{\mathcal{P}}(\tau)) \partial_i \bar{j} - \ln(2\bar{j}+1) \frac{\tau}{T_c} (2f'_{\mathcal{P}}(\tau) + \tau f''_{\mathcal{P}}(\tau)) \partial_i T_c \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Notons qu'en première approximation, toutes les dérivées du deuxième ordre par rapport aux forces généralisées \mathfrak{F}^i sont considérées égales à zéro. Dans ce modèle, la surface $T_c(\{\mathfrak{F}^i\})$ est donc uniquement décrite par sa tangente au point $\{\mathfrak{F}_0^i\}$. Cette modification des modèles CALPHAD pour les transitions- λ permet donc d'exprimer toutes les fonctions de réponse en fonction de la température pour les valeurs $\{\mathfrak{F}_0^i\}$ des forces généralisées, à l'exception des fonctions de réponss dépendant du paramètre d'ordre ou de son champ conjugué. Dans le

cas d'un ferroaimant, cela exclut toutes les fonctions d'état faisant intervenir une dérivée de l'énergie libre par rapport au champ magnétique, comme l'aimantation ou la susceptibilité magnétique. En revanche, la pression est une force généralisée distincte du champ externe conjugué au paramètre d'ordre dans tous les systèmes magnétiques et ce formalisme doit donc permettre de déterminer l'effet de la transition- λ sur les fonctions de réponse associées aux effets de pression, à savoir la dilatation thermique et la compressibilité. Ce type de modèles nécessite d'ajouter deux paramètres par force généralisée pour déterminer toutes les fonctions d'état. La nouveauté d'une telle approche réside dans le fait qu'elle permet une description cohérente de l'ensemble des fonctions d'état du système, où les réponses des différentes forces généralisées sont liées par les relations de Maxwell, un résultat théorique difficilement atteignable avec les approches CALPHAD habituelles basées sur des lissages indépendants des différentes fonctions de réponses et dont les paramètres n'ont pas toujours une signification physique. Ici, un minimum de paramètres sont nécessaires et certains d'entre eux sont communs à différentes fonctions de réponses, ce qui peut aider à en faire une évaluation la plus fiable possible.

3.3 Relations de Ehrenfest généralisées

Le modèle que nous venons de proposer à la section 3.2 nécessite de trouver une méthode pour déterminer les paramètres supplémentaires nécessaires pour décrire les fonctions d'état des transitions- λ . Parmi ces paramètres, nous devons évaluer les dérivées de la température critique par rapport à chaque force généralisée. Les relations de Ehrenfest permettent d'exprimer ces dérivées en fonction des grandeurs observables que sont les fonctions de réponse. Dans ce but, nous proposons une formulation des relations de Ehrenfest généralisées à un système soumis à r forces thermodynamiques $\{\mathfrak{F}^1, \dots, \mathfrak{F}^r\}$. Le potentiel thermodynamique de ce système est alors \tilde{g} tel que

$$d\tilde{g} = -sdT - \sum_{i=1}^r q^i d\mathfrak{F}^i. \quad (3.9)$$

Pour une fonction f quelconque, notons \mathfrak{J}_f sa matrice Jacobienne et \mathfrak{H}_f sa matrice Hessienne. Remarquons que les éléments de la Jacobienne de l'énergie libre sont les coordonnées généralisées,

$$[\mathfrak{J}_{\tilde{g}}]_0 = \partial_T \tilde{g} = -s, \text{ et, } \forall i \in \{1, \dots, r\}, [\mathfrak{J}_{\tilde{g}}]_i = \partial_i \tilde{g} = -q^i,$$

où nous notons la température comme la force généralisée d'indice 0. De même la Hessienne de l'énergie libre est

$$[\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{00} = \partial_{00}^2 \tilde{g} = -\frac{c_{\mathfrak{F}}}{T}, \quad \forall i \in \{1, \dots, r\}, \quad [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{i0} = [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{0i} = \partial_{0i}^2 \tilde{g} = -q^i \alpha^i,$$

et,

$$\forall (i, j) \in \{1, \dots, r\}^2, [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{ij} = \partial_{ij}^2 \tilde{g} = -\chi^{ij}.$$

Ici, nous avons défini la capacité calorifique à toutes forces généralisées constantes $c_{\mathfrak{F}}$ et utilisé le théorème de Schwarz qui énonce que la matrice Hessienne d'une fonction d'état est symétrique. Considérons une transition de phase quelconque (1) \rightleftharpoons (2), où (1) et (2) représentent les deux phases de la transition. La continuité de l'énergie libre à la transition permet d'écrire

$$d\tilde{g}_1 = d\tilde{g}_2,$$

ce qui implique

$$\forall i \in \{1, \dots, r\}, [\mathfrak{J}_{T_c}]_i = \partial_i T_c = -\frac{q_2^i - q_1^i}{s_2^i - s_1^i} = -\frac{[\mathfrak{J}_{\tilde{g}}^{(2)}]_i - [\mathfrak{J}_{\tilde{g}}^{(1)}]_i}{[\mathfrak{J}_{\tilde{g}}^{(2)}]_0 - [\mathfrak{J}_{\tilde{g}}^{(1)}]_0}. \quad (3.10)$$

L'équation (3.10) est équivalente à l'équation de Clapeyron et s'applique donc pour des transitions de phases du premier ordre. Dans le cas des transitions de phases du deuxième ordre, la continuité des coordonnées généralisées au point critique implique une forme indéterminée dans l'équation (3.10) mais permet également d'obtenir un autre système d'équations pour déterminer les dérivées de la température critique, comme cela a été fait par Ehrenfest et présenté dans la section 2.2.1. Reprenons ici la même démarche,

$$ds_1 = ds_2 \text{ et, } \forall i \in \{1, \dots, r\}, dq_1^i = dq_2^i. \quad (3.11)$$

En exprimant (3.11) en fonction des forces généralisées T et $\{\mathfrak{F}^i\}$, on obtient

$$\frac{c_{\mathfrak{F}1}}{T} dT + \sum_i q^i \alpha_1^i d\mathfrak{F}^i = \frac{c_{\mathfrak{F}2}}{T} dT + \sum_i q^i \alpha_2^i d\mathfrak{F}^i, \quad (3.12)$$

et,

$$\forall j \in \{1, \dots, r\}, q^j \alpha_1^j dT + \sum_i \chi_1^{ij} d\mathfrak{F}^i = q^j \alpha_2^j dT + \sum_i \chi_2^{ij} d\mathfrak{F}^i. \quad (3.13)$$

L'équation (3.12) donne

$$\forall i \in \{1, \dots, r\}, [\mathfrak{J}_{T_c}]_i = -\frac{T q^i (\alpha_2^i - \alpha_1^i)}{c_{\mathfrak{F}2} - c_{\mathfrak{F}1}} = -\frac{[\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(2)}]_{i0} - [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(1)}]_{i0}}{[\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(2)}]_{00} - [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(1)}]_{00}}, \quad (3.14)$$

et l'équation (3.13) donne

$$\forall (i, j) \in \{1, \dots, r\}^2, [\mathfrak{J}_{T_c}]_i = -\frac{\chi_2^{ij} - \chi_1^{ij}}{q^i (\alpha_2^j - \alpha_1^j)} = -\frac{[\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(2)}]_{ij} - [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(1)}]_{ij}}{[\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(2)}]_{j0} - [\mathfrak{H}_{\tilde{g}}^{(1)}]_{j0}}. \quad (3.15)$$

Les équations (3.14) et (3.15) constituent une généralisation des relations de Ehrenfest pour un système soumis à r forces thermodynamiques quelconques. Notons $\Delta\mathfrak{J}_f = \mathfrak{J}_f^{(2)} - \mathfrak{J}_f^{(1)}$ et $\Delta\mathfrak{H}_f = \mathfrak{H}_f^{(2)} - \mathfrak{H}_f^{(1)}$. D'après les équations (3.10), (3.14) et (3.15), la dérivée de la température critique par rapport à la force généralisée \mathfrak{J}_i est définie par le rapport de la ligne i et de la ligne 0 de la Jacobienne pour une transition de phase du premier ordre et de la Hessienne pour une transition de phase du deuxième ordre. L'équation (3.10) peut être réécrite sous la forme

$$[\Delta\mathfrak{J}_{\tilde{g}}]_i = -[\mathfrak{J}_{T_c}]_i [\Delta\mathfrak{J}_{\tilde{g}}]_0 = [\mathfrak{J}_{T_c}]_i \Delta s,$$

ce qui implique qu'une expression générale de l'équation de Clapeyron est

$$\Delta\mathfrak{J}_{\tilde{g}} = \mathfrak{J}_{T_c} \Delta s. \quad (3.16)$$

De même, les équations (3.14) et (3.15) donnent

$$[\Delta\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{ij} = -[\mathfrak{J}_{T_c}]_i [\Delta\mathfrak{H}_{\tilde{g}}]_{j0} = [\mathfrak{J}_{T_c}]_i [\Delta\mathfrak{J}_s]_j,$$

et les relations de Ehrenfest peuvent alors être écrites sous la forme

$$\Delta\mathfrak{H}_{\tilde{g}} = \mathfrak{J}_{T_c} \otimes \Delta\mathfrak{J}_s. \quad (3.17)$$

En reconnaissant que la Hessienne d'une fonction est la Jacobienne de la Jacobienne de cette fonction, $\mathfrak{H}_f = \mathfrak{J}(\mathfrak{J}_f) = (\mathfrak{J}^2)_f$, et en définissant $f = (\mathfrak{J}^0)_f$, nous pouvons conjecturer la relation suivante pour une transition de phase d'ordre n ,

$$\Delta(\mathfrak{J}^n)_{\tilde{g}} = \mathfrak{J}_{T_c} \otimes \Delta(\mathfrak{J}^{n-1})_s. \quad (3.18)$$

L'équation (3.18) est donc une forme généralisée qui rassemble les relations de Clapeyron de Ehrenfest dans la même expression et permettrait également de considérer les variations de la température critique pour une transition de phase d'ordre supérieur à deux. Cette équation permet d'exprimer simplement n'importe quelle relation de la forme de Clapeyron ou Ehrenfest à partir du rapport des lignes de la jacobienne d'ordre n de l'énergie libre. Les applications connues se limitent à des transitions de phases allant jusqu'au deuxième ordre.

Revenons à présent à une situation physique plus concrète en considérant l'exemple d'une transition de phase du deuxième ordre dont la température critique varie avec la pression P et le champ magnétique h . La transition entre la phase ordonnée et la phase désordonnée d'un antiferroaimant ou d'un supraconducteur de type 1, dont le diagramme de phase dans l'espace

(T, h) est représenté sur la figure 3.1, sont un exemple d'une telle transition de phase [39].

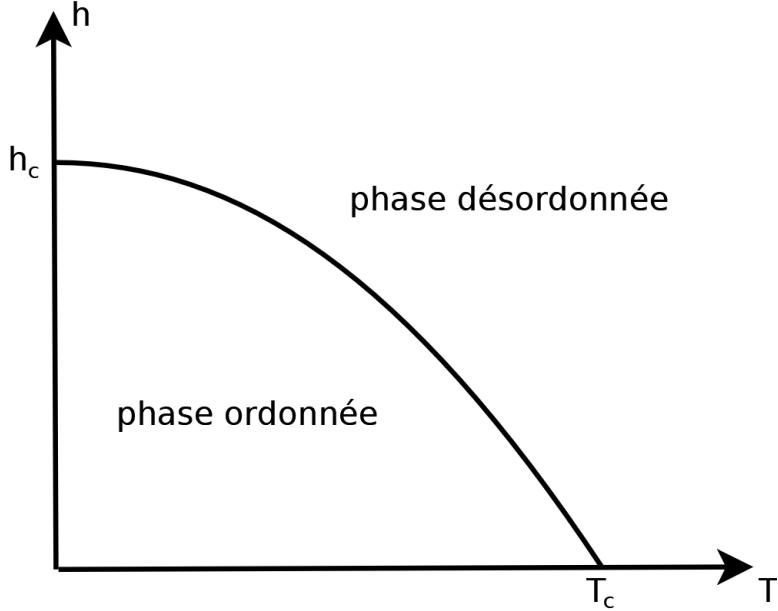


FIGURE 3.1 Diagramme de phases d'un antiferroaimant de Ising ou d'un supraconducteur de type 1.

Le potentiel thermodynamique d'un tel système est

$$d\tilde{g} = -sdT + vdP - mdh.$$

On identifie donc deux forces généralisées, $-P$ et h . La différence entre les Hessiennes des phases ordonnées et désordonnées est

$$\Delta \mathfrak{H}_{\tilde{g}} = \begin{pmatrix} -\Delta c_p/T & v\Delta\alpha_T & -\Delta(\partial s/\partial h) \\ v\Delta\alpha_T & -v\Delta\kappa_T & \Delta(\partial v/\partial h) \\ -\Delta(\partial s/\partial h) & \Delta(\partial v/\partial h) & -\chi_T \end{pmatrix}.$$

Les équations (3.14) et (3.15) définissent alors le système d'équations différentielles décrivant la surface $T_c(P, h)$:

$$\frac{\partial T_c}{\partial P} = \frac{T v \Delta \alpha_T}{\Delta c_p} = \frac{\Delta \kappa_T}{\Delta \alpha_T} = \frac{\Delta(\partial v/\partial h)}{\Delta(\partial s/\partial h)}, \quad (3.19)$$

et,

$$\frac{\partial T_c}{\partial h} = -\frac{T \Delta(\partial s/\partial h)}{\Delta c_p} = -\frac{\Delta(\partial v/\partial h)}{v \Delta \alpha_T} = -\frac{\Delta \chi_T}{\Delta(\partial s/\partial h)}. \quad (3.20)$$

Nous remarquons que l'équation (2.14) se retrouve bien dans l'équation (3.19). Les relations de Ehrenfest permettent de lier les dérivées d'ordre 1 de la température critique aux gran-

deurs observables que sont les sauts dans les fonctions de réponse au point critique². Les paramètres $\partial_i T_c$ du modèle proposé dans la section 3.1 peuvent alors être déterminés à partir de mesures des fonctions de réponse au voisinage du point critique. Notons tout de même que les phénomènes de ralentissement critiques rendent difficile la réalisation de telles mesures et il existe donc probablement une incertitude importante sur les sauts de fonctions de réponse déterminés de cette manière [17]. Cela devrait toutefois donner une estimation de l'ordre de grandeur des paramètres $\partial_i T_c$ qui pourront ensuite être ajustés afin que le modèle lisse les grandeurs thermodynamiques observables. Un autre intérêt des relations de Ehrenfest est de vérifier la consistance de modèles thermodynamiques. Dans l'approche CALPHAD, beaucoup de modèles sont basés sur des lissages des fonctions de réponse qui sont ensuite intégrées pour obtenir les énergies libres, comme ce qui est fait dans le cas du modèle IHJ. Pour un modèle de transition- λ qui serait basé sur le lissage de plusieurs fonctions de réponse, vérifier que les lissages de ces fonctions respectent les relations de Ehrenfest permettrait de s'assurer de la cohérence des différents lissages afin de renforcer la confiance que nous pouvons accorder aux autres fonctions d'états dérivées de ces lissages.

3.4 Application aux effets de la pression sur la transition AFM-PM du chrome BCC

La pression est un exemple de force généralisée distincte du champ conjugué au paramètre d'ordre à laquelle peut être soumis le système. Les deux fonctions de réponse associées sont la compressibilité κ_T (qui est la susceptibilité du système en réponse à une variation de pression) et le coefficient de dilatation isobare α_T . La contribution de la transition- λ sur le coefficient de dilatation s'obtient à patire de l'équation (3.8),

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda^P &= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v_\lambda}{\partial T} \right)_{H=0} \\ &= \frac{1}{v} \left(\frac{2}{2\bar{j}+1} (f_P(\tau) + \tau f'_P(\tau)) \partial_P \bar{j} - \ln(2\bar{j}+1) \frac{\tau}{T_c} (2f'_P(\tau) + \tau f''_P(\tau)) \partial_P T_c \right). \end{aligned} \quad (3.21)$$

La phase BCC A2 du chrome a ceci de particulier que la contribution magnétique sur la capacité calorifique est très faible, mais le coefficient de dilatation thermique présente une

2. Attention, dans le cas des antiferroaimants et supraconducteurs de type 1, la transition de phase n'est du deuxième ordre que pour un champ magnétique nul. Les équations (3.19) et (3.20) ne peuvent alors s'appliquer que sur la courbe $h = 0$ de la surface $T_c(P, h)$. Pour un champ $h \neq 0$, la transition de phase est du premier ordre. Si la dérivée par rapport au champ de la température critique n'est pas continue en $H = 0$ comme cela est représenté sur la figure 3.1, l'équation (3.20) ne peut pas définir la dérivée $\partial T_c / \partial h$ et doit être remplacée par des équations de Clapeyron pour des transitions de phases du premier ordre en $h \rightarrow 0^+$ et $h \rightarrow 0^-$.

anomalie associée à la transition- λ AFM-PM. Pour décrire cet effet magnétique sur le coefficient de dilatation, nous allons en première approximation supposer que le terme faisant intervenir la variation du moment magnétique moyen par atome $\partial_P \bar{j}$ est négligeable devant la variation de la température critique $\partial_P T_c$. Cette approximation est justifiée par les échelles d'énergie en jeu dans les deux phénomènes. Le moment magnétique moyen par atome dépend des configurations électroniques du système dont l'échelle d'énergie caractéristique est donnée par la température de Fermi qui est de l'ordre de 10^4 à 10^5 K dans la plupart des métaux. La température critique est quant à elle de l'ordre de 10^2 à 10^3 K. Une petite perturbation appliquée au système devrait donc faire varier d'avantage la température critique T_c que le moment magnétique moyen par atome \bar{j} . Le paramètre $\partial_P T_c$ est estimé à l'aide des relations de Ehrenfest. Prenons le saut de capacité calorifique donné par le modèle IHJ de la base de données SGTE pour les corps purs [16],

$$\Delta c_p = c_p^{\text{AFM}} - c_p^{\text{PM}} = 7,046 \times \ln(2\bar{j} + 1) \text{ [J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}],$$

pour une structure BCC. La base SGTE donne $2\bar{j} = 0,008$ pour la phase BCC A2 du chrome [16]. Le saut $\Delta\alpha_T$ du coefficient de dilatation est obtenu en calculant la différence entre les deux points les plus proches du point critique $T_c = 311,5$ K dans les données expérimentales [71]. On obtient ainsi

$$\Delta\alpha_T \sim 2,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

Un estimé de la variation de la température critique avec la pression est alors

$$\frac{\partial_P T_c}{\Delta c_p} = \frac{T_c v \Delta\alpha_T}{\Delta c_p} \sim 1,1 \times 10^{-7} \text{ K.Pa}^{-1},$$

où nous avons utilisé le volume molaire $v(T_c) = 7,2325 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ tel que fourni par la base de données SGTE [16].

Le coefficient de dilatation thermique du chrome en fonction de la température est tracé sur la figure 3.2. Les courbes en noir correspondent à l'estimation du coefficient de dilatation obtenue en dérivant le modèle d'énergie de Gibbs du chrome dans la base SGTE [16], sans (traits pleins) et avec (traits pointillés) la correction magnétique apportée par l'équation (3.21). Les points noirs sont les données expérimentales compilées dans le volume 12 de la base TPRC [71]. Les courbes rouges représentent un lissage approximatif des points expérimentaux réalisé par la méthode des moindres carrés, dont le résultat (courbe en pointillés) est

$$\alpha_T \sim 11,89896 + 0,0034599 T - 9,6 \times 10^{-6} T^2 - 615,879/T - 12,59889/T^2 \text{ [10}^{-6} \text{ K}^{-1}]. \quad (3.22)$$

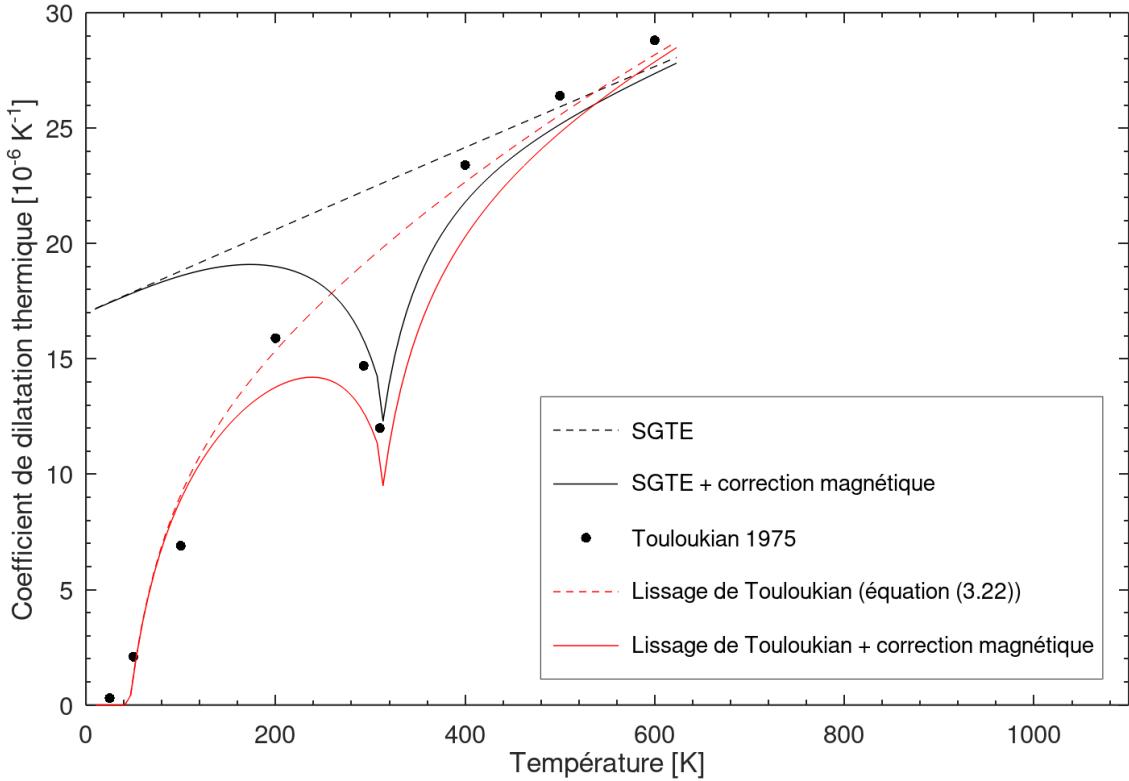


FIGURE 3.2 Coefficient de dilatation thermique du chrome BCC en fonction de la température à pression atmosphérique et champ magnétique nul.

La courbe rouge en traits pleins représente le même lissage avec la correction magnétique de l'équation (3.21). Tout d'abord, notons l'écart entre les données expérimentales et l'estimation du coefficient de dilatation obtenu avec les modèles de la base SGTE. Cet écart s'explique par le fait que la dépendance en pression des modèles d'énergie libre de la base SGTE est lissée pour décrire le diagramme de phase des corps purs dans l'espace (T, P) , c'est-à-dire en imposant une contrainte sur les intersections des surfaces d'énergie de Gibbs des différentes phases, et non sur les fonctions de réponse directement. Ces dernières sont les deuxièmes dérivées de l'énergie de Gibbs et décrivent donc la courbure de cette fonction. On comprend donc que calibrer un modèle d'énergie de Gibbs sur l'intersection des surfaces de chaque phase ne garantit pas une description physique réaliste de la courbure de ces surfaces d'énergie de Gibbs, d'où l'écart observé avec les données expérimentales. Néanmoins, nous pouvons constater que la correction magnétique apportée donne un comportement qui se rapproche de celui du coefficient de dilatation réel en ajoutant l'anomalie de la transition- λ . Cette observation est confirmée par l'ajout de la correction magnétique sur la fonction de

lissage (3.22) qui donne les bons ordres de grandeurs du coefficient de dilatation ainsi qu'un comportement qualitatif proche des points expérimentaux, notamment en ce qui concerne l'amplitude de l'anomalie. Ce résultat semble indiquer que l'estimation du paramètre $\partial_P T_c$ réalisée avec les relations de Ehrenfest fournit un ordre de grandeur réaliste.

3.5 Limites de l'approche IHJ modifiée

La méthode proposée dans cette section montre toutefois de nombreuses limites. Nous avons déjà évoqué la première d'entre elles qui est l'impossibilité d'inclure une description du paramètre d'ordre de la transition de phase ou de son champ externe conjugué, ainsi que de toutes les fonctions de réponse associées. De plus, pour les forces et coordonnées généralisées ainsi décrites, nous ne pouvons les décrire que par des perturbations et nous n'avons donc pas réellement de modèle d'énergie libre valable pour une plage étendue de valeurs des forces thermodynamiques telles que la pression ou le champ magnétique. Nous sommes simplement capables d'inclure la description de certaines fonctions de réponse à pression atmosphérique et champ nul en ajoutant un peu d'information sur la pente de la surface d'énergie libre dans la direction de ces forces généralisées. Notons que l'approche proposée par Kuz'min [44–46] basée sur la connaissance de limites exactes des fonctions de réponse et sur la théorie de Landau pourrait permettre d'étendre cette démarche dans une méthode cohérente qui inclut la description des phénomènes liés au paramètre d'ordre et à son champ conjugué. Toutefois, une telle description des fonctions de réponse resterait fortement dépendante de la partie non magnétique dont les modèles les plus exacts sont des lissages indépendants des différentes fonctions de réponse et ne supportent pas une description auto-cohérente de l'ensemble de ces fonctions. Enfin, une dernière difficulté, et non des moindres, réside dans la description de la dépendance en composition de la transition- λ . Une bonne description de ces phénomènes pour une gamme étendue de composition est nécessaire pour traiter le cas d'alliages magnétiques. Dans l'approche du modèle IHJ, une telle dépendance devrait être incluse dans les paramètres T_c et \bar{j} du modèle. La physique décrivant l'évolution de ces paramètres fait intervenir des phénomènes complexes liés à la structure électronique des alliages considérés et il est très difficiles d'envisager une manière intuitive de comprendre et décrire ces phénomènes d'alliages. Pour tenter de mieux décrire ces phénomènes et ajouter de la compréhension physique à ces descriptions, nous nous sommes intéressés aux méthodes basées sur les statistiques de réseau, déjà utilisées dans la communauté CALPHAD pour modéliser les alliages.

CHAPITRE 4 FORMALISME DES STATISTIQUES DE RÉSEAU POUR MODÉLISER LES TRANSITIONS- λ MAGNÉTIQUES

Le chapitre 3 présentait une tentative d'extension des modèles CALPHAD de la forme du modèle IHJ pour proposer une description cohérente des contributions de la transition- λ aux fonctions d'état. Nous sommes cependant confrontés à une difficulté en ce qui concerne la prise en compte des effets des forces thermodynamiques imposées au système et la prise en compte des phénomènes d'alliages. Dans les modèles IHJ, nous partons d'un lissage d'une fonction de réponse pour obtenir un modèle d'énergie libre. La fonction d'énergie libre définit une surface dans un espace multidimensionnel et une méthode de lissage basée sur une seule fonction de réponse ne permet que d'estimer une projection de la surface d'énergie libre dans une direction particulier. Il est alors particulièrement difficile d'extrapoler le comportement de la fonction en dehors du plan de projection pour obtenir une description cohérente des réponses du système à l'ensemble des forces thermodynamiques. Nous allons donc ici proposer une méthode alternative à l'opposé des modèles de la forme IHJ. Le principe de la présente méthode est de partir d'une représentation microscopique simplifiée du système sous la forme d'un modèle de réseau pour en déduire un modèle d'énergie auto-cohérent capable de décrire les effets de toutes les forces thermodynamiques prises en compte dans cette description microscopique approximative du système. Un autre intérêt des modèles de réseau mentionné à la section 2.6 est que ceux-ci sont déjà utilisés dans la communauté CALPHAD pour modéliser l'énergie libre non magnétique des alliages. Un formalisme commun permettant de traiter ces deux phénomènes est donc une piste intéressante dans l'idée d'obtenir à l'avenir un modèle unique permettant de décrire les interactions magnétiques dans les alliages.

4.1 Représentation de l'énergie libre sous la forme d'une fonctionnelle de densité pour les modèles d'Hamiltonien présentant une symétrie continue

4.1.1 Représentation des configurations du système par des densités de probabilité

Considérons un système représenté par un réseau de N sites à d dimensions et de coordonnée c . La position de chacun des sites du réseau est représentée par un vecteur \mathbf{l} et chaque site peut se trouver dans un état spécifié par un vecteur Ω_l défini dans un sous-espace borné de \mathbb{R}^n et de même dimension¹. Définissons la densité de probabilité $\rho_l^{(1)}(\Omega_l)$ décrivant l'oc-

1. La condition d'un sous-espace borné garantit que l'intégrale sur tous les états possibles du site \mathbf{l} d'une fonction régulière de Ω_l est définie.

cupation des états du site \mathbf{l} . Considérons que cette densité de probabilité est normalisée de sorte que

$$\text{Tr } \rho_{\mathbf{l}}^{(1)} = \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{l}}^{(1)}(\Omega_{\mathbf{l}}) = 1, \quad (4.1)$$

autrement dit, la probabilité que le site \mathbf{l} soit dans un des états $\Omega_{\mathbf{l}}$ est égale à 1. Le nombre total de sites est alors

$$N = \sum_{\mathbf{l}} \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{l}}^{(1)}(\Omega_{\mathbf{l}}).$$

De façon similaire, nous pouvons définir une densité de probabilité décrivant l'occupation des états d'une paire de plus proches voisins, $\rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)}(\Omega_{\mathbf{l}}, \Omega_{\mathbf{l}'})$, normalisée telle que

$$\text{Tr } \rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)} = \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} d^n \Omega_{\mathbf{l}'} \rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)}(\Omega_{\mathbf{l}}, \Omega_{\mathbf{l}'}) = 1. \quad (4.2)$$

Le nombre total de paires de plus proches voisins est alors

$$\frac{cN}{2} = \sum_{\langle \mathbf{ll}' \rangle} \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} d^n \Omega_{\mathbf{l}'} \rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)}(\Omega_{\mathbf{l}}, \Omega_{\mathbf{l}'}).$$

Nous pourrions définir de la même manière des densités de probabilités pour des *clusters* de plus en plus gros. Nous nous limiterons toutefois aux approximations allant jusqu'aux paires de premiers voisins dans ce mémoire. À partir des densités de probabilité de sites et de paires, nous pouvons déterminer le nombre de paires et de sites dans un état particulier,

$$N^{(1)}(\Omega) = \sum_{\mathbf{l}} \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{l}}^{(1)}(\Omega_{\mathbf{l}}) \delta(\Omega_{\mathbf{l}} - \Omega) = \sum_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{l}}^{(1)}(\Omega) = N \rho^{(1)}(\Omega), \quad (4.3)$$

et,

$$\begin{aligned} N^{(2)}(\Omega, \Omega') &= \sum_{\langle \mathbf{ll}' \rangle} \int d^n \Omega_{\mathbf{l}} d^n \Omega_{\mathbf{l}'} \rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)}(\Omega_{\mathbf{l}}, \Omega_{\mathbf{l}'}) \delta(\Omega_{\mathbf{l}} - \Omega) \delta(\Omega_{\mathbf{l}'} - \Omega') \\ &= \sum_{\langle \mathbf{ll}' \rangle} \rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)}(\Omega, \Omega') = \frac{cN}{2} \rho^{(2)}(\Omega, \Omega'). \end{aligned} \quad (4.4)$$

La dernière étape des équations (4.3) et (4.4) est obtenue en considérant un système homogène où $\forall \mathbf{l}$, $\rho_{\mathbf{l}}^{(1)} = \rho^{(1)}$ et $\forall \langle \mathbf{ll}' \rangle$, $\rho_{\mathbf{ll}'}^{(2)} = \rho^{(2)}$. L'information contenue dans la densité de probabilité des sites $\rho^{(1)}$ est également incluse dans la densité de probabilité des paires de premiers voisins $\rho^{(2)}$. Il existe donc une relation entre ces deux distributions que nous pouvons déterminer à partir du nombre de paires de premiers voisins dont au moins un des sites est dans l'état Ω ,

$$\frac{cN^{(1)}(\Omega)}{2} = \frac{cN}{2} \rho^{(1)}(\Omega) = \int d^n \Omega' N^{(2)}(\Omega, \Omega') = \frac{cN}{2} \int d^n \Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega')$$

$$\Rightarrow \rho^{(1)}(\Omega) = \int d^n\Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega'), \quad (4.5)$$

où nous avons utilisé les résultats (4.3) et (4.4).

Nous avons vu à la section 2.5.3 que l'entropie² d'une densité de probabilité ρ peut être exprimée par $-\text{Tr} \rho \ln \rho$. Ainsi, nous pouvons définir une entropie associée aux configurations des états de sites

$$S^{(1)} \left\{ \rho^{(1)} \right\} = -N \text{Tr} \rho^{(1)} \ln \rho^{(1)}, \quad (4.6)$$

et une entropie associée aux configurations des états de paires

$$S^{(2)} \left\{ \rho^{(2)} \right\} = -\frac{cN}{2} \text{Tr} \rho^{(2)} \ln \rho^{(2)}. \quad (4.7)$$

4.1.2 L'énergie libre comme fonctionnelle de densité dans la théorie des champs moyens

Considérons à présent l'énergie associée aux états des sites du réseau. Prenons un Hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H}(\{\Omega_i\}) = \sum_i \mathcal{H}_0(\Omega_i) + \sum_{\langle ii' \rangle} \mathcal{V}(\Omega_i, \Omega_{i'}),$$

qui comprend un premier terme associé aux états de sites (par exemple une interaction avec un champ externe) et un deuxième terme dépendant des états de paires de premiers voisins pour exprimer une interaction entre les sites³. L'énergie totale associée aux sites est alors

$$\mathcal{E}^{(1)} \left\{ \rho^{(1)} \right\} = N \int d^n\Omega \rho^{(1)}(\Omega) \mathcal{H}_0(\Omega), \quad (4.8)$$

et l'énergie totale associée aux interactions de paires est

$$\mathcal{E}^{(2)} \left\{ \rho^{(2)} \right\} = \frac{cN}{2} \int d^n\Omega d^n\Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \mathcal{V}(\Omega, \Omega'). \quad (4.9)$$

La théorie des champs moyens revient à approximer le problème sous la forme d'un problème où les sites sont indépendants. D'après l'équation (2.48) la densité de paires de premiers voisins peut alors être exprimée comme $\rho^{(2)}(\Omega, \Omega') = \rho^{(1)}(\Omega)\rho^{(1)}(\Omega')$.⁴ En substituant cette

2. Pour rappel, nous considérons un système d'unités où la constante de Boltzmann vaut 1 et n'a pas de dimension. Par conséquent, les entropies sont adimensionnelles et les températures ont la dimension d'une énergie.

3. Nous avons ici encore considéré un système homogène où les fonctions \mathcal{H}_0 et \mathcal{V} sont identiques pour tous les sites et paires de premiers voisins du réseau.

4. Remarquons que cette expression de la densité de probabilité des paires de plus proches voisins en fonction de la densité de probabilité des sites respecte bien l'équation (4.5).

expression dans l'énergie des interactions de paires (4.9), on obtient

$$\mathcal{E}^{(2)} \left\{ \rho^{(1)} \right\} = \frac{cN}{2} \int d^n \Omega \rho^{(1)}(\Omega) \langle \mathcal{V}(\Omega, \Omega') \rangle_{\Omega'} , \quad (4.10)$$

où

$$\langle \mathcal{V}(\Omega, \Omega') \rangle_{\Omega'} = \int d^n \Omega' \rho^{(1)}(\Omega') \mathcal{V}(\Omega, \Omega')$$

est le potentiel d'interaction moyen vis-à-vis de la distribution des états du deuxième site de la paire. Cela revient à considérer que chaque site du réseau a le même Hamiltonien effectif à un corps

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(\Omega) = \mathcal{H}_0(\Omega) + \frac{c}{2} \langle \mathcal{V}(\Omega, \Omega') \rangle_{\Omega'} ,$$

et la théorie des champs moyens a donc bien permis d'approximer notre problème à N corps en interaction sous la forme de N problèmes à un corps indépendants. Nous pouvons alors exprimer l'énergie libre de la théorie des champs moyens sous la forme d'une fonctionnelle de la densité de probabilité des sites,

$$\mathcal{F} \left\{ \rho^{(1)} \right\} = \mathcal{E} - TS = N \int d^n \Omega \left[\rho^{(1)}(\Omega) \left(\mathcal{H}_{\text{eff}}(\Omega) + T \ln \rho^{(1)}(\Omega) \right) \right] . \quad (4.11)$$

L'énergie libre du système est ainsi exprimée comme une fonctionnelle de la densité de probabilité des sites définissant leur distribution dans chaque état. Notons que l'équation (4.11) est une généralisation de l'approximation de Bragg-Williams à un réseau dont les états accessibles à chaque site forment un continuum. La question des transitions de phases est ainsi réduite à un problème de DFT où l'état du système à l'équilibre thermodynamique est déterminé en minimisant la fonctionnelle $\mathcal{F} \left\{ \rho^{(1)} \right\}$ par rapport à la densité de probabilité des sites $\rho^{(1)}(\Omega)$. Cette minimisation est à effectuer sous la contrainte imposée par la normalisation (4.1), soit en minimisant le Lagrangien

$$\mathcal{L} = \frac{1}{N} \mathcal{F} - \zeta \int d^n \Omega \rho^{(1)}(\Omega) , \quad (4.12)$$

où ζ est un multiplicateur de Lagrange. La densité de probabilité des sites est alors définie par l'égalité

$$\frac{\delta \mathcal{L} \left\{ \rho^{(1)} \right\}}{\delta \rho^{(1)}} = 0.$$

4.1.3 L'énergie libre comme fonctionnelle de densité dans l'approximation de Bethe-Guggenheim

Comme discuté dans le chapitre 2, la théorie des champs moyens ne permet pas de prendre en compte les effets de l'ordre à courte distance dans le système puisque toutes les interactions sont représentées par une moyenne tenant compte uniquement de l'ordre global à longue distance. D'autres approximations telles que l'approximation de Bethe-Guggenheim présentée à la section 2.6.2 permettent une description un peu plus fine des interactions qui rend compte de phénomènes d'ordres à courte distance. Nous allons à présent développer l'approximation de Bethe-Guggenheim dans le formalisme de la fonctionnelle de densité. Pour cela, nous devons commencer par exprimer l'entropie du réseau en fonction de la densité de probabilité des paires de premiers voisins. L'entropie $S^{(2)}$ définie par l'équation (4.7) suppose des paires indépendantes alors que l'état d'une paire conditionne les états possibles pour toutes les autres paires partageant un site avec la première. L'équation (4.7) surestime donc l'entropie du réseau. Comme dans le développement de la section 2.6.2, nous allons corriger l'entropie $S^{(2)}$ par un terme proportionnel à $S^{(1)}$ de sorte que la variation d'entropie totale entre $T = 0$ et $T \rightarrow \infty$ corresponde à la valeur attendue. L'entropie du système est alors exprimée sous la forme

$$S = AS^{(1)} + S^{(2)}, \quad (4.13)$$

où A est une constante à déterminer. Pour déterminer A , intéressons-nous aux limites des densités de probabilité à $T \rightarrow \infty$. Notons $\omega_n = \int d^n\Omega$ le volume de l'espace dans lequel sont définis les vecteurs Ω . Dans la limite des hautes températures $T \rightarrow \infty$, la configuration à l'équilibre est celle qui maximise la multiplicité du système, ce qui revient à des densités de probabilité uniformes. Les limites des densités de probabilité sont donc

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{\omega_n}, \quad (4.14)$$

et,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') = \frac{1}{\omega_n^2}. \quad (4.15)$$

Remarquons que pour un système dont l'état fondamental à température nulle est un état de symétrie brisée où tous les sites sont dans un seul et même état Ω^* , les limites des densités de probabilité à $T = 0$ sont alors

$$\lim_{T \rightarrow 0} \rho^{(1)}(\Omega) = \delta(\Omega - \Omega^*), \quad (4.16)$$

et

$$\lim_{T \rightarrow 0} \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') = \delta(\Omega - \Omega^*) \delta(\Omega' - \Omega^*). \quad (4.17)$$

Les limites des entropies $S^{(1)}$ et $S^{(2)}$ à $T \rightarrow \infty$ sont obtenues à l'aide des équations (4.14) et (4.15),

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S^{(1)} = - \lim_{\rho^{(1)} \rightarrow \omega_n^{-1}} N \int d^n \Omega \rho^{(1)}(\Omega) \ln \rho^{(1)}(\Omega) = N \ln \omega_n, \quad (4.18)$$

et,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S^{(2)} = - \lim_{\rho^{(2)} \rightarrow \omega_n^{-2}} \frac{cN}{2} \int d^n \Omega d^n \Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \ln \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') = cN \ln \omega_n. \quad (4.19)$$

À haute température $T \rightarrow \infty$, l'énergie thermique est largement supérieure aux interactions entre les sites du réseau et le réseau se comporte donc comme un système de N sites indépendants dont la densité de probabilité est donnée par (4.14). La limite à haute température de l'entropie est donc

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S = N \ln \omega_n. \quad (4.20)$$

En combinant (4.18), (4.19) et (4.20) pour obtenir la limite à haute température de (4.13), on trouve

$$N \ln \omega_n = (A + c)N \ln \omega_n \Rightarrow A = 1 - c.$$

On retrouve alors bien la forme de l'entropie de l'approximation de Bethe-Guggenheim,

$$S = (1 - c)S^{(1)} + S^{(2)}. \quad (4.21)$$

Finalement, les équations (4.5), (4.8), (4.9), (4.21), (4.6) et (4.7) permettent de définir l'énergie libre comme une fonctionnelle de la densité de probabilité des paires de plus proches voisins,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{\rho^{(2)}\} &= N \int d^n \Omega \left[\int d^n \Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \left(\mathcal{H}_0(\Omega) + \frac{c}{2} \mathcal{V}(\Omega, \Omega') + T \frac{c}{2} \ln \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \right) \right. \\ &\quad \left. + T(1 - c) \left(\int d^n \Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \right) \ln \left(\int d^n \Omega' \rho^{(2)}(\Omega, \Omega') \right) \right], \end{aligned} \quad (4.22)$$

ou sous une forme plus compacte,

$$\mathcal{F}\{\rho^{(2)}\} = N \left[\text{Tr} \rho^{(2)} \left(\mathcal{H}_0 + \frac{c}{2} \mathcal{V} + T \frac{c}{2} \ln \rho^{(2)} \right) + T(1 - c) \text{Tr}_A \left(\text{Tr}_B \rho^{(2)} \ln \text{Tr}_B \rho^{(2)} \right) \right], \quad (4.23)$$

où $\text{Tr}_A \equiv \int d^n \Omega$ et $\text{Tr}_B \equiv \int d^n \Omega'$ représentent les traces partielles sur chacun des deux sites d'une paire de premiers voisins. L'état du système est alors défini par la densité de probabilité des paires de premiers voisins $\rho^{(2)}$ dont la configuration d'équilibre est obtenue en minimisant

le Lagrangien

$$\mathcal{L}\{\rho^{(2)}\} = \frac{1}{N}\mathcal{F}\{\rho^{(2)}\} - \zeta \text{Tr } \rho^{(2)}, \quad (4.24)$$

dont le minimum est donné par l'équation

$$\frac{\delta \mathcal{L}\{\rho^{(2)}\}}{\delta \rho^{(2)}} = 0.$$

Les équations (4.12) et (4.24) permettent de généraliser les approximations de Bragg-Williams et Bethe-Guggenheim à des réseaux dont l'état des sites est décrit par des variables continues. Une telle généralisation s'applique par exemple au modèle de Heisenberg classique. En pratique, une telle fonctionnelle est minimisée numériquement, ce qui nécessite de discréteriser l'espace des états de sites. De plus nous verrons à la section 4.3 que des modèles avec des états de sites discrets semblent plus appropriés pour nos modèles de magnétisme. La prochaine section présente donc un formalisme similaire pour des états de sites discrets.

4.2 Modèle d'énergie libre pour un modèle d'Hamiltonien présentant une symétrie discrète

Considérons à présent que chaque site du réseau ne peut occuper qu'un nombre discret d'états. Dans ce cas, nous représentons l'état d'un site par un indice noté α ou β . Les densités de probabilité sont alors remplacées par des distributions de probabilité discrètes, $\rho_{\mathbf{l}}^{(1)}(\Omega) \rightarrow p_{\mathbf{l}\alpha}^{(1)}$, et $\rho_{\mathbf{l}'\mathbf{l}'}^{(2)}(\Omega, \Omega') \rightarrow p_{\mathbf{l}\alpha\mathbf{l}'\beta}^{(2)}$. Nous pouvons alors reprendre l'ensemble du développement de la section 4.1 avec une distribution discrète. Les conditions de normalisation (4.1) et (4.2) deviennent donc,

$$\text{Tr } p_{\mathbf{l}}^{(1)} = \sum_{\alpha} p_{\mathbf{l}\alpha}^{(1)} = 1, \quad (4.25)$$

et,

$$\text{Tr } p_{\mathbf{l}'\mathbf{l}'}^{(2)} = \sum_{\alpha\beta} p_{\mathbf{l}\alpha\mathbf{l}'\beta}^{(2)} = 1. \quad (4.26)$$

Définissons x_{α} la fraction de sites dans l'état α et $y_{\alpha\beta}$ la fraction de paires de premiers voisins dans l'état $\alpha\beta$. Le nombre de sites dans un état α en particulier est alors

$$N_{\alpha}^{(1)} = Nx_{\alpha} = \sum_{\mathbf{l}} \sum_{\alpha'} p_{\mathbf{l}\alpha'}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \sum_{\mathbf{l}} p_{\mathbf{l}\alpha}^{(1)}. \quad (4.27)$$

Dans le cas d'un système homogène où la distribution $p_{\mathbf{l}\alpha}^{(1)} = p_{\alpha}^{(1)}$ est indépendante du site considéré, la fraction de sites dans l'état α est égale à la probabilité $p_{\alpha}^{(1)}$. De même pour les

paires de plus proches voisins,

$$N_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{cN}{2} y_{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}' \alpha'\beta'} p_{\mathbf{l}\alpha'\mathbf{l}'\beta'}^{(2)} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} = \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} p_{\mathbf{l}\alpha\mathbf{l}'\beta}^{(2)}, \quad (4.28)$$

et $y_{\alpha\beta} = p_{\alpha\beta}^{(2)}$ pour un système homogène. On peut montrer que les fractions de sites et de paires de plus proches voisins sont liées par la relation

$$x_\alpha = \sum_\beta y_{\alpha\beta}, \quad (4.29)$$

de la même manière que les densités de probabilité de sites et de paires dans l'équation (4.5). Nous pouvons alors reprendre la fonctionnelle d'énergie libre de l'approximation de Bethe-Guggenheim (4.22) pour un réseau dont les sites occupent des états discrets. La fonctionnelle d'énergie libre devient donc

$$\mathcal{F}\{y\} = N \sum_\alpha \left[\sum_\beta y_{\alpha\beta} \left(\mathcal{H}_{0\alpha} + \frac{c}{2} \mathcal{V}_{\alpha\beta} + T \frac{c}{2} \ln y_{\alpha\beta} \right) + T(1-c) \left(\sum_\beta y_{\alpha\beta} \right) \ln \left(\sum_\beta y_{\alpha\beta} \right) \right], \quad (4.30)$$

soit,

$$\mathcal{F}\{y\} = N \left[\text{Tr } y \left(\mathcal{H}_0 + \frac{c}{2} \mathcal{V} + T \frac{c}{2} \ln y \right) + T(1-c) \text{Tr}_A (\text{Tr}_B y \ln \text{Tr}_B y) \right], \quad (4.31)$$

qui revient à l'équation (4.23) dans le cas continu. Comme dans la section précédente, nous pouvons définir un Lagrangien $\mathcal{L} = \mathcal{F}/N - \zeta \text{Tr } y$ dont le minimum est obtenu pour la configuration d'équilibre. Ainsi, les fractions de paires de premiers voisins sont déterminées par les équations

$$\forall \alpha\beta, \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_{\alpha\beta}} = 0. \quad (4.32)$$

On obtient alors les égalités,

$$\forall \alpha\beta, \mathcal{H}_{0\alpha} + \frac{c}{2} \mathcal{V} + T \frac{c}{2} (\ln y_{\alpha\beta} + 1) + T(1-c)(\ln x_\alpha + 1) - \zeta = 0, \quad (4.33)$$

soit,

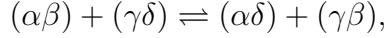
$$\forall \alpha\beta, y_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Gamma(T)} x_\alpha^{2(c-1)/c} e^{-2\beta \mathcal{H}_{0\alpha}/c} e^{-\beta \mathcal{V}_{\alpha\beta}}, \quad (4.34)$$

où $\Gamma(T) = \sum_{\alpha\beta} = x_\alpha^{2(c-1)/c} e^{-2\beta \mathcal{H}_{0\alpha}/c} e^{-\beta \mathcal{V}_{\alpha\beta}}$ est une fonction de partition pour les paires de premiers voisins dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. Le rapport entre deux fractions

de paires dans les états $\alpha\beta$ et $\alpha\delta$ partageant un même état α est alors

$$\frac{y_{\alpha\delta}}{y_{\alpha\beta}} = \exp(-\beta(\mathcal{V}_{\alpha\delta} - \mathcal{V}_{\alpha\beta})).$$

Si nous considérons l'expression du réarrangement de deux paires du réseau sous la forme de la réaction chimique



le quotient de réaction est donné par

$$\frac{y_{\alpha\delta}}{y_{\alpha\beta}} \frac{y_{\gamma\beta}}{y_{\gamma\delta}} = \exp(-\beta(\mathcal{V}_{\alpha\delta} + \mathcal{V}_{\gamma\beta} - \mathcal{V}_{\alpha\beta} - \mathcal{V}_{\gamma\delta})) = K_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}. \quad (4.35)$$

Nous retrouvons donc un résultat similaire à l'équation (2.73), où l'approximation de Bethe-Guggenheim prédit que les fractions des différents états de paires de plus proches voisins sont liées entre elles par une relation d'équilibre chimique. Ce résultat confirme que cette section présente bien une généralisation de l'approximation quasi-chimique pour un réseau dont chaque site a un nombre quelconque d'états possibles.

4.3 Modèles d'Hamiltonien pour rendre compte de l'interaction d'échange dans les métaux de transition

L'origine de l'interaction d'échange dans les métaux de transition et des modèles d'Hamiltonien ont déjà été discutés et présentés dans le chapitre 2. Toutefois, nous allons revenir ici sur la question du choix de tels modèles afin d'identifier les candidats les plus pertinents à inclure dans notre formalisme de statistiques de réseaux. Le modèle d'Hamiltonien communément admis pour représenter l'interaction des moments magnétiques dans un ferroaimant est le modèle de Heisenberg classique puisqu'il conduit aux mêmes exposants critiques que ceux observés sur des systèmes réels présentant de telles transitions de phases. Cependant, notre modèle de statistiques de réseau reste globalement une théorie des champs moyens et nous ne pouvons donc pas espérer en tirer une description précise du comportement critique de la transition de phase. Les exposants critiques prédis par un tel modèle seront toujours identiques à ceux de la théorie de Landau et il y a donc peu d'intérêt à baser notre choix d'Hamiltonien sur un comportement critique que nous ne reproduirions de toute façon pas. Nous allons donc appuyer notre choix d'Hamiltonien sur un autre critère. Pour cela, reprenons les lois empiriques résumées par l'équation (2.11) et à partir desquelles ont été déterminées les expressions des constantes du modèle IHJ. Intéressons-nous en particulier à la condition sur l'entropie, $\Delta s \sim \ln(2j + 1)$. Un tel changement d'entropie semble correspondre à une

transition ordre-désordre dans un réseau dont chaque site peut occuper $2\bar{j} + 1$ états, tous également peuplés à haute température. En comparaison, le modèle de Heisenberg classique à trois dimensions donnerait une variation d'entropie $\Delta s \sim \ln 4\pi$ quel que soit le moment magnétique moyen par atome \bar{j} du système considéré puisque les moments magnétiques sont représentés par un vecteur pouvant pointer dans n'importe quelle direction d'un espace à tridimensionnel. Ce modèle ne semble donc pas approprié pour obtenir des fonctions d'état respectant les critères empiriques (2.11). En revanche, dans le cas du modèle de Heisenberg quantique pour un réseau de moments magnétiques j , chaque site a $2j + 1$ états à sa disposition, ce qui respecte la loi empirique (2.11). Nous pouvons dire la même chose d'un modèle de Ising à $2j + 1$ états. Les modèles d'Hamiltonien discrets semblent ainsi être à privilégier pour être en accord avec les observations et c'est donc sur ces modèles que nous allons nous pencher dans la suite de ce mémoire. Notons que le modèle de Ising à $2j + 1$ états est le modèle utilisé par la communauté CALPHAD pour modéliser les transitions ordre-désordre dans les alliages et a donc l'intérêt d'utiliser des méthodes de calculs déjà connues dans ce milieu. Avant de passer à la suite, discutons brièvement du réalisme de l'approche utilisée ici. Le formalisme des statistiques de réseau proposé dans cette section et l'utilisation de modèles d'Hamiltoniens comme le modèle de Heisenberg quantique ou le modèle de Ising donnent une représentation microscopique du système qui est celle d'un réseau de moments magnétiques localisés, tandis que nous avons discuté à la section 2.3 le fait que le magnétisme des métaux de transition inclut des contributions importantes de magnétisme itinérant. C'est notamment cette contribution du magnétisme itinérant qui explique que le moment magnétique par atome \bar{j} de ces métaux n'est généralement pas un nombre entier ou demi-entier alors que ce sont les seules valeurs de j admissibles dans les modèles de Heisenberg quantique et de Ising. Nous approximons donc le comportement magnétique des métaux de transitions par un modèle de magnétisme localisé. Les fonctions d'état d'un métal présentant un moment magnétique moyen par atome \bar{j} pourraient donc être approximées par les fonctions d'état calculées avec le modèle du réseau pour le moment magnétique j entier ou demi-entier le plus proche de \bar{j} ou elles pourraient être exprimées par une combinaison linéaire des fonctions d'états calculées pour les deux moments j qui encadrent \bar{j} .

4.4 Modélisation des antiferroaimants et ferriaimants

Dans le cas d'un ferroaimant, le paramètre d'ordre de la transition de phase sera l'aimantation. Dans le formalisme des statistiques de réseaux présenté dans cette section, ce paramètre d'ordre est

$$\phi_{FM} = \frac{1}{j} \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha}, \quad (4.36)$$

où j est le moment magnétique d'un site, et donc également l'aimantation maximale par atome, et $m_\alpha \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$ est la projection du moment magnétique dans la direction du champ externe conjugué au paramètre d'ordre. Dans le cas d'un antiferroaimant, nous devons distinguer deux sous-réseaux, A et B tels que tous les plus proches voisins d'un site du sous-réseau A appartiennent au sous-réseau B et réciproquement. Chaque paire de premiers voisins comprend dont un site A et un site B . Par convention, considérons que dans la fraction de paires de premiers voisins $y_{\alpha\beta}$, le premier indice désigne l'état du site A et le deuxième indice l'état du site B . Nous pouvons alors définir une fraction de sites pour chaque sous-réseau,

$$x_\alpha^A = \sum_\beta y_{\alpha\beta} = \text{Tr}_B y, \text{ et } x_\beta^B = \sum_\alpha y_{\alpha\beta} = \text{Tr}_A y. \quad (4.37)$$

Les fractions de sites de chaque sous-réseau sont ainsi définies par les traces partielles de la fraction de paires de premiers voisins. Il n'est alors pas nécessaire que les fractions de sites soient égales pour les deux sous-réseaux. Les fractions de sites des deux sous-réseaux ne sont donc égales que lorsque $y_{\alpha\beta} = y_{\beta\alpha}$, c'est-à-dire lorsque la matrice des fractions de paires de premiers voisins est symétrique. Dans le cas contraire, les fractions de sites diffèrent entre les deux sous-réseaux. Dans le cas d'un antiferroaimant, l'état fondamental attendu est un ordre de Néel qui correspond à deux ferroaimants opposés imbriqués l'un dans l'autre. Un paramètre d'ordre approprié est donc la différence d'aimantation des deux sous-réseaux,

$$\phi_{AFM} = \frac{1}{2}(\phi_{FM}^A - \phi_{FM}^B) = \frac{1}{2j} \left(\sum_\alpha m_\alpha x_\alpha^A - \sum_\beta m_\beta x_\beta^B \right). \quad (4.38)$$

Dans le cas d'un modèle d'Hamiltonien quantique, la fraction de paires de premiers voisins est donnée par l'opérateur de densité d'états défini dans la base $\{|n\rangle\}$ des états propres de l'Hamiltonien d'une paire par

$$\hat{\rho} = \sum_n y_n |n\rangle \langle n|. \quad (4.39)$$

Les états propres $|n\rangle$ d'un tel Hamiltonien ne sont pas nécessairement des états produits des états des sites qui composent la paire mais peuvent être un état intriqué des deux sites de la paire, ce qui signifie qu'il n'est pas possible d'identifier explicitement un état pour chaque site. La fraction d'un site ne peut pas être obtenue en sommant les fractions des paires sur tous les états de l'autre site. Les fractions de sites sont alors décrites par les valeurs propres des opérateurs de densité d'états du site A et du site B définis par les traces partielles de l'opérateur de densité d'états de la paire,

$$\hat{\rho}^A = \text{Tr}_B \hat{\rho}, \text{ et } \hat{\rho}^B = \text{Tr}_A \hat{\rho}. \quad (4.40)$$

Le formalisme proposé dans ce chapitre permet donc de discerner les deux sous-réseaux A et B , et peut ainsi décrire des antiferroaimants. Nous pouvons également étendre ce formalisme au cas d'un matériau ferrimagnétique en considérant deux sous-réseaux A et B avec des moments magnétiques j_A et j_B distincts.

4.5 Vers une application de ce formalisme pour modéliser les transitions de phases magnétiques

Le formalisme des statistiques de réseau développé dans ce chapitre permet de modéliser approximativement la thermodynamique d'un système à N corps en interactions. L'approximation de Bethe-Guggenheim prend en compte un minimum de correlation entre les différents sites du réseau et est donc l'approximation la plus simple pour décrire quelques effets d'ordre à courte distance dont il est souvent nécessaire de tenir compte dans les calculs CALPHAD. Le Lagrangien (4.24) exprime le potentiel thermodynamique du système dans l'approximation de Bethe-Guggenheim pour n'importe quel modèle d'Hamiltonien décrivant l'interaction entre les sites du réseau. Minimiser ce Lagrangien détermine toute l'information sur la thermodynamique du système. En pratique, la minimisation de cette fonctionnelle est réalisée numériquement, ce qui nécessite de discréteriser l'espace des phases et de revenir ainsi au formalisme de la section 4.2, et ce peu importe les symétries de l'Hamiltonien. Le chapitre 5 aura pour but de présenter un tel calcul et ses résultats pour les modèles d'Hamiltonien discutés dans la section 4.3.

CHAPITRE 5 APPLICATION DU FORMALISME DES STATISTIQUES DE RÉSEAU AU CALCUL DES CONTRIBUTIONS DE LA TRANSITION- λ MAGNÉTIQUE AUX FONCTIONS D'ÉTAT

Nous allons à présent utiliser le formalisme développé au chapitre 4 pour calculer les fonctions d'états d'une transition- λ magnétique. Les résultats des modèles de Ising et de Heisenberg quantique seront comparés entre eux et avec le modèle IHJ afin d'évaluer l'efficacité et les limites de chaque modèle. Les grandeurs observables seront également comparées à des données expérimentales lorsque celles-ci sont disponibles dans la littérature.

5.1 Méthode de calcul

5.1.1 Modèle de Ising à $2j + 1$ états et approximation de Bethe-Guggenheim

Dans le modèle de Ising, le terme d'interaction d'une paire de premiers voisins est

$$\mathcal{V}_{\alpha\beta} = -Jm_{\alpha}^A m_{\beta}^B, \quad (5.1)$$

où $m_{\alpha}^A \in \{-j_A, -j_A + 1, \dots, j_A - 1, j_A\}$ est la projection suivant z du moment magnétique du site du sous-réseau A dans l'état α et $m_{\beta}^B \in \{-j_B, -j_B + 1, \dots, j_B - 1, j_B\}$ celle du site du sous-réseau B dans l'état β . La partie de l'Hamiltonien indépendante des interactions entre les moments magnétiques décrit seulement une interaction de chaque site avec un champ magnétique externe h ,

$$\mathcal{H}_{0\alpha} = -hm_{\alpha}, \quad (5.2)$$

où m_{α} est la projection suivant z du moment magnétique d'un site A ou B dans l'état α . L'énergie libre de ce modèle est obtenue en substituant (5.1) et (5.2) dans l'équation (4.30). Nous avons ainsi un modèle d'énergie libre à minimiser par rapport aux fractions de paires de premiers voisins pour obtenir l'état stable du système à une température T et un champ magnétique h données. L'énergie libre ainsi obtenue est alors une fonction de $(2j_A + 1)(2j_B + 1) - 1$ variables indépendantes correspondant aux $(2j_A + 1)(2j_B + 1)$ fractions de paires de premiers voisins auxquelles nous soustrayons une variable puisque les fractions de paires sont liées par la condition de normalisation $\sum y_{\alpha\beta} = 1$. La minimisation est réalisée numériquement en utilisant la méthode *Sequential Least SQuares Programming (SLSQP)* de l'objet `minimize` dans la librairie `scipy.optimize` du langage de programmation `python` [72]. La minimisation permet ainsi d'obtenir l'énergie libre $\mathcal{F}(T, h)$ à l'équilibre à

partir du modèle d'énergie libre $\mathcal{F}(T, h, \{y_{\alpha\beta}\})$ en évaluant numériquement les fractions de paires $\{y_{\alpha\beta}(T, h)\}$. En répétant l'opération pour plusieurs valeurs de température T et de champ magnétique h , nous obtenons l'énergie libre en différents points d'un maillage de l'espace (T, h) des forces thermodynamiques et nous pouvons évaluer les fonctions d'états telles que l'entropie, l'énergie, la magnétisation et les fonctions de réponses en appliquant des schémas de différentiations numériques pour estimer les dérivées de l'énergie libre. Pour modéliser un système réel avec cette méthode, il est nécessaire d'identifier les valeurs des paramètres du modèle décrivant ce système. Le modèle de Ising couplé à l'approximation de Bethe-Guggenheim comporte trois paramètres :

- Le moment magnétique moyen par atome (ou les moments magnétiques moyens par atome pour chaque sous réseau dans le cas d'un matériau ferrimagnétique). Ce paramètre doit nécessairement être un nombre entier ou demi-entier. Lorsque ce n'est pas le cas dans le matériau réel, nous pouvons prendre la valeur entière ou demi-entière la plus proche ou prendre les deux valeurs entières ou demi-entières qui encadrent la valeur réelle et interpoler les résultats comme suggéré dans la section 4.3.
- Le nombre de coordination c , qui est entièrement déterminé par la structure du matériau considéré.
- La constante de couplage J dans l'équation 5.1 qui dépend de la température critique de la transition- λ .

La détermination de ce dernier paramètre nécessite donc une connaissance empirique de la température critique et la connaissance d'une relation entre J et T_c pour le modèle utilisé similaire aux relations (2.63) et (2.77) obtenues pour le modèle de Ising à deux états avec l'approximation de Bragg-Williams et l'approximation de Bethe-Guggenheim.

Pour résumer, la structure d'un algorithme permettant de calculer les fonctions d'état d'une transition- λ magnétique ressemble à :

1. Définir une fonction énergie libre dont les arguments sont les paramètres fixes T, h, c, J, j_A, j_B et les variables $y_{\alpha\beta}$.
2. Choisir les valeurs de c, J, j_A et j_B appropriées pour représenter le système.
3. Définir un maillage de l'espace (T, h) .
4. Pour chaque noeud i du maillages, trouver les variables $y_{\alpha\beta}(T_i, h_i)$ qui minimisent la fonction d'énergie libre.
5. Evaluer la fonction d'énergie libre à chaque noeud du maillage $\mathcal{F}(T_i, h_i, \{y_{\alpha\beta}(T_i, h_i)\})$.
6. Evaluer les fonctions d'état en dérivant numériquement l'énergie libre par rapport au champ magnétique ou par rapport à la température.

Remarquons que l'étape 4 peut conduire à des résultats différents si la fonction d'énergie libre admet plusieurs minima. Cela va notamment être le cas en champ nul pour les états de symétrie brisée existant aux températures inférieures à la température critique. Chaque état de symétrie brisée est situé à un minimum de l'énergie libre et l'initialisation des variables $y_{\alpha\beta}$ avant chaque minimisation de l'étape 4 déterminera vers lequel des états de symétrie brisée va converger la méthode numérique. Une manière de réaliser ces minimisations qui s'est montrée particulièrement efficace est réaliser les minimisations par ordre de températures croissantes pour chaque valeur du champ magnétique. Ainsi, pour la plus basse des températures, les variables $y_{\alpha\beta}$ sont initialisées dans un des états de symétrie brisée au zéro absolu, c'est-à-dire 1 pour la fraction de paires d'une configuration qui minimise l'énergie et 0 pour toutes les autres fractions de paires¹. Ensuite, pour chaque température T_i , le résultat de la minimisation à la température précédente T_{i-1} sert d'estimation initiale pour la minimisation à T_i . De cette manière, l'estimé initial est toujours proche du minimum recherché et la méthode converge vers des solutions correspondant au même état de symétrie brisée aux différentes températures. Notons que prendre l'état de symétrie brisé à $T = 0$ comme estimé initial pour toutes les températures fonctionne également mais que cela nécessite plus d'itérations puisque l'estimé initial est de plus en plus loin de la solution recherchée à mesure que la température augmente.

5.1.2 Modèle de Heisenberg quantique et approximation de Bethe-Guggenheim

La méthode de résolution pour le modèle de Heisenberg quantique est identique à celle du modèle de Ising, à l'exception de l'Hamiltonien d'une paire de premiers voisins qui est à présent

$$\mathcal{H}_{\text{paire}} = -h(j_z^A + j_z^B) - J\mathbf{j}_A \cdot \mathbf{j}_B, \quad (5.3)$$

où j_z^A , j_z^B , \mathbf{j}_A et \mathbf{j}_B sont des opérateurs. Comme discuté dans la section 4.4, la fraction de paires de plus proches voisins se retrouve dans l'opérateur de densité d'état défini à l'équation (4.39). Considérons les états propres de l'Hamiltonien (5.3) que nous noterons $|n\rangle$, $n \in \{1, \dots, (2j_A + 1)(2j_B + 1)\}$. La fraction y_n représente alors la fraction des paires de plus proches voisins du réseau dans l'état $|n\rangle$ de la base propre et ces fractions de paires sont donc toujours les variables par rapport auxquelles nous cherchons à minimiser l'énergie libre. Pour réaliser numériquement ces calculs, nous utilisons la librairie QuTiP qui permet de manipuler facilement des opérateurs quantiques avec python [73]. Dans cette librairie, les opérateurs quantiques sont définis par une classe `Qobj` dont certains attributs d'intérêt

1. En réalité, nous préférerons prendre 0,9999 pour une fraction de paires qui minimise l'énergie et 0,0001 pour la somme des autres fractions de paires afin d'éviter les divergences dans les logarithmes.

pour nous sont les valeurs propres de l'opérateur, ses vecteurs propres (exprimés dans la base conjuguée des deux sites voisins qui constituent la paire dans le cas qui nous intéresse), ainsi que les traces partielles de l'opérateur. Les principales étapes du calcul de l'énergie libre pour des fractions de paires $\{y_n\}$ données sont alors :

1. Construire l'Hamiltonien sous la forme d'un objet de la classe `Qobj`.
2. Construire l'opérateur de densité des paires de premiers voisins avec les fractions de paires de premiers voisins et les vecteurs propres de l'Hamiltonien d'après l'équation (4.39).
3. Evaluer l'énergie libre en remplaçant les fractions de paires par l'opérateur de densité dans l'équation (4.31).

Hormis cette différence dans la construction de la fonction d'énergie libre, le reste de la résolution numérique est presque identique à la méthode utilisée dans le cas du modèle de Ising classique détaillé dans la section 5.1.1. La seule différence qui subsiste concerne l'évaluation du paramètre d'ordre qui est dans ce cas réalisée en prenant la trace du produit de la densité d'état des paires avec l'opérateur

$$\phi_{FM} = \frac{1}{2}(j_z^A + j_z^B) \quad (5.4)$$

pour un ferroaimant, et

$$\phi_{AFM} = \frac{1}{2}(j_z^A - j_z^B) \quad (5.5)$$

pour un antiferroaimant². QuTiP donne les vecteurs propres et valeurs propres d'un `Qobj` par ordre croissant des valeurs propres. Ainsi, l'état $|1\rangle$ sera toujours l'état fondamental et l'estimé initial des fractions de paires au zéro absolu est donné par $y_1 = 1$ et $\forall n \neq 1, y_n = 0$.

5.2 Présentation des résultats

5.2.1 Relation entre la température critique et la constante de couplage J

Comme discuté dans la section 5.1, la constante de couplage J décrivant l'interaction entre les moments magnétiques voisins est liée à la température critique T_c de la transition- λ . La température critique est donc la grandeur mesurable permettant de calibrer l'intensité du couplage entre les moments magnétiques dans notre modèle de réseau et évaluer la constante J appropriée pour modéliser un matériau magnétique réel nécessite alors de connaître la relation

2. Ces opérateurs de paramètres d'ordre ont été construits en adaptant les paramètres d'ordre classiques (4.36) et (4.38) dans un formalisme quantique. Nous verrons cependant dans la section 5.3.4 que le cas des antiferroaimants quantiques est en réalité plus compliqué que ce que laisse penser cette approche naïve.

entre cette constante et la température critique. Dans le cas des modèles de statistiques de réseau avec un nombre quelconque d'états possibles par sites, les équations du modèle ne permettent pas facilement d'obtenir une telle relation analytiquement comme nous avions pu le faire dans le cas d'un modèle de Ising à deux états avec les équations (2.63) et (2.77). Nous avons alors déterminé ces relations numériquement en identifiant la température critique des modèles de Ising à $2j + 1$ états et de Heisenberg quantique par dichotomie lorsque la constante de couplage est $J = 1$. Cela nous a permis d'évaluer la valeur du rapport cJ/T_c pour plusieurs valeurs de moments magnétiques³. Les tableaux 5.1 et 5.2 présentent ces résultats pour le modèle de Ising et pour le modèle de Heisenberg quantique respectivement. Notons que le moment magnétique par atome est ici appelé *spin*. Les valeurs assez proches obtenues pour les rapports cJ/T_c lorsque la coordination $c = 8$ et $c = 12$ indiquent que l'essentiel de l'effet de la structure du réseau est pris en compte par ce facteur c dans le rapport calculé. En revanche, la variation importante de ce rapport avec le moment magnétique par atome indique la présence d'une dépendance non triviale vis-à-vis de ce paramètre. Les estimations du rapport cJ/T_c ont été limitées à des valeurs de spin plus faibles dans le cas du modèle de Heisenberg quantique du fait du temps de calcul plus important avec ce modèle.

TABLEAU 5.1 Relations entre la constante de couplage J et la température critique pour le modèle de Ising à $2j + 1$ états évalué avec l'approximation de Bethe-Guggenheim.

spin	$cJ/T_c (c = 4)$	$cJ/T_c (c = 6)$	$cJ/T_c (c = 8)$	$cJ/T_c (c = 12)$
1/2			4,603	4,376
1	1,9367	1,7446	1,67	1,606
3/2			0,8823	0,85137
2			0,54919	0,53062
5/2	0,4271	0,3901	0,3758	0,3633
3			0,27364	0,2647
7/2			0,208	0,2016

TABLEAU 5.2 Relations entre la constante de couplage J et la température critique pour le modèle de Heisenberg quantique évalué avec l'approximation de Bethe-Guggenheim.

spin	$cJ/T_c (c = 8)$	$cJ/T_c (c = 12)$
1/2	5,5452	4,8654
1	1,850	1,708
3/2	0,95711	0,89472

Les résultats du tableau 5.1 pour les coordonnances $c = 8$ et $c = 12$ semblent indiquer une

3. Ces estimations ont été réalisées pour des ferroaimants et antiferroaimants, c'est-à-dire des matériaux où le moment magnétique par atome des deux sous-réseaux A et B est le même, $j_A = j_B$.

convergence du rapport cJ/T_c à mesure que nous augmentons le moment magnétique par atome. Augmenter ce paramètre revient à augmenter le nombre d'états possibles pour chaque site et la convergence observée correspondrait alors à l'existence d'une limite continue⁴. Précisons que ces résultats sont utilisés pour obtenir une constante de couplage effective permettant à ce modèle de reproduire la température critique connue empiriquement, et non de déduire la température critique d'une connaissance théorique ou empirique de l'énergie d'interaction entre les moments magnétiques voisins. Ces tableaux se limitent donc à recenser la valeur des rapports cJ/T_c des modèles utilisés, sans lui porter la signification d'une estimation du système physique réel qui présente plus de corrélations entre les moments magnétiques. L'objet de notre étude se limite donc ici au modèle.

5.2.2 Fonctions d'état en fonction de la température en champ magnétique nul avec le modèle de Ising à $2j + 1$ états

Dans cette section, nous allons présenter les résultats des calculs numériques réalisés avec le modèle de Ising à $2j + 1$ états et l'approximation de Bethe-Guggenheim pour évaluer les fonctions d'état de la transition- λ magnétique. Afin de pouvoir comparer ces résultats entre eux, avec le modèle IHJ, et avec un maximum de données, nous avons tracé les fonctions d'état sous une forme normalisée telle que décrite par le modèle IHJ. Le modèle IHJ prédit une énergie libre sous la forme donnée à l'équation 2.12, où la fonction critique $f_{\mathcal{P}}(\tau)$ est commune à tous les matériaux magnétiques ayant la même structure cristalline. Ainsi, l'énergie libre normalisée $\mathcal{F}/(T_c \ln(2j + 1))$ ne devrait dépendre que de la structure du réseau. Nous pouvons en dire de même de l'énergie normalisée $\mathcal{E}/(T_c \ln(2j + 1))$, l'entropie normalisée $S/\ln(2j + 1)$ et la capacité calorifique normalisée $C_H/\ln(2j + 1)$. L'aimantation (ou le paramètre d'ordre antiferromagnétique s'il y a lieu) est quant à elle normalisée par l'aimantation maximale, égale au moment magnétique moyen par atome. Toutes les fonctions d'état sont tracées en fonction de la température réduite $\tau = T/T_c$. La susceptibilité magnétique est normalisée par $\chi T_c/\ln(2j + 1)$ puisqu'il s'agit de la deuxième dérivée de l'énergie libre par rapport au champ magnétique externe qui est lui-même normalisé par h/T_c . La susceptibilité ainsi calculée présente toujours la réponse du système pour une perturbation du champ magnétique parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques. Dès lors, nous nous attendons à obtenir des ordres de grandeurs similaires pour toutes les fonctions d'état ainsi normalisées. Tous les calculs numériques ont été réalisés avec 1000 points de températures allant de $\tau = 0,001$ à $\tau = 10$. La figure 5.1 représente l'aimantation (ou le paramètre d'ordre pour inclure le cas des antiferroaimants) en fonction de la température.

4. Attention, même dans cette limite continue, le modèle considéré est un modèle de Ising dont l'Hamiltonien a une symétrie Z_2 bien distincte d'un Hamiltonien de Heisenberg classique avec une symétrie O_n .

L'allure des courbes est similaire au résultat habituel de la théorie des champs moyens. Les données expérimentales sont les mêmes points repris par Stanley [18] pour comparer les résultats de la théorie des champs moyens avec les mesures sur des métaux réels. D'après la base de données SGTE [16], le fer BCC a un moment magnétique moyen par atome $2\bar{j} = 2.22$, le nickel FCC a $2\bar{j} = 0.52$, et le gadolinium HCP a $2\bar{j} = 3$. D'après Stanley [18], les moments magnétiques microscopiques responsables du comportement ferromagnétique de ces métaux sont $j \approx 1$ pour le fer BCC, $j \approx 1/2$ pour le nickel FCC et $j \approx 7/2$ pour le gadolinium HCP. L'écart est particulièrement important dans le cas du gadolinium. Notons pour l'instant que les points expérimentaux du gadolinium présentés sur la figure 5.1 sont plus proches de la courbe $j = 7/2$ que de la courbe $j = 3/2$. Nous constatons également que les résultats du modèle montrent une tendance à diminuer la magnétisation pour une température donnée lorsqu'on augmente le moment magnétique par atome, comme cela est observé avec les points expérimentaux. Ce phénomène s'explique par le plus grand nombre de configurations disponibles lorsqu'on augmente le moment magnétique par atome. L'entropie est ainsi plus élevée, ce qui tend à favoriser un état un peu plus désordonné à températures identiques.

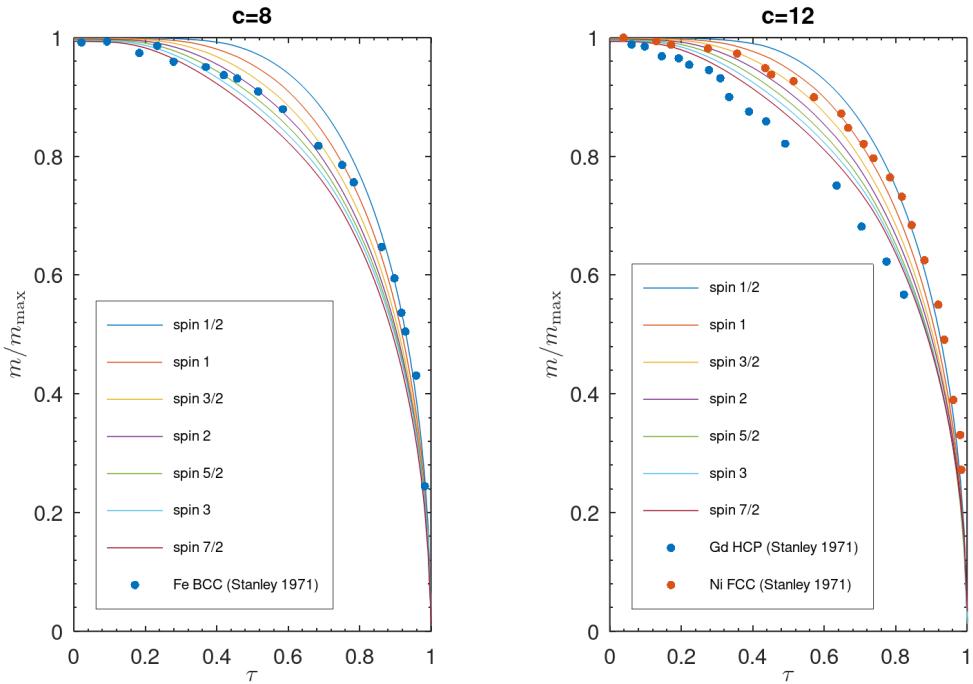


FIGURE 5.1 Aimantation normalisée en fonction de la température température réduite pour un ferroaimant avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

La figure 5.2 présente l'énergie et l'entropie du modèle de Ising à $2j + 1$ états résolu avec l'approximation de Bethe-Guggenheim. La courbe en noir représente le modèle de IHJ tel

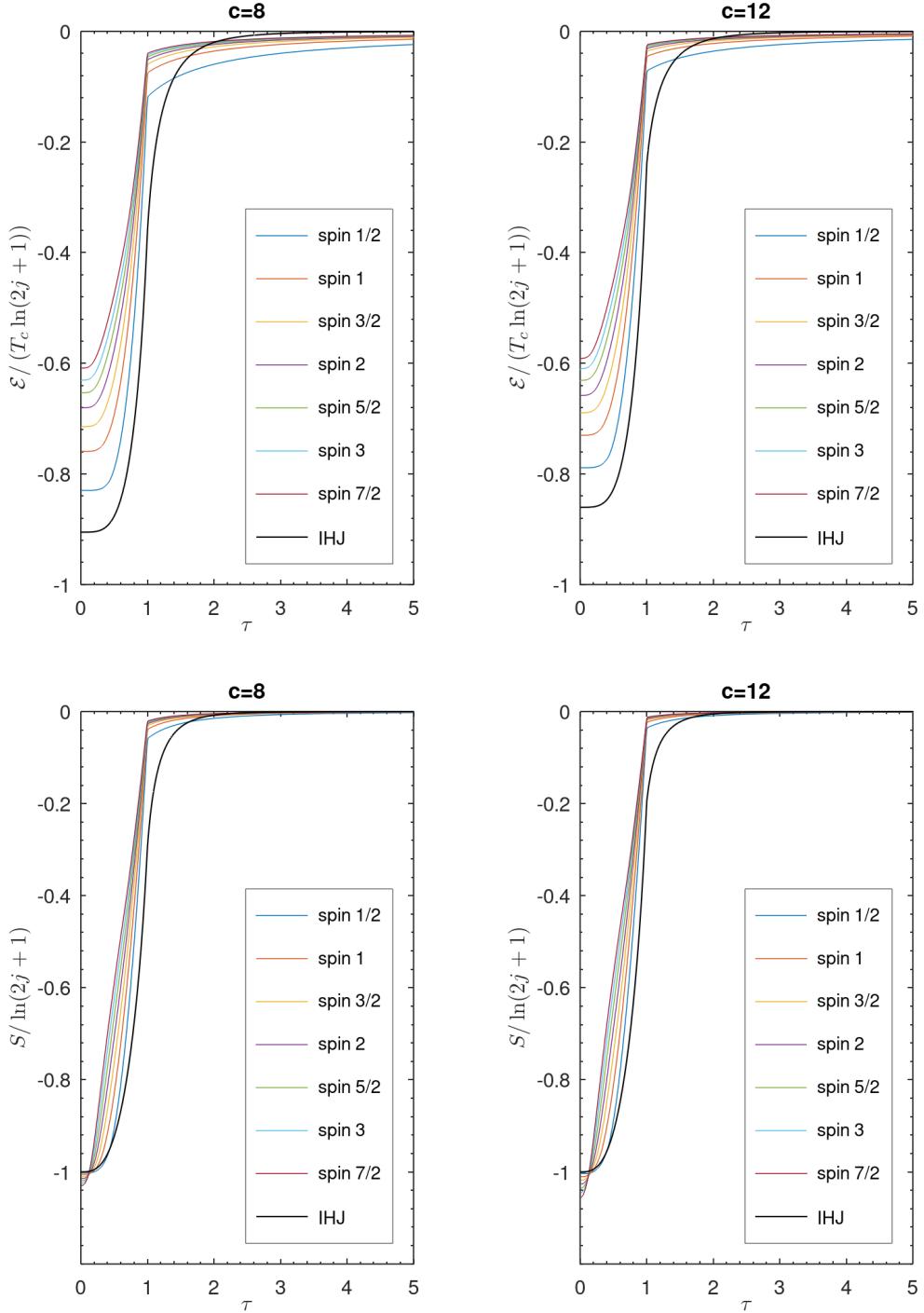


FIGURE 5.2 Énergie (haut) et entropie (bas) normalisées en fonction de la température réduite avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

qu'il est défini dans la base de données SGTE [16]. Ces fonctions d'états sont représentées en prenant l'état paramagnétique à haute température comme état de référence, soit $\mathcal{E} \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow \infty$

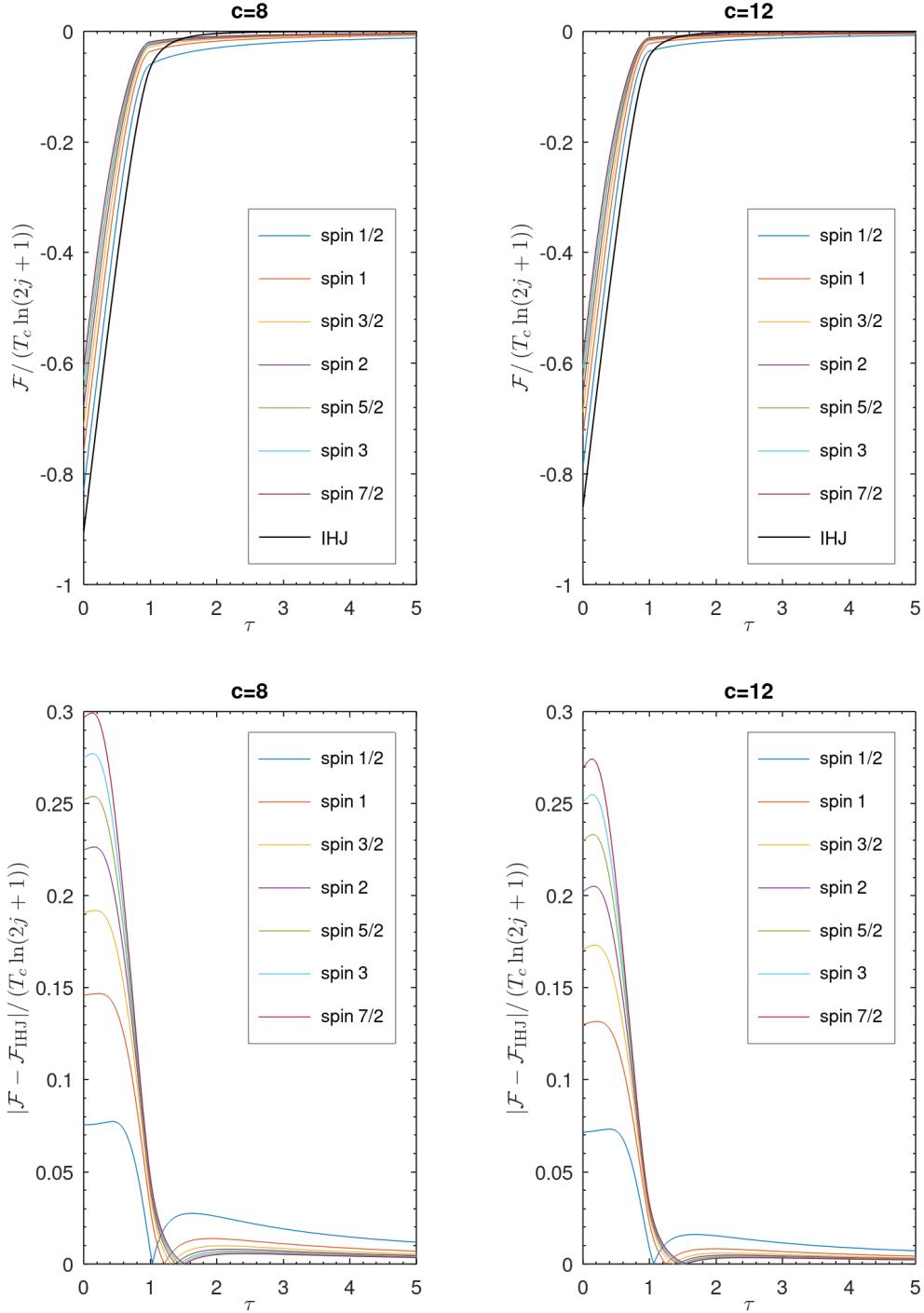


FIGURE 5.3 Énergie libre normalisée en fonction de la température réduite (haut) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim et écart avec le modèle IHJ (bas).

et $S \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} 0$. Remarquons que contrairement au modèle IHJ, le modèle de Ising à $2j + 1$ états prédit une variation significative de l'énergie avec le moment magnétique par atome. L'allure générale des fonctions d'état est toutefois similaire pour les deux modèles. Une des principales différences est le changement de pente au point critique beaucoup plus prononcé pour l'approximation de Bethe-Guggenheim que pour le modèle IHJ. Notons également que l'entropie du modèle de Ising ne donne pas exactement -1 lorsque $\tau = 0$ alors que c'est le résultat prédit par la théorie. Cet écart s'explique par la méthode de résolution utilisée où nous avons imposé des bornes sur les fractions de paires pour éviter d'avoir à évaluer le logarithme de zéro. Ainsi l'état fondamental du modèle n'est pas son état fondamental théorique où une fraction de paires vaut 1 et toutes les autres sont nulles, mais un état approximé où une fraction de paires vaut $\sim 0,999$ et les autres ont une valeur faible mais strictement supérieure à zéro. On attendrait toutefois d'une telle approximation qu'elle surestime l'entropie plutôt qu'elle la sous-estime. Cependant, l'évaluation de l'entropie par l'approximation de Bethe-Guggenheim n'est pas exacte et le terme correctif de cette approximation a tendance à surcorriger l'entropie aux basses températures. Cet écart n'est pas bien dérangeant pour obtenir un modèle d'énergie libre puisque c'est le terme énergétique qui domine à basse température.

L'énergie libre du modèle de Ising à $2j + 1$ états est représentée sur la figure 5.3. L'allure générale et les ordres de grandeurs obtenus sont similaires au modèle IHJ, à l'exception du changement de comportement de part et d'autre du point critique qui est, ici encore, plus prononcé avec l'approximation de Bethe-Guggenheim qu'avec le modèle IHJ. Les panneaux du bas représentent l'écart absolue entre l'énergie libre des modèles de Ising et celle du modèle IHJ. On remarque que l'écart est plus faible pour un nombre de coordination $c = 12$ que pour $c = 8$. En supposant que l'énergie libre de IHJ soit un bon modèle, cela s'explique par le fait que la théorie des champs moyens est exacte dans la limite d'un nombre de coordination infini. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir un écart plus faible pour le plus grand des deux nombres de coordination essayés.

La capacité calorifique en fonction de la température est tracée sur la figure 5.4 pour plusieurs valeurs de moment magnétique par atome j . Ces résultats sont comparés au modèle IHJ et à des points expérimentaux [74–76]. Les capacités calorifiques mesurées expérimentalement ne sont pas seulement le résultat de la transition- λ magnétique mais incluent tous les phénomènes contribuant à la capacité calorifique du matériau considéré. Pour être comparées à nos modèles de transition- λ , ces données doivent être traitées pour y enlever toutes les autres contributions à la capacité calorifique. Dans les approches CALPHAD, la méthode

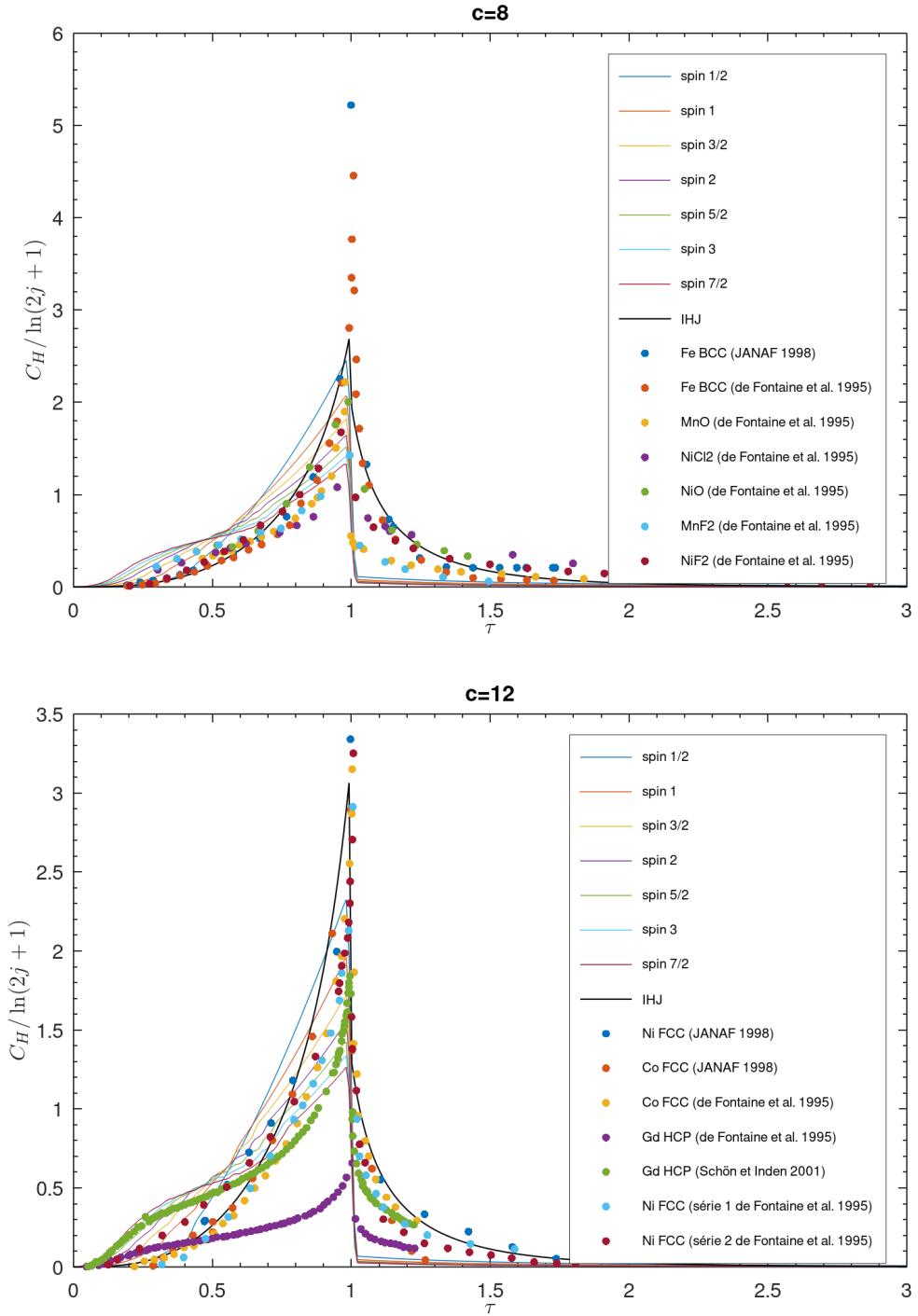


FIGURE 5.4 Capacité calorifique normalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

utilisée faute de mieux est de considérer que la capacité calorifique est la somme de deux termes indépendants, l'un décrivant la contribution magnétique et l'autre terme englobant le

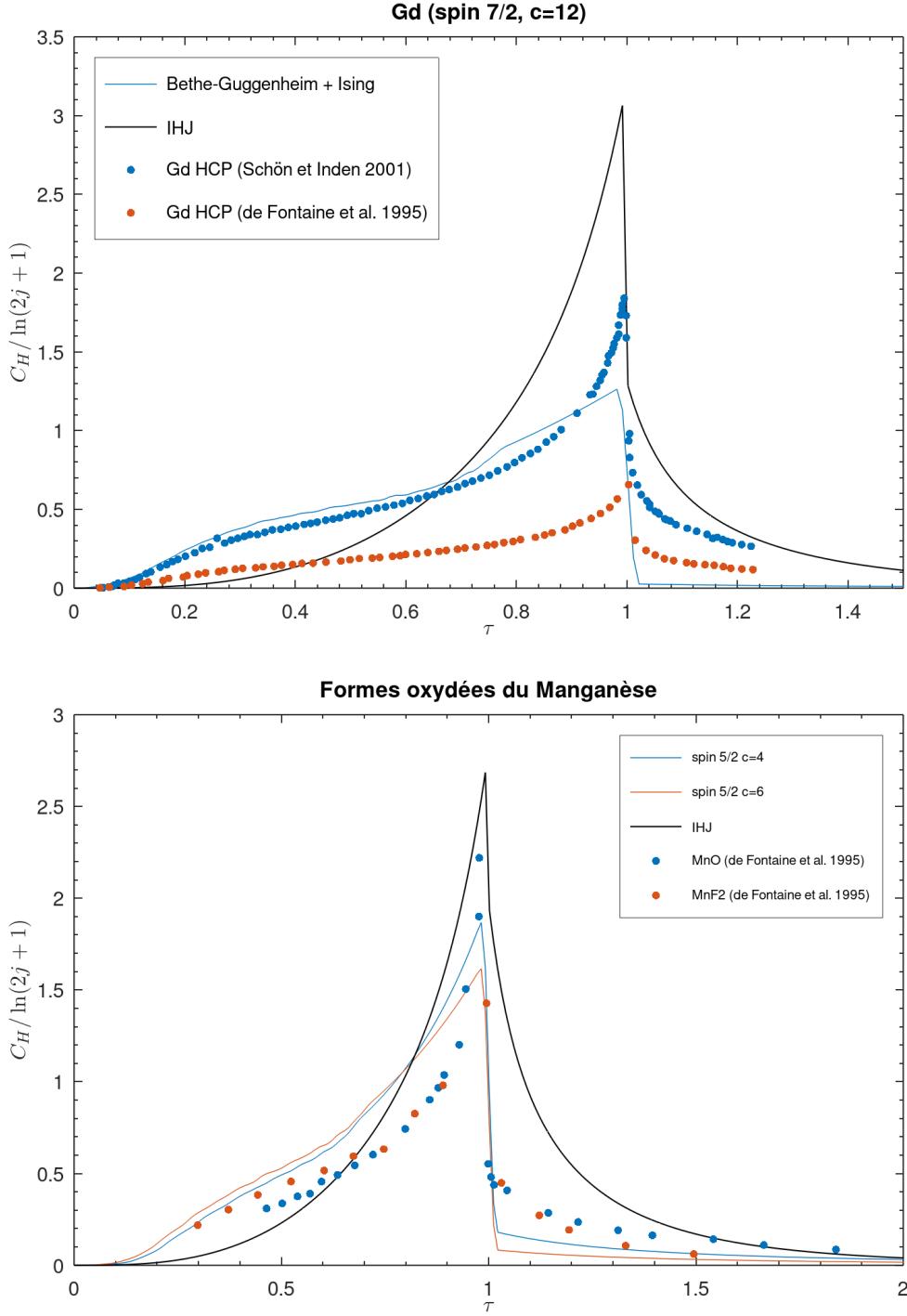


FIGURE 5.5 Capacités calorifiques normalisées du gadolinium, du MnO et du MnF₂ en fonction de la température réduite.

reste. Ce dernier terme est souvent décrit par une fonction de lissage tels que celles proposées dans la base de données SGTE [16]. Les paramètres de cette fonction sont déterminés pour

obtenir le résultat le plus proche de la capacité calorifique mesuré lorsque cette fonction de lissage est additionnée à un modèle de transition- λ . La détermination de cette fonction est donc dépendante du modèle de transition- λ choisi, cet impact étant répercuté sur le traitement des données utilisées pour comparer les modèles. L'illustration la plus marquante de ces effets est la comparaison des points expérimentaux du gadolinium sur les figures 5.4 et 5.5. Pour les données issues de de Fontaine et al. [76], la partie non-magnétique a été déterminée à partir d'un lissage avec le modèle IHJ, alors que les données de Schön et Inden [75] ont été lissées avec un modèle CVM beaucoup plus proche de l'approximation de Bethe-Guggenheim que nous utilisons dans ce mémoire. Nous pouvons d'ailleurs voir sur le panneau du haut de la figure 5.5 que l'approximation de Bethe-Guggenheim avec le modèle de Ising à $2j+1$ états décrit beaucoup mieux les données expérimentales de Schön et Inden [75] que le modèle IHJ, particulièrement aux basses températures. Le panneau du bas sur la même figure montre la même comparaison pour des formes oxydées du manganèse dont les données expérimentales viennent de de Fontaine et al. [76]. Nous remarquons que le modèle IHJ semble ici meilleur en dessous du point critique. Cependant, les données expérimentales montrent des caractéristiques comme la partie concave de la capacité calorifique du MnF_2 à basse température que nous retrouvons dans l'approximation de Bethe-Guggenheim et qu'il est impossible de décrire avec le modèle IHJ. Cela laisse penser qu'avec une fonction de lissage pour la partie non magnétique déterminée avec un modèle de statistiques de réseau, l'accord de l'approximation de Bethe-Guggenheim avec les données expérimentales pourrait être aussi bon que dans le cas du gadolinium présenté sur le panneau du haut. Cette discussion nous informe surtout sur le fait que la vérification expérimentale de ces modèles avec la capacité calorifique peut s'avérer trompeuse et peu convaincante puisque la grandeur prédite par le modèle n'est pas directement mesurable et nécessite de transformer les données expérimentales en utilisant ce modèle. Dès lors, on peut admettre qu'il existe énormément de modèles différents pour lesquels nous pouvons trouver une fonction de lissage permettant un bon accord avec les données expérimentales, sans que cela ne nous apprenne quoi que ce soit sur la réalité de la physique décrite par un tel modèle ou sa fiabilité pour prédire une grandeur lorsque nous ne disposons pas de données expérimentales pour vérifier ou calibrer le modèle.

La susceptibilité magnétique en champ nul est obtenue en réalisant les simulations pour deux valeurs de champs magnétiques faibles encadrant zéro, soit $h/T_c = \pm 0,001$ et les résultats obtenus permettent d'approximer numériquement la dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique. Les résultats ainsi obtenus sont tracés sur la figure 5.6 et la susceptibilité inverse est tracée sur la figure 5.7. Dans le cas d'un ferroaimant, la susceptibilité magnétique est la dérivée du paramètre d'ordre par rapport à son champ conjugué et diverge

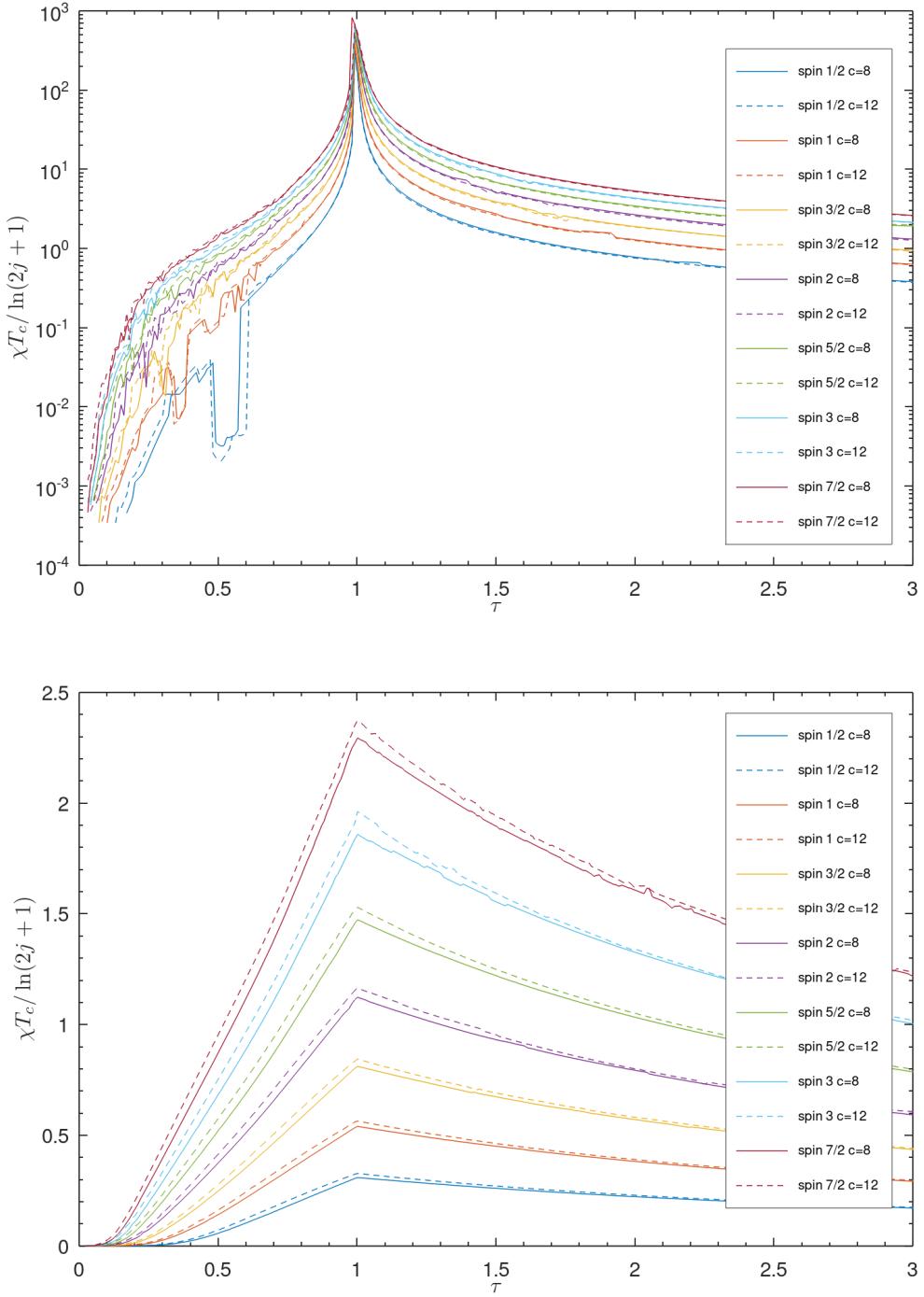


FIGURE 5.6 Susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant (haut) et un antiferroaimant (bas) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. Le champ magnétique considéré est parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques.

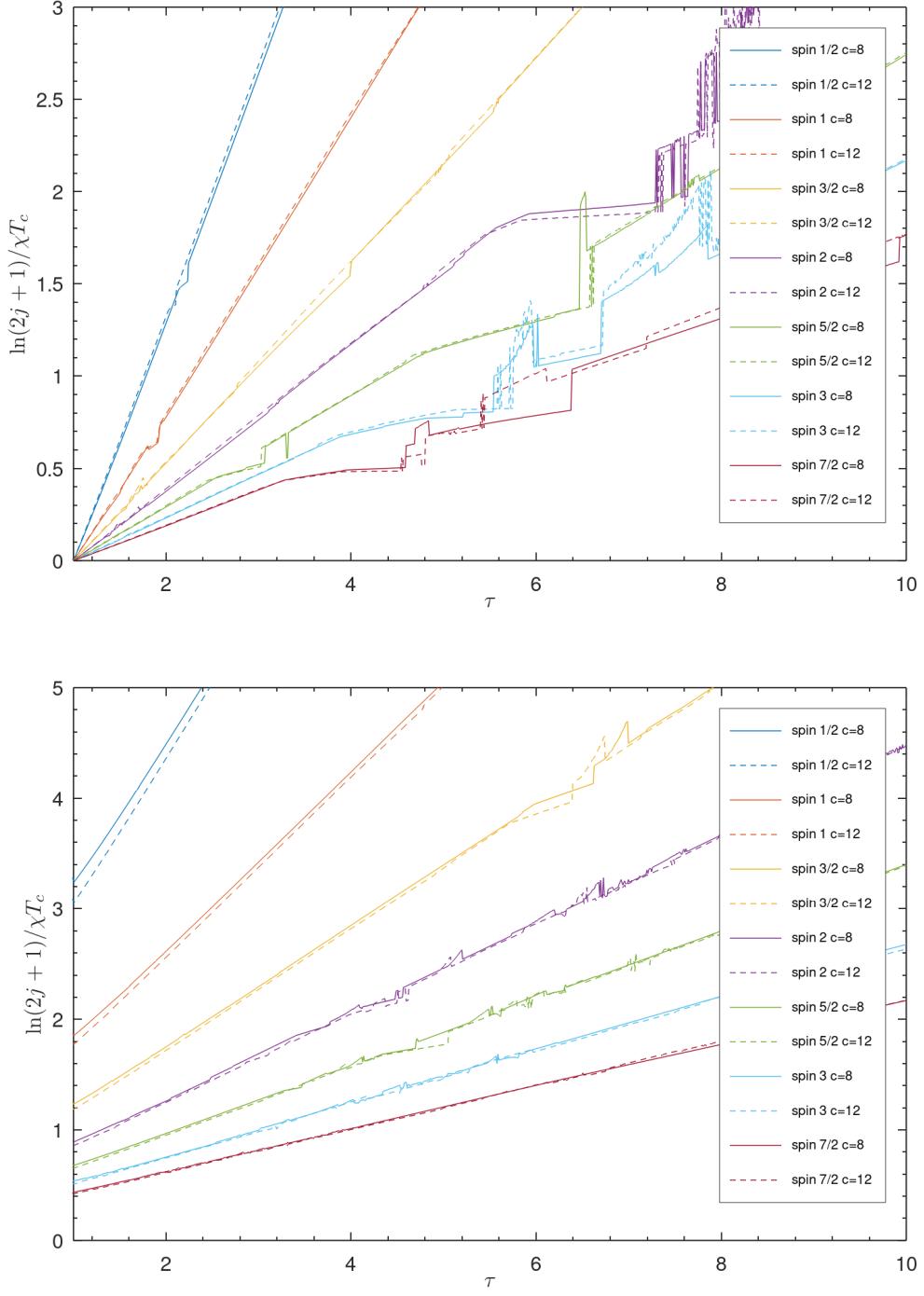


FIGURE 5.7 Inverse de la susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant (haut) et un antiferroaimant (bas) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim. Le champ magnétique considéré est parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques.

au voisinage du point critique. Pour un antiferroaimant, le champ magnétique externe n'est pas le champ conjugué au paramètre d'ordre et la susceptibilité magnétique ainsi calculée ne diverge pas au voisinage du point critique mais présente un changement de pente qui marque la présence d'une transition de phase. Les résultats obtenus pour cette grandeur sont un peu bruités, ce qui est particulièrement visible sur la figure 5.7 dans les régions à hautes températures et pour les modèles avec un moment magnétique par atome élevé. Cela s'explique par le fait que le terme entropique domine l'énergie libre dans ces régimes et la présence d'un champ magnétique faible dans le calcul ne perturbe que très faiblement la fonction d'énergie libre. Les déplacements du minimum d'énergie libre ainsi obtenus peuvent être petit comparés au critère d'arrêt de la minimisation numérique qui converge alors un peu à côté du véritable minimum souhaité. Néanmoins, nous pouvons clairement voir la tendance linéaire des susceptibilités inverses tracées sur la figure 5.7, ce qui est en accord avec la loi de Curie qui énonce que la susceptibilité d'un matériau paramagnétique se comporte comme l'inverse de la température. Le bruit observé sur la figure 5.6 pour la susceptibilité des ferroaimants sous leur température critique s'explique par le fait que nous avons appliqué le même schéma de différentiation numérique que celui que nous venons de présenter. Cette dérivée est donc évaluée à partir de la différence des aimantations entre un champ faible positif et un champ faible négatif. Or un ferroaimant subit une transition de phase du premier ordre en $h = 0$ sous la température de Curie, l'aimantation n'est pas continue sur ce segment et n'est donc pas dérivable. Le champ appliqué pour évaluer ces dérivées étant faible, et les estimations initiales choisies pour la minimisation favorisant l'état d'aimantation positive, l'état évalué avec le champ négatif n'est alors généralement pas l'état d'équilibre avec une aimantation négative mais plutôt un état métastable correspondant à l'état d'aimantation positive légèrement perturbé par le champ magnétique. Nous pouvons ainsi évaluer l'allure globale de la susceptibilité bien que l'aimantation ne soit pas dérivable en $h = 0$.

5.2.3 Fonctions d'état en fonction de la température en champ magnétique nul avec le modèle de Heisenberg quantique

Les fonctions d'états sont à présent tracées pour le modèle de Heisenberg quantique résolu avec l'approximation de Bethe-Guggenheim. Les mêmes lois de normalisations que celles utilisées pour le modèle de Ising à $2j + 1$ états afin de comparer les résultats avec le modèle IHJ pour n'importe quel matériau magnétique. L'aimantation en fonction de la température est tracée sur la figure 5.8. L'accord avec les données expérimentales [18] semble meilleur pour le modèle de Heisenberg quantique que pour le modèle de Ising, particulièrement aux basses températures où le modèle de Ising a tendance à surestimer l'aimantation.

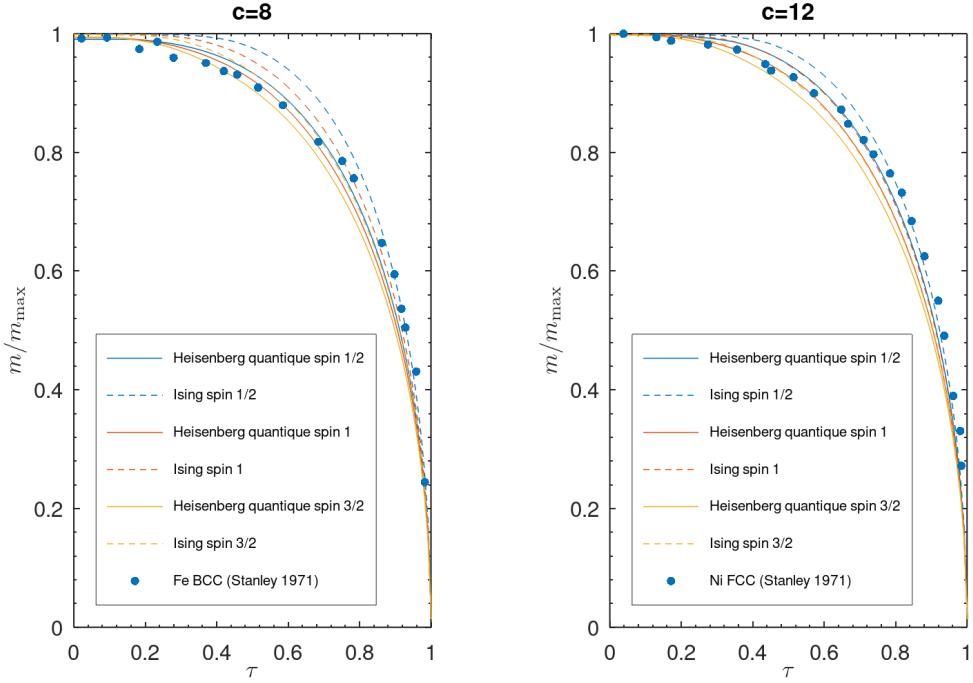


FIGURE 5.8 Aimantation normalisée en fonction de la température réduite pour un ferroaimant avec les modèles de Ising et de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

L'énergie et l'entropie en fonction de la température sont représentées sur la figure 5.9. Nous remarquons une allure globale plus proche du modèle IHJ avec une variation plus importante des fonctions d'état au-delà du point critique. Ce comportement habituellement attribué aux effets de l'ordre à courte distance résiduel dans la phase désordonnée est également observé sur l'énergie libre de la figure 5.10 et la capacité calorifique de la figure 5.11. L'écart absolu maximale entre le modèle de Heisenberg quantique et le modèle IHJ, visible sur la figure 5.10, est de l'ordre de 0,17 en unités normalisées ce qui est du même ordre que l'écart obtenu pour les mêmes spins avec le modèle de Ising présenté sur la figure 5.3. En revanche, l'écart semble particulièrement augmenter autour du point critique dans le cas du modèle de Heisenberg pour un ferroaimant de spins 1/2. Comme pour le modèle de Ising, l'écart entre le modèle de Heisenberg et le modèle IHJ diminue en augmentant le nombre de coordination.

La figure 5.12 compare les résultats obtenus avec le modèle de Heisenberg quantique combiné à l'approximation de Bethe-Guggenheim pour un ferroaimant et un antiferroaimant. Les résultats du ferroaimant correspondent aux courbes tracées sur la figure 5.11 et ont l'allure attendue, similaire aux résultats obtenus avec le modèle de Ising et présentés sur la

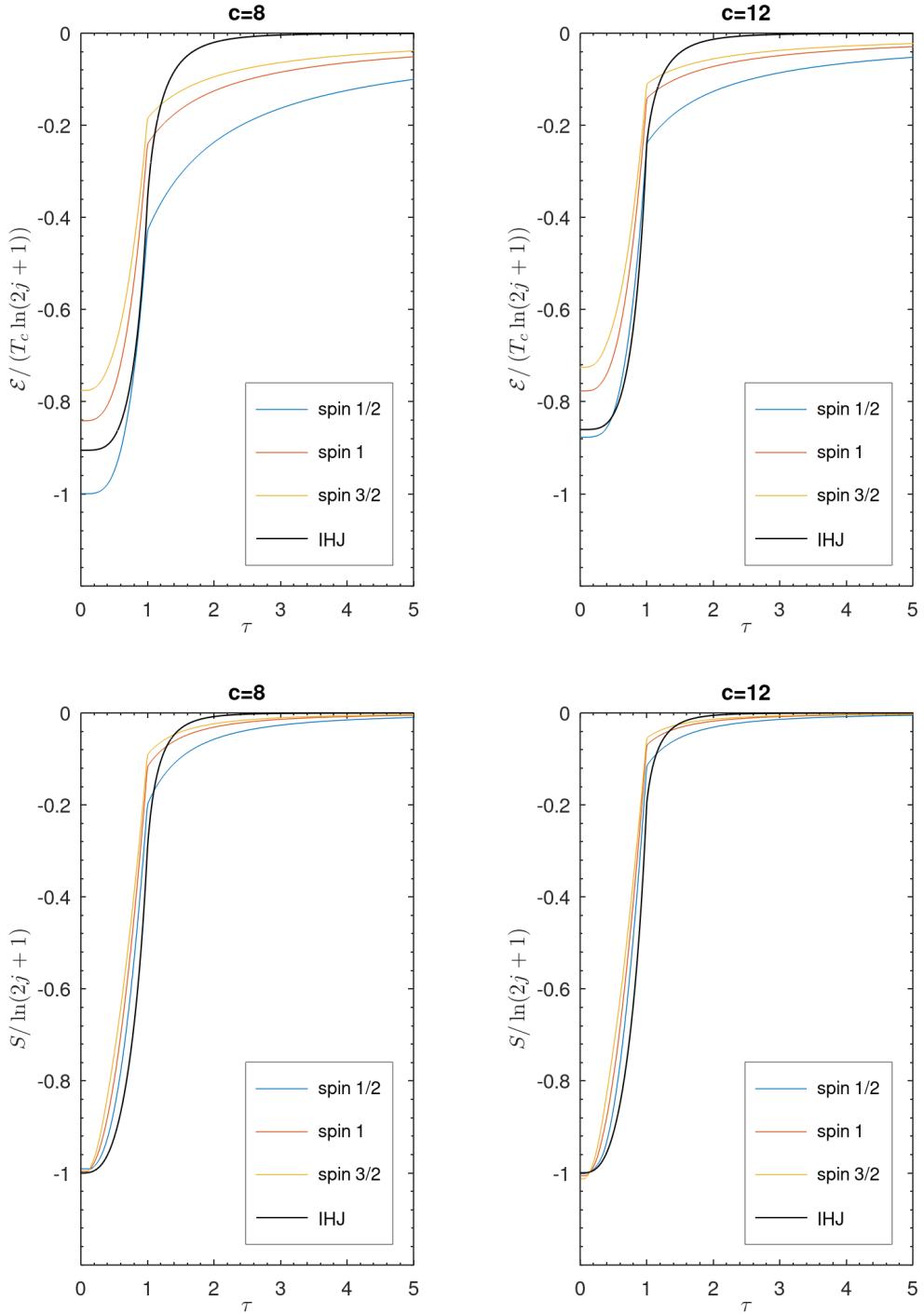


FIGURE 5.9 Énergie (haut) et entropie (bas) normalisées en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

figure 5.4. En revanche, les résultats des antiferroaimants calculés avec le modèle quantique sont radicalement différents et ne semblent présenter aucune trace de la transition de phase.

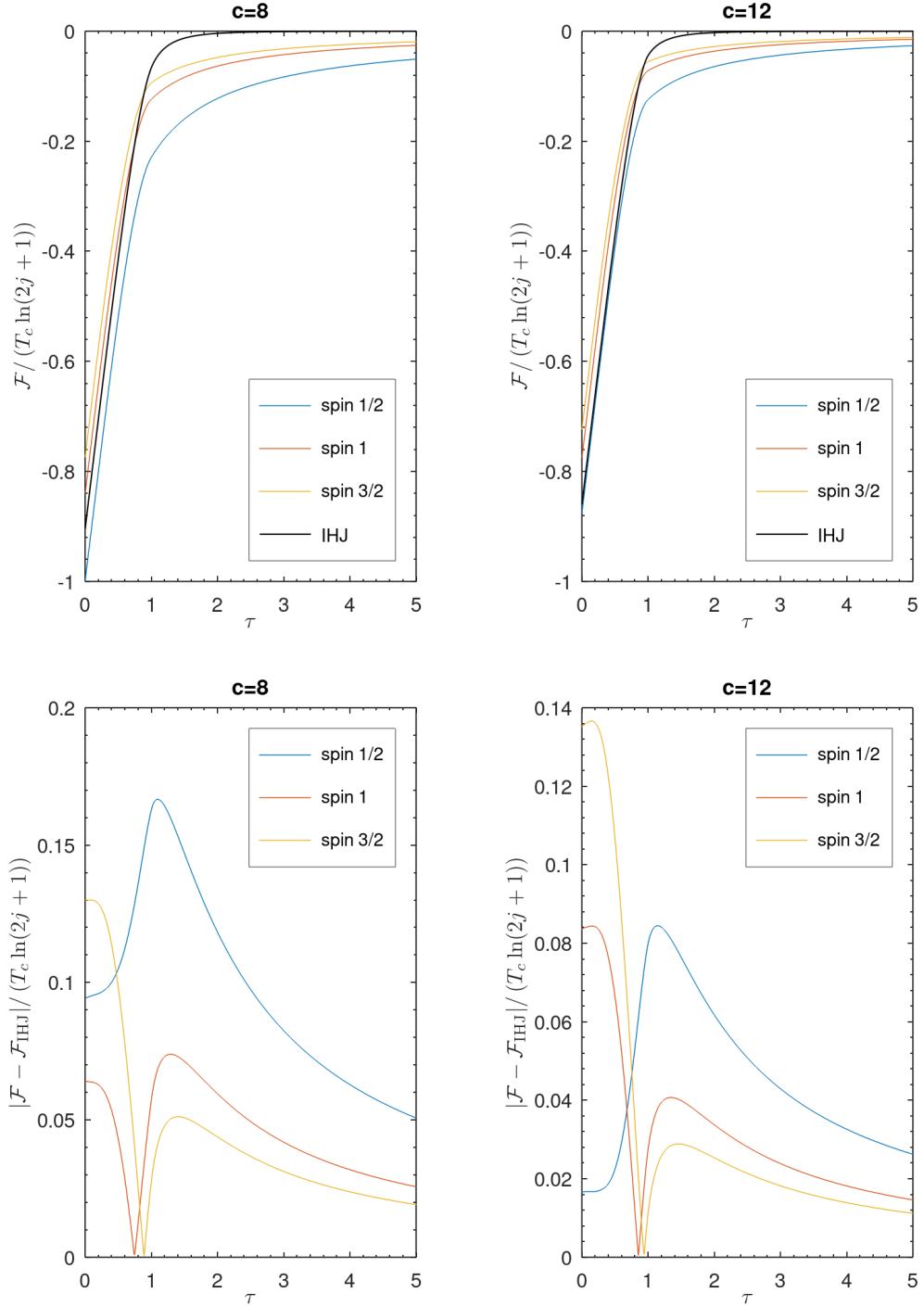


FIGURE 5.10 Énergie libre normalisée en fonction de la température réduite (haut) avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim et écart avec le modèle IHJ (bas).

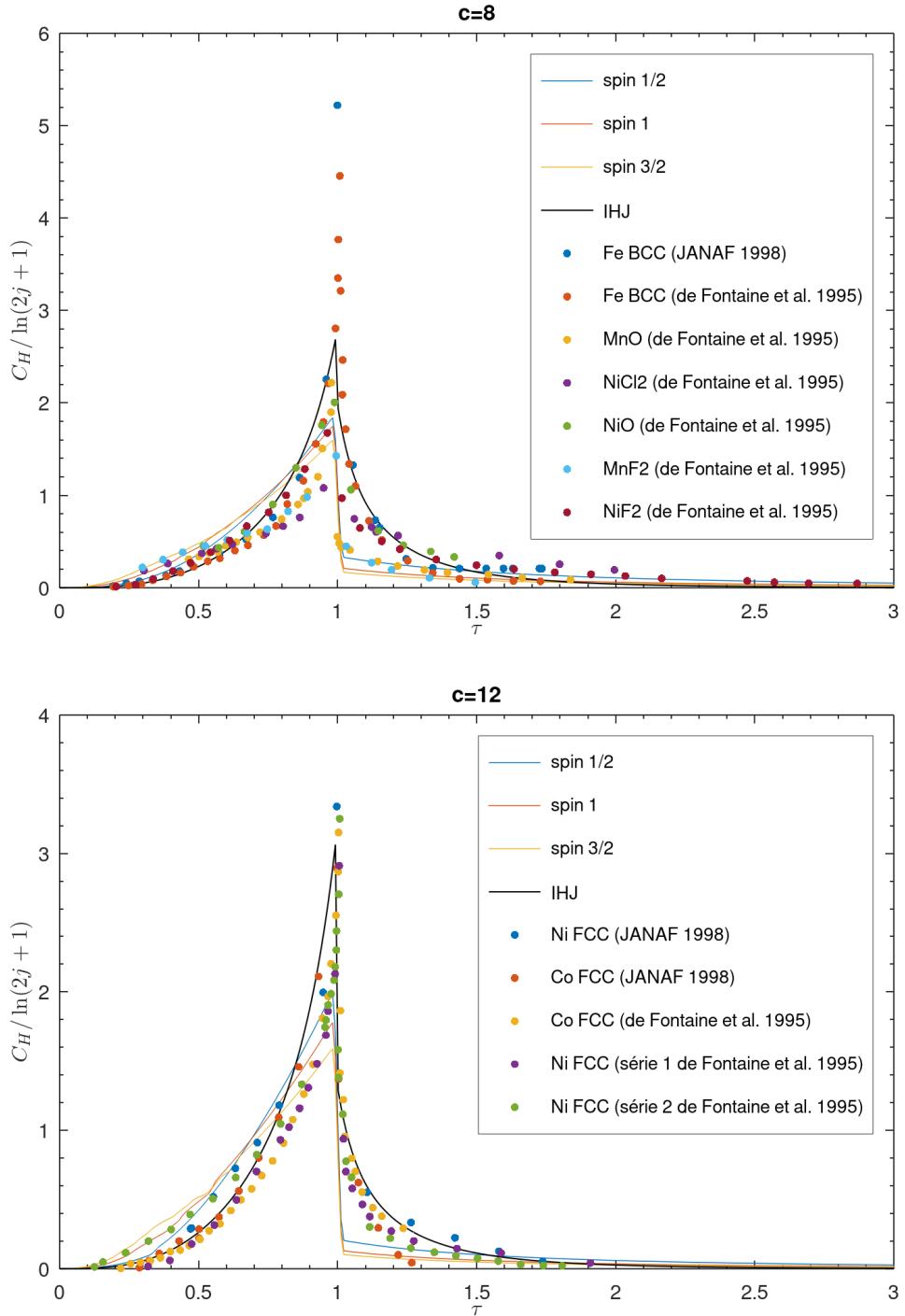


FIGURE 5.11 Capacité calorifique nrmalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

Nous reviendrons sur ce point dans la section en nous intérrogeant sur la nature de la phase ordonnée d'un antiferroaimant quantique.

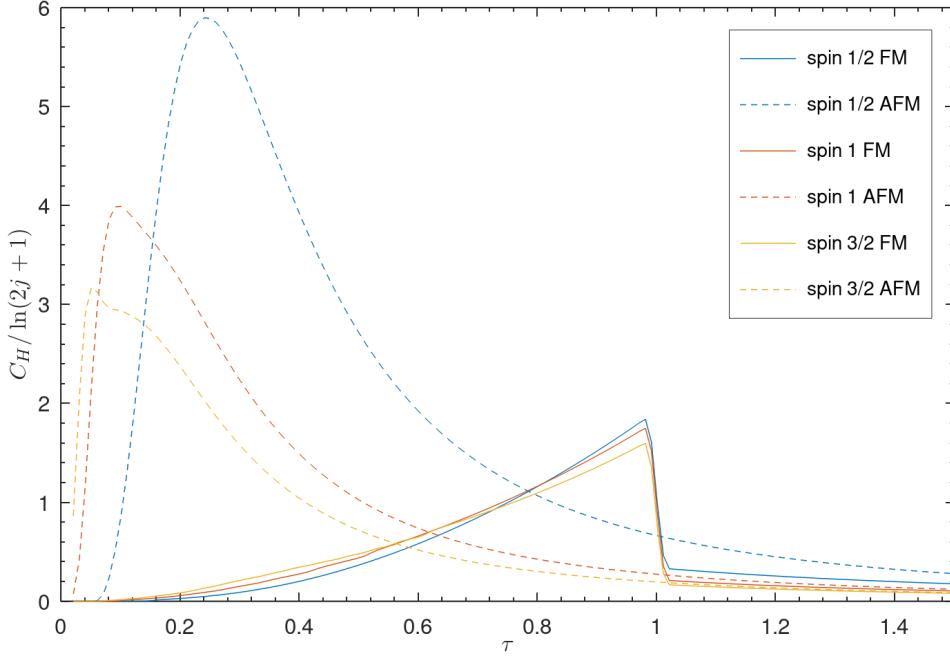


FIGURE 5.12 Capacité calorifique normalisée en fonction de la température réduite avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim pour un réseau de coordination $c = 8$ avec un couplage ferromagnétique et un couplage antiferromagnétique.

5.2.4 Effets du champ magnétique sur le modèle de Ising

Un des principaux atouts de ces modèles par rapport au modèle IHJ est que nous pouvons calculer les effets d'un champ magnétique externe sur les fonctions d'états du système. La figure 5.13 présente les résultats obtenus avec le modèle de Ising pour un ferroaimant soumis à différentes valeurs de champ magnétique. Nous remarquons que dès qu'un champ magnétique externe est ajouté, nous n'observons plus de discontinuité dans la pente de l'aimantation, ce qui signifie que le système ne subit plus de transition de phase lorsque la température augmente. Ce résultat est cohérent avec le diagramme de phases d'un ferroaimant [17] qui prédit que la présence d'un champ magnétique externe brise explicitement la symétrie de l'Hamiltonien quelle que soit la température et détruit ainsi la transition de phase associée à la brisure spontanée de cette symétrie. Nous voyons sur la figure 5.13 qu'augmenter le champ magnétique force l'orientation des moments magnétiques dans la direction de ce dernier et augmente l'aimantation, ce qui est le comportement attendu d'un matériau paramagnétique.

La figure 5.14 présente l'aimantation et le paramètre d'ordre d'un antiferroaimant en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique. Le champ magnétique

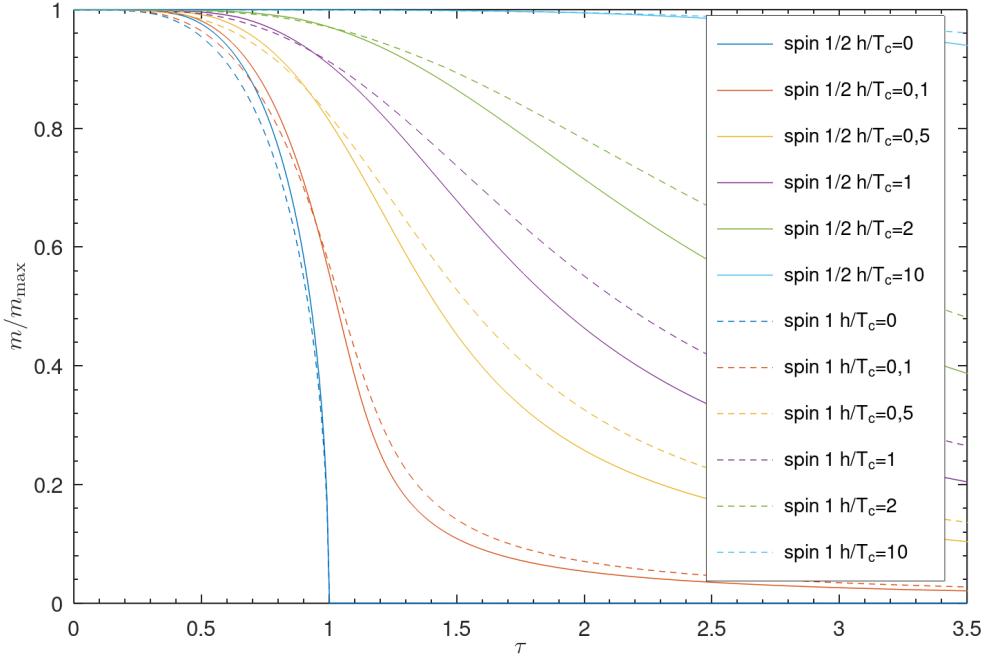


FIGURE 5.13 aimantation normalisée d'un ferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

considéré ici est toujours parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques. Dans le cas d'un antiferroaimant, le champ magnétique forçant l'alignement des spins travaille contre le couplage antiferromagnétique qui favorise des spins antiparallèles. L'aimantation qui est nulle en l'absence de champ magnétique devient donc non-nulle sous l'application du champ et une transition de phase de l'état antiferromagnétique vers l'état paramagnétique est observée lorsque la température et le champ sont suffisamment élevées. Ces transitions sont visibles à travers les discontinuités dans la pente de l'aimantation. La température de la transition diminue en augmentant le champ magnétique jusqu'à n'avoir plus aucune transition lorsque le champ appliqué dépasse le champ critique à $T = 0$. L'aimantation obtenue sur la figure 5.14 est donc cohérente avec un diagramme de phases de la forme de celui représenté sur la figure 3.1. La tendance du champ magnétique à détruire l'état antiferromagnétique est également visible sur le panneau du bas de la figure 5.14 présentant le paramètre d'ordre antiferromagnétique. Nous voyons que ce paramètre d'ordre diminue avec le champ magnétique. L'augmentation du champ déplace la transition de phase, c'est-à-dire le point où le paramètre d'ordre devient nul, à des températures $\tau < 1$, jusqu'à obtenir un paramètre d'ordre identiquement nul à toutes températures pour le plus grand des champs calculés. Nous re-

marquons que le champ critique est plus faible pour un réseau de spins 1 que pour un réseau de spins 1/2, ce qui est cohérent puisqu'une valeur du spin plus élevée augmente le nombre de configurations du système et donc son entropie, ce qui favorise la phase désordonnée.

Ces mêmes transitions de phases sont visibles sur la figure 5.15 qui présente la susceptibilité obtenue pour les mêmes simulations. Dans le cas du ferroaimant représenté sur le panneau du haut, nous voyons que la présence d'un champ fait disparaître la divergence de la susceptibilité au point critique. Nous ne voyons donc plus de trace d'une transition de phase en présence d'un champ magnétique. Pour l'antiferroaimant représenté sur le tableau du bas, nous pouvons observer une discontinuité de la susceptibilité ou de sa pente pour toutes les valeurs de champs magnétiques, exceptées les plus élevées. La position de ces discontinuités recule sur l'axe des températures à mesure que le champ appliqué augmente.

5.2.5 Effets du champ magnétique sur le modèle de Heisenberg quantique

La figure 5.16 présente les aimantations et capacités calorifiques calculées avec le modèle de Heisenberg quantique pour plusieurs champs magnétiques externes. Nous remarquons un comportement surprenant en regardant les aimantations en comparant les courbes obtenues pour un champ faible à l'aimantation en champ nul. En effet, nous pouvons voir que l'application d'un champ arbitrairement petit a pour effet d'abaisser l'aimantation du ferroaimant par rapport au résultat obtenu à $h = 0$. Cette diminution de l'aimantation semble être discontinue et la comparaison des courbes $h/T_c = 10^{-10}$ et $h/T_c = 0$ laisse penser que la limite $h \rightarrow 0$ n'est pas égale au cas $h = 0$. Nous aurions alors un comportement singulier du modèle en $h = 0$. L'état $h \rightarrow 0$ semble être similaire à l'état $h = 0$ mais compacté suivant l'axe des températures. Si on considère l'état $h = 0$ comme un artefact du modèle que nous pouvons ignorer, les effets de l'augmentation du champ magnétique à partir de l'état $h \rightarrow 0$ ressemblent à ceux observés sur la figure 5.13 pour le modèle classique. Notons que la présence de ces discontinuités mal comprises en $h = 0$ nous empêche d'évaluer la susceptibilité magnétique du modèle de Heisenberg quantique. Nous avons donc opté pour une autre fonction de réponse en traçant la capacité calorifique pour différentes valeurs de champs magnétiques sur le panneau du bas de la figure 5.16. Nous pouvons ici encore voire disparaître la discontinuité caractéristique de la transition de phase en appliquant un champ magnétique. En revanche, le recul du maximum de la capacité calorifique suivant l'axe des températures entre la courbe $h/T_c = 0$ et la courbe $h/T_c = 0,1$ pourrait n'être qu'une conséquence du comportement singulier de ce modèle à $T = 0$ et le comportement réel serait plutôt de déplacer ce maximum vers des températures toujours plus élevées comme nous pouvons l'observer pour le ferroai-

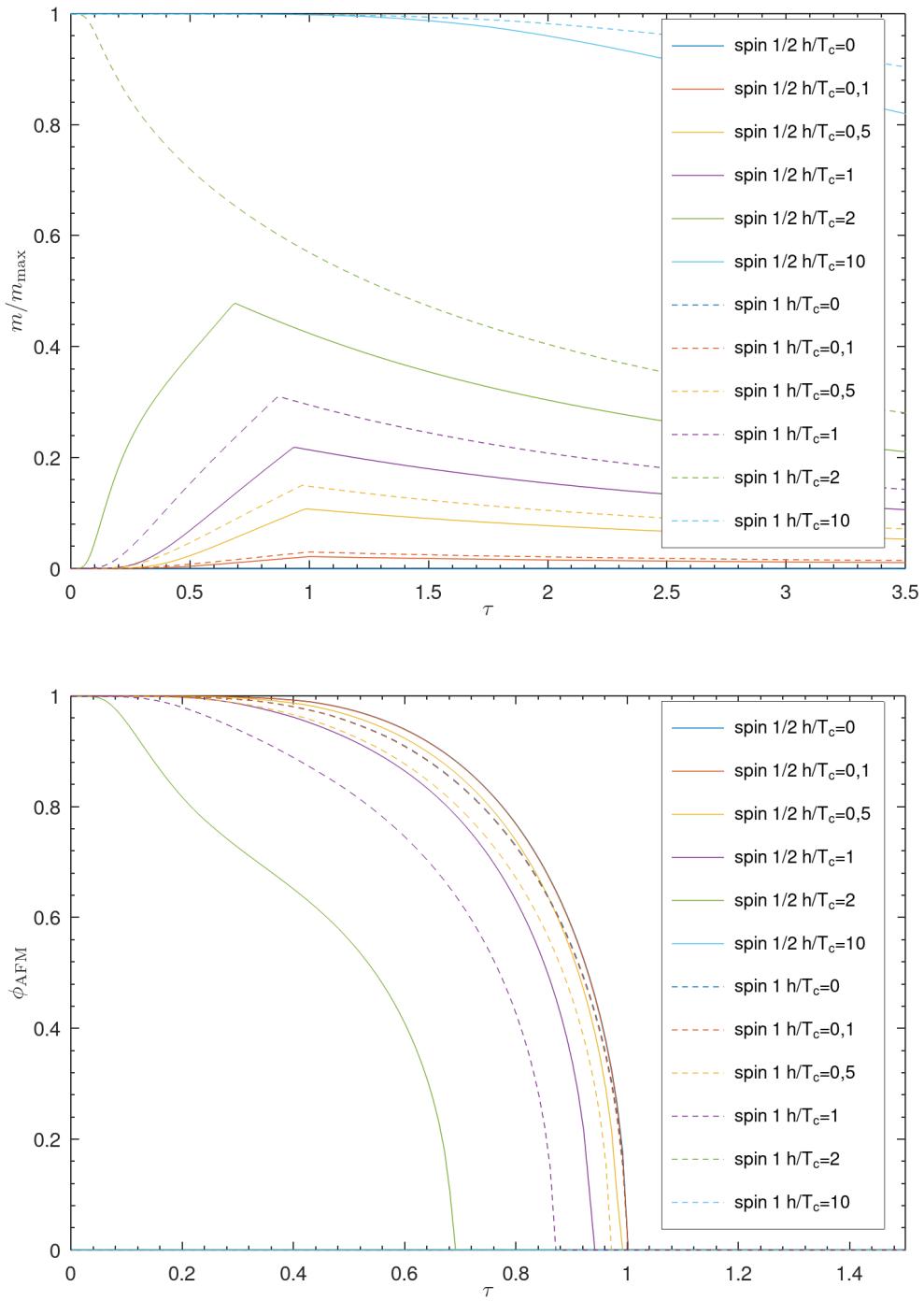


FIGURE 5.14 aimantation normalisée (haut) et paramètre d'ordre (bas) d'un antiferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

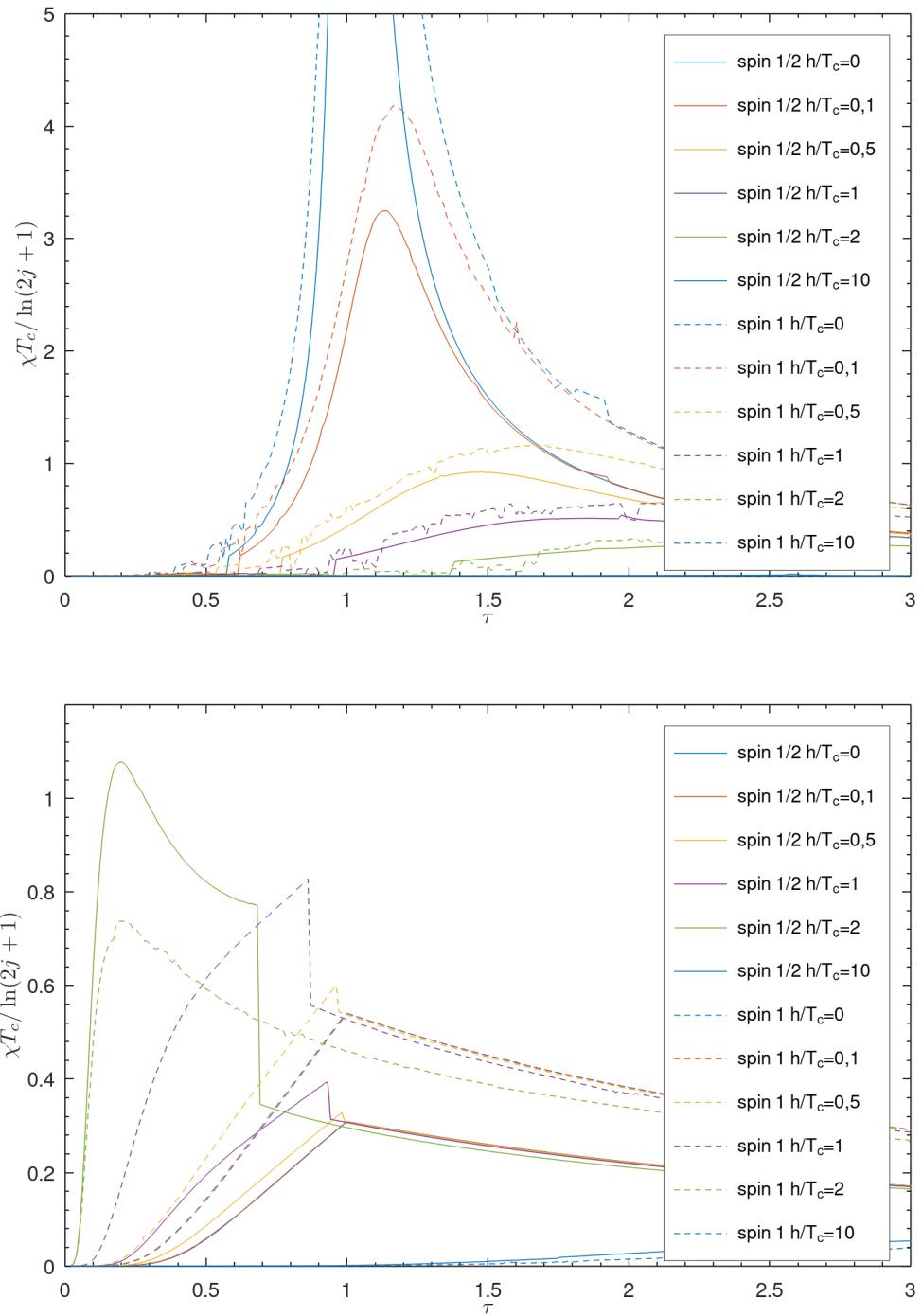


FIGURE 5.15 Susceptibilité magnétique normalisée d'un ferroaimant (haut) et d'un anti-ferroaimant (bas) en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Ising dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

mant de Ising de la figure 5.15. Nous nous limitons ici au cas des ferroaimants puisque nous avons déjà remarqué un comportement particulier des antiferroaimants sur la figure 5.12, mettant en doute notre capacité à simuler correctement un antiferroaimant avec ce modèle.

5.3 Discussion des résultats

5.3.1 Loi des états correspondants et comparaison avec le modèle IHJ

La normalisation appliquée à l'ensemble des fonctions d'états en suivant les formes proposées pour les modèles CALPHAD similaires à IHJ [16] est supposée conduire à une expression unique des fonctions d'états, applicable à tous les matériaux magnétiques. C'est notamment ainsi qu'est présenté et utilisé le modèle IHJ. Une telle équation d'état, commune à tous les matériaux magnétiques lorsque les fonctions d'états sont correctement normalisées par rapport aux grandeurs critiques propres à chaque composé, serait une *loi des états correspondants* [17, 18] pour les systèmes magnétiques. Le fait que tous les systèmes magnétiques ainsi normalisés devraient présenter la même équation d'état va à l'encontre des résultats que nous avons obtenus avec nos méthodes de statistiques de réseaux. Dans ces modèles, toutes les fonctions d'états présentées sur les figures 5.1 à 5.11 montrent que les fonctions normalisées diffèrent pour chaque valeur du moment magnétique par atome. Il y a donc nécessairement une dépendance de ces fonctions d'état au moment magnétique par atome qui n'est pas compensée par les facteurs de normalisation. Toutefois, il nous faudrait savoir si ces différences de comportements sont réellement observées. Si nous regardons la capacité calorifique, qui est la principale grandeur mesurable utilisée par la communauté CALPHAD, l'incertitude associée à l'étape de déconvolution des parties magnétique et non-magnétique rend difficile de conclure sur ce point. En revanche, les mesures d'aimantation présentées sur la figure 5.1 indiquent clairement une différence de comportement entre le gadolinium qui a un moment magnétique par atome $j = 7/2$ plutôt élevé et le fer et le nickel avec des moments magnétiques par atome de l'ordre de $j = 1$ et $j = 1/2$. Notons toutefois que le gadolinium présente essentiellement un magnétisme localisé porté par les électrons des bandes f tandis que le fer et le nickel ont une part de magnétisme itinérant beaucoup plus importante. Nos modèles de statistiques de réseaux étant des modèles de magnétisme localisés, il n'est pas surprenant qu'ils soient particulièrement efficaces pour décrire des éléments tels que le gadolinium dont la capacité calorifique est présentée sur la figure 5.5. De même, nous pouvons être assez certains d'une dépendance explicite des fonctions d'état normalisées vis-à-vis du moment magnétique par atome dans le cas du magnétisme localisé mais cela est moins certain en ce qui concerne des matériaux dont les propriétés magnétiques sont dominées par du magnétisme itinérant. Les points du fer et du nickel sur la figure 5.1 sont en effet assez

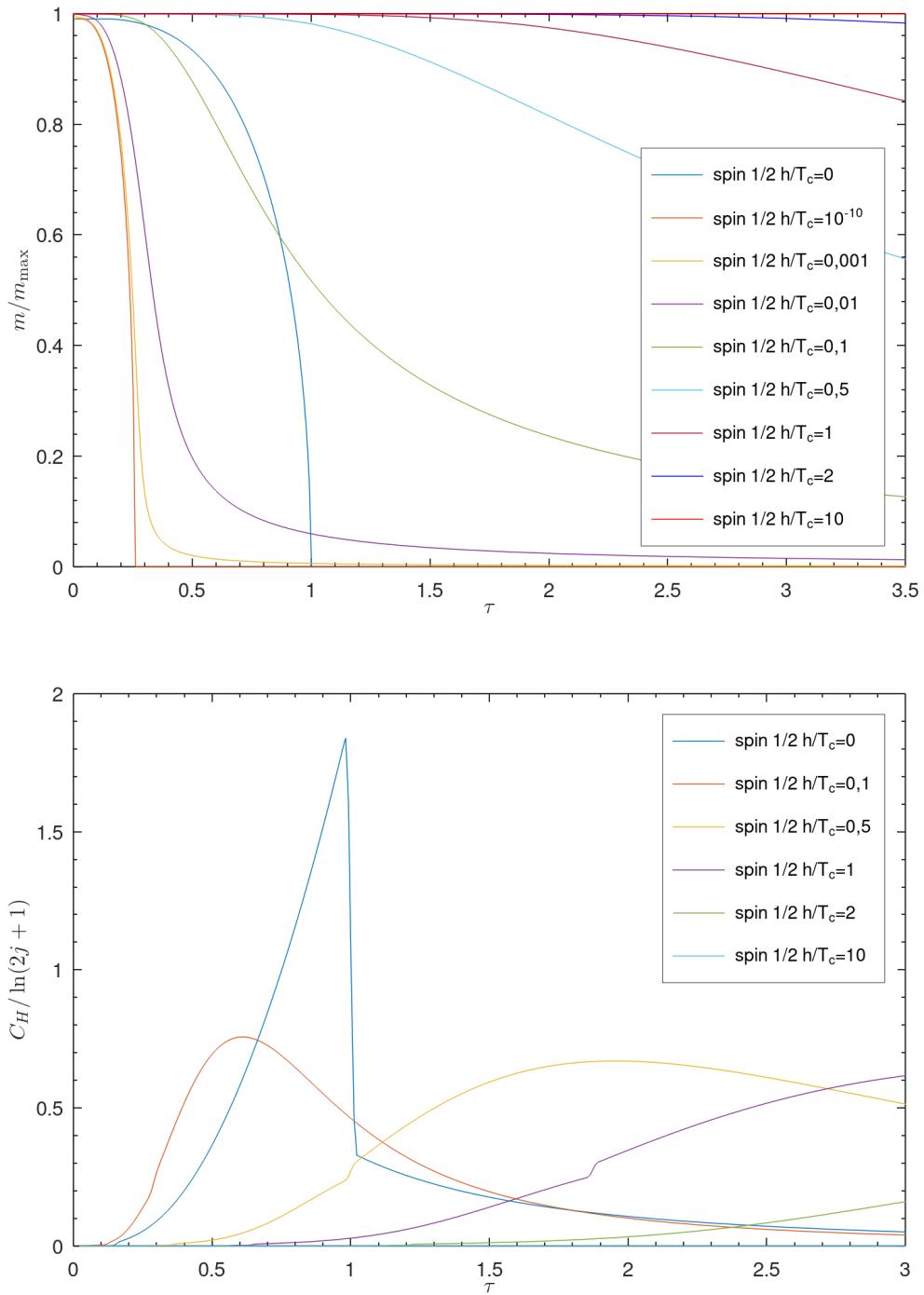


FIGURE 5.16 Aimantation (haut) et capacité calorifique (bas) normalisées d'un ferroaimant en fonction de la température réduite pour plusieurs valeurs de champ magnétique (parallèle à la direction de polarisation des moments magnétiques) avec le modèle de Heisenberg quantique dans l'approximation de Bethe-Guggenheim.

proches, ce qui ne permet pas d'affirmer avec certitude que ces deux métaux sont décrits par des fonctions d'états différentes

Les résultats obtenus pour la capacité calorifique et présentés sur les figures 5.4 et 5.11 indiquent une incapacité de l'approximation de Bethe-Guggenheim et du modèle IHJ à décrire le comportement critique de la transition- λ , ce qui est particulièrement visible avec les points expérimentaux du fer qui donnent une hauteur maximale du pic à près du double de la capacité calorifique maximale obtenue avec les modèles. La méthode de Bethe-Guggenheim est également peu efficace pour décrire précisément le comportement des fonctions d'état au-dessus du point critique, bien que nous puissions constater une légère amélioration avec le modèle quantique. Cependant, bien que l'écart avec les données expérimentales, mieux décrites par le modèle IHJ à ces températures, semble important sur la capacité calorifique, nous constatons avec les figures 5.3 et 5.10 que l'écart obtenu sur l'énergie libre est plutôt faible au-dessus du point critique. Bien que la capacité calorifique soit une fonction d'état mesurable que nous pouvons comparer avec des données expérimentales⁵, c'est l'énergie libre qui nous permet de prédire les phases stables à l'équilibre et qui est donc à la base des calculs CALPHAD. Nous pourrions donc nous satisfaire d'un modèle un peu mauvais pour décrire la capacité calorifique, c'est-à-dire la dérivée seconde de l'énergie libre par rapport à la température, si ce modèle donne une estimation plutôt correcte de l'énergie libre. Ici, l'écart entre l'énergie libre des modèles utilisés et celle du modèle IHJ est toujours inférieur à 0,1 au-dessus de la température critique, sauf pour le modèle quantique avec $j = 1/2$ où l'écart est plus important. Rappelons que l'approximation de Bethe-Guggenheim est déjà utilisée dans la communauté CALPHAD pour modéliser l'énergie libre des alliages et autres solutions, et ce avec les mêmes limitations que celles que nous trouvons pour les systèmes magnétiques.

5.3.2 Observations de la symétrie brisée dans la matrice des fractions de paires de plus proches voisins

Un résultat intéressant de l'approximation de Bethe-Guggenheim telle que nous l'avons utilisé dans ce travail est que la symétrie spontanément brisée par la transition de phase étudiée est visible dans la matrice des fractions de paires du modèle classique. Considérons une telle matrice, de taille $(2j_A + 1) \times (2j_B + 1)$ dont les éléments sont les fractions de paires de premiers voisins $y_{\alpha\beta}$ où α représente l'état du site A de la paire et β est l'état du site B . La matrice des fractions de paires est donc une matrice carrée dans le cas des

5. En gardant en tête les limites de la déconvolution entre les contributions magnétique et non-magnétique.

ferroaimants et antiferroaimants où $j_A = j_B$. Notons $\bar{\alpha}$ et $\bar{\beta}$ les états tels que $m_{\bar{\alpha}} = -m_\alpha$ et $m_{\bar{\beta}} = -m_\beta$. Dans la phase paramagnétique, les états de paires $\alpha\beta$ et $\bar{\alpha}\bar{\beta}$ sont équiprobables, soit $y_{\alpha\beta} = y_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}$. Cette condition a pour conséquence que la matrice des fractions de paires dans la phase paramagnétique est symétrique par rapport à ses deux diagonales. Dans la phase ferromagnétique, les états de paires dont l'aimantation nette pointe dans une direction deviennent plus probables que les états de paires dont l'aimantation est orientée dans la direction opposée. Cela a pour conséquence de briser la symétrie par rapport à l'antidiagonale et la matrice n'est à présent symétrique que par rapport à la diagonale. Dans le cas d'un antiferroaimant, les paires ayant une certaine aimantation alternée sont favorisées par rapport aux paires dont l'aimantation alternée est opposée, ce qui a pour effet de briser la symétrie par rapport à la diagonale tandis que la symétrie par rapport à l'antidiagonale est conservée. Ainsi, nous pouvons déduire la phase du système simplement en regardant les symétries de la matrice des fractions de paires. Tandis que les fractions de paires évoluent de façon continue avec la température, il y a une température singulière appelée point critique où la nature du système change radicalement gagnant ou en perdant une symétrie. Une telle représentation signifie également qu'il existe une relation de symétrie entre la matrice des fractions de paires d'un ferroaimant et celle de l'antiferroaimant obtenu en inversant le signe de la constante de couplage J , toutes choses égales par ailleurs, c'est-à-dire une certaine permutation des fractions de paires permettant d'obtenir la matrice du ferroaimant à partir de celle de l'antiferroaimant. Une telle permutation substituée dans l'énergie libre n'affecte pas le calcul de l'entropie qui reste la somme des $y_{\alpha\beta} \ln y_{\alpha\beta}$ mais change le signe de l'énergie (en l'absence de champ magnétique). Ainsi en appliquant la transformation $J \rightarrow -J$, nous retrouvons exactement la même énergie libre pour l'antiferroaimant et le ferroaimant. Ceci explique que les deux se comportent de manière identique en champ nul avec le modèle classique.

5.3.3 Effets quantiques et ordre à courte distance

Comme nous l'avons remarqué en présentant les résultats du modèle quantique, ce modèle prédit une variation plus importante des fonctions d'état au-dessus du point critique. Un tel comportement est habituellement attribué aux effets de l'ordre à courte distance dans le réseau. Notre modèle quantique nous apprend cependant que d'autres phénomènes peuvent produire cette caractéristique. Commençons par considérer un matériau magnétique modélisé par un réseau dans lequel nous ne prenons pas en compte l'ordre à courte distance, comme cela est le cas dans l'approximation de Bragg-Williams. L'état du réseau, et notamment son énergie, est entièrement déterminé par les fractions de sites qui décrivent la population des différents états de sites. Lorsque le système admet une transition ordre-désordre, tous les

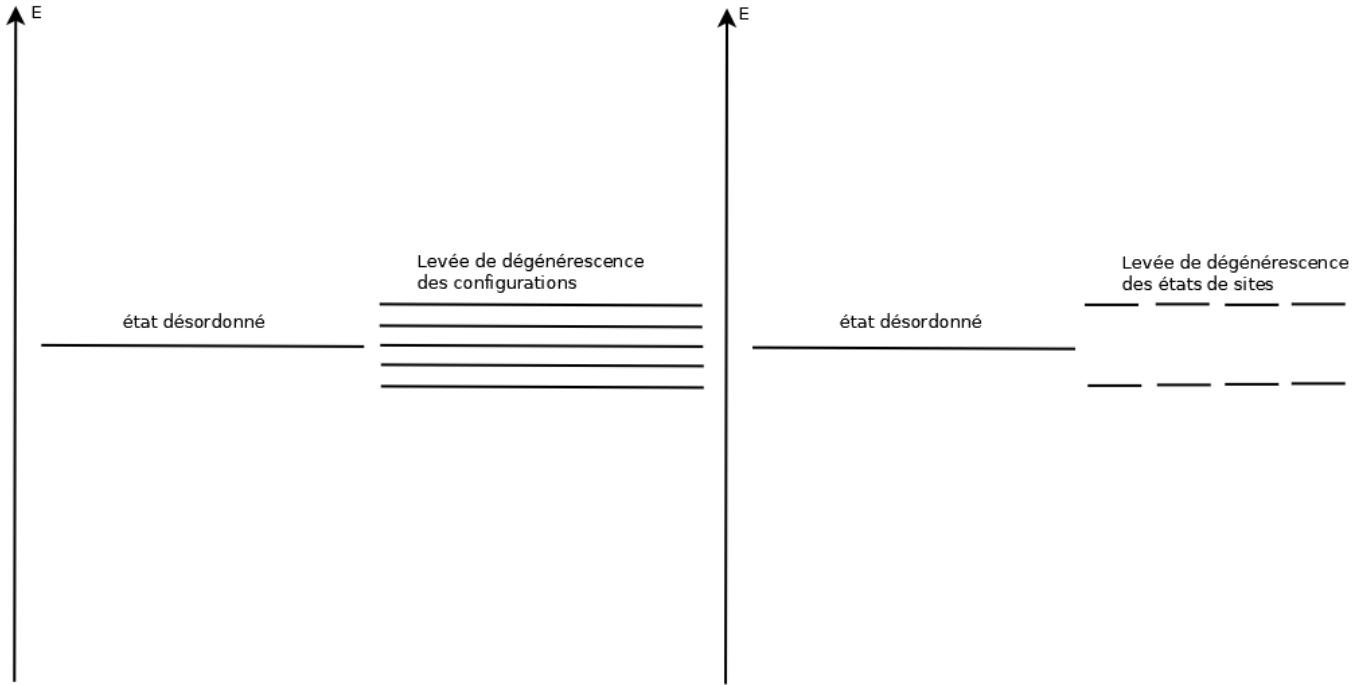


FIGURE 5.17 Illustration de deux différentes manières de lever la dégénérescence de la phase désordonnée : (gauche) en distinguant par leur énergie les différentes configurations du réseau ou (droite) en attribuant plusieurs niveaux d'énergie aux sites du réseau pour un même état.

états de sites dans la phase désordonnée sont équiprobables, ce qui impose la même valeur des fractions de sites pour toutes les températures au-dessus du point critique. Dès lors, l'état du système et les fonctions qui le représentent ne varient plus une fois le point critique atteint. En passant à l'approximation de Bethe-Guggenheim, nous prenons en compte les états des paires de premiers voisins dans le calcul des fonctions d'état et nous augmentons le niveau de détail avec lequel nous décrivons les configurations du réseau. En augmentant ce niveau de détail, nous distinguons à présent des configurations dont nous considérons qu'elles avaient la même énergie, c'est-à-dire qu'elles étaient dégénérées dans l'approximation de Bragg-Williams. En levant cette dégénérescence, nous permettons au système de peupler progressivement ces états à mesure que la température augmente⁶, ce qui entraîne une variation résiduelle des fonctions d'états dans la phase désordonnée. Une description plus fine de l'ordre à courte distance permet donc de modéliser ces comportements, mais il ne faudrait pas en déduire que toute la variation des fonctions d'état au-delà de la température critique n'est due qu'à l'ordre à courte distance. En effet, n'importe quel phénomène entraînant une levée de dégénérescence dans la phase ordonnée produira de tels effets. Le modèle quantique que nous avons proposé

6. Les états de plus basse énergie seront peuplés en premiers pour des températures faibles et la distribution des états tend à s'uniformiser dans la limite des températures infinies

en est un exemple puisqu'il rend plusieurs niveaux d'énergie accessibles pour un même état de paires. Par exemple pour un ferroaimant de spins 1/2, une paire pourra être antiparallèle soit en occupant l'état triplet $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$, soit en occupant l'état singulet $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ avec une énergie plus élevée. C'est cette levée de dégénérescence qui explique la variation plus importante des fonctions d'état au-delà du point critique dans le modèle quantique alors que le niveau de description de l'ordre à courte distance y est le même que dans le modèle classique. Cette discussion nous apprend également que l'ordre à courte distance, souvent difficile à modéliser, pourrait être représenté de manière effective par des modèles plus simples levant la dégénérescence de la phase désordonnée, comme un modèle Schottky à deux états. Ces deux manières de lever la dégénérescence de l'état désordonné sont schématisées sur la figure 5.17.

5.3.4 Antiferroaimants quantiques et approximation quasi-chimique

Nous avons vu sur la figure 5.12 que le modèle de Heisenberg quantique résolu avec l'approximation de Bethe-Guggenheim ne permet pas de voir la transition de phase entre l'état antiferromagnétique et l'état paramagnétique. Cela pourrait être expliqué par la nature particulière de l'état fondamental d'un antiferroaimant quantique. Par simplicité, considérons le cas d'un antiferroaimant de spins 1/2. L'état fondamental d'une paire de spins 1/2 avec un couplage antiferromagnétique est l'état singulet $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$. Ainsi, nous imaginons l'état fondamental d'un antiferroaimant quantique comme l'état dans lequel toutes les paires de plus proches voisins sont dans l'état singulet. L'état fondamental de l'antiferroaimant quantique diffère donc de l'ordre de Néel obtenu pour l'antiferroaimant classique puisque les paires de plus proches voisins ne sont pas simplement dans un état antiparallèle mais dans une superposition des deux états antiparallèles $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$. L'état ordonné de l'antiferroaimant quantique n'est donc pas caractérisé par une aimantation alternée maximale mais par une corrélation entre les états des différents sites du réseau. Si nous mesurons un site du sous-réseau A dans l'état $|\uparrow\rangle$, alors toutes les paires de plus proches voisins partageant ce site A voient leur fonction d'onde effondrée dans l'état $|\uparrow\downarrow\rangle$, ce qui effondre tous les sites B voisins dans l'état $|\downarrow\rangle$. En appliquant le même raisonnement à la deuxième couche de sites A , on en déduit que ces sites doivent également être effondrés dans l'état $|\uparrow\rangle$. Cette situation est représentée sur la figure 5.18 pour un arbre de Cayley de coordinance $c = 3$. En poussant le raisonnement à l'ensemble du cristal, on obtient que tous les sites A sont effondrés dans l'état $|\uparrow\rangle$ et tous les sites B sont effondrés dans l'état $|\downarrow\rangle$. Si le site A sur lequel nous avons effectué la mesure est effondré dans l'état $|\downarrow\rangle$, nous obtenons une situation similaire avec tous les spins inversés. Ainsi, l'état désordonné d'un tel antiferroaimant est caractérisé par le fait que la mesure d'un seul spin du réseau effondre la fonction d'onde de tous les spins du réseau dans

un état où les spins voisins sont antiparallèles. L'approximation de Bethe-Guggenheim décrit le réseau sous la forme de paires indépendantes uniquement caractérisées par leur énergie et toutes dans l'état singulet dans l'état fondamental du système. La corrélation due à l'intrication des paires de plus proches voisins n'est pas prise en compte dans cette approximation. Nous sommes donc dans l'incapacité de décrire l'existence d'une phase ordonnée pour un antiferroaimant quantique avec ce modèle.

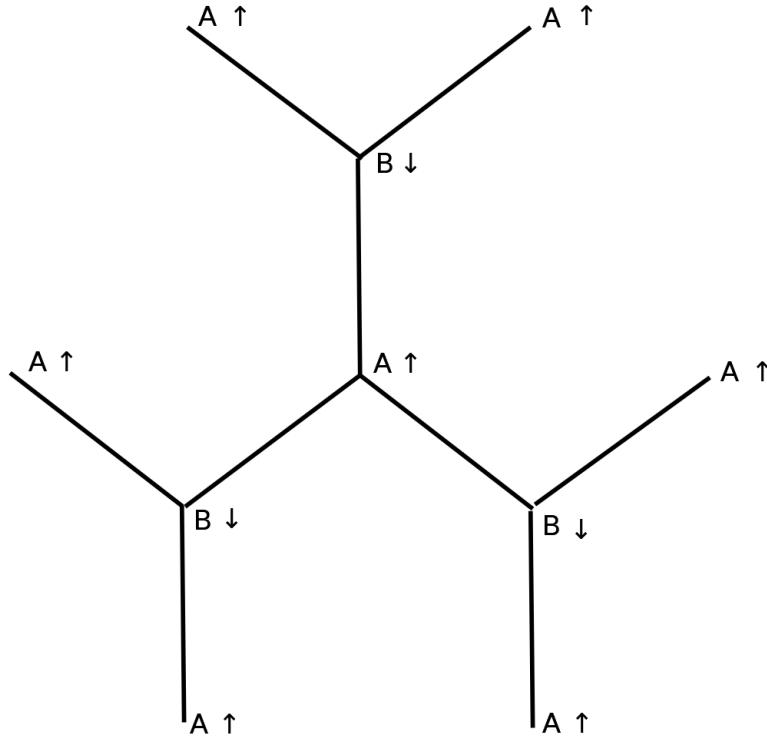


FIGURE 5.18 Etat des sites d'un antiferroaimant quantique sur un arbre de Cayley de coordination $c = 3$ lorsque le site central est mesuré dans l'état $|\uparrow\rangle$. Le schéma se limite aux deux premières couches de plus proches voisins.

5.3.5 Comportement singulier du modèle de ferroaimant quantique en champ nul

Dans la section 5.2.5, nous avons remarqué une discontinuité des fonctions d'état d'un ferroaimant décrit par le modèle de Heisenberg quantique en $h = 0$. Pour tenter d'apporter un peu de lumière sur ce phénomène, considérons les valeurs propres de l'Hamiltonien de Heisenberg quantique pour une paire de spins $1/2$. Ces valeurs propres sont représentées sur la figure 5.19. Nous pouvons y voir que le champ magnétique lève la dégénérescence des états triplets. Pour un ferroaimant, un de ces états triplet est l'état fondamental du système. Dans

l'approximation de Bethe-Guggenheim, l'état fondamental est l'état qui minimise l'énergie libre dans la limite $T \rightarrow 0$. Pour ces basses températures, le terme énergétique domine dans l'énergie libre et l'état fondamental sera donc l'état qui minimise l'énergie interne du système. Cependant, le ferroaimant quantique en champ nul a un état fondamental des paires dégénéré. La minimisation de l'énergie interne ne permet donc pas d'obtenir toutes les paires dans le même état. C'est alors le terme entropique résiduel qui va déterminer les fractions de paires à l'équilibre. Intuitivement, l'état qui maximise l'entropie devrait être une distribution équiprobable des paires de premiers voisins parmi les états triplets, ce qui donnerait un état d'équilibre sans aimantation nette. Ce n'est toutefois pas ce que nous avons observé dans les résultats obtenus. Pour expliquer cet écart, rappelons-nous que l'entropie de Bethe-Guggenheim n'est pas exacte et n'est qu'une approximation du dénombrement des configurations du réseau. Dans la limite des basses températures, le paramètre d'ordre à courte distance décrit par l'équation (2.74) tend vers 1. En substituant cette valeur dans l'équation (2.69), l'entropie de Bethe-Guggenheim S_{BG} devient

$$S_{\text{BG}} = \left(1 - \frac{c}{2}\right) S_{\text{BW}}, \quad (5.6)$$

où S_{BW} est l'entropie de l'approximation de Bragg-Williams. Ainsi, l'équation (5.6) nous apprend que pour une coordinance $c \geq 2$, l'entropie de l'approximation de Bethe-Guggenheim change de signe dans la limite des basses températures. Les configurations qui maximisent cette entropie ne sont alors plus les configurations les plus mélangées, mais au contraire les configurations ordonnées où la majorité des sites du réseau sont dans un même état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$. La figure 5.20 montre l'évolution de l'entropie de l'approximation de Bethe-Guggenheim lorsque nous abaissons la température. Nous pouvons voir qu'il existe une température en dessous de laquelle l'entropie présente deux maxima, ce qui entraîne une brisure de symétrie spontanée. Cette mauvaise description de l'entropie à basse température n'est pas un problème dans le modèle classique puisque passer dans une configuration plus mélangée nécessite d'augmenter l'énergie interne du système. C'est donc la minimisation de l'énergie interne qui impose la condition la plus forte sur l'état d'équilibre du système et le terme entropique est négligeable dans la limite des basses températures où il devient faux. En revanche, la brisure de symétrie observée dans le modèle quantique serait une conséquence de cette mauvaise approximation de l'entropie dans la limite des basses températures. Il est alors surprenant que ce modèle donne de si bons résultats pour décrire les fonctions d'état telles que l'aimantation présentée sur la figure 5.8. La présence d'un champ magnétique externe vient lever la dégénérescence des états triplets et ajoute un terme énergétique qui brise explicitement la symétrie dans l'énergie libre. Le système est donc à nouveau décrit par une compétition du terme éner-

gétique et du terme entropique, ce qui change radicalement son comportement par rapport au cas d'un champ nul où la transition de phase n'est due qu'aux erreurs d'approximation de l'entropie.

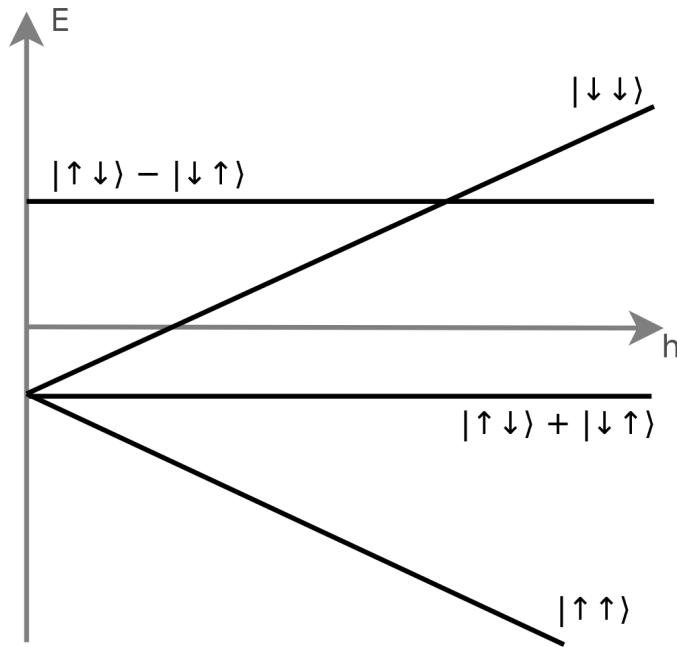


FIGURE 5.19 Valeurs propre de l'Hamiltonien de Heisenberg pour une paire de spins 1/2 en fonction du champ magnétique avec un couplage ferromagnétique.

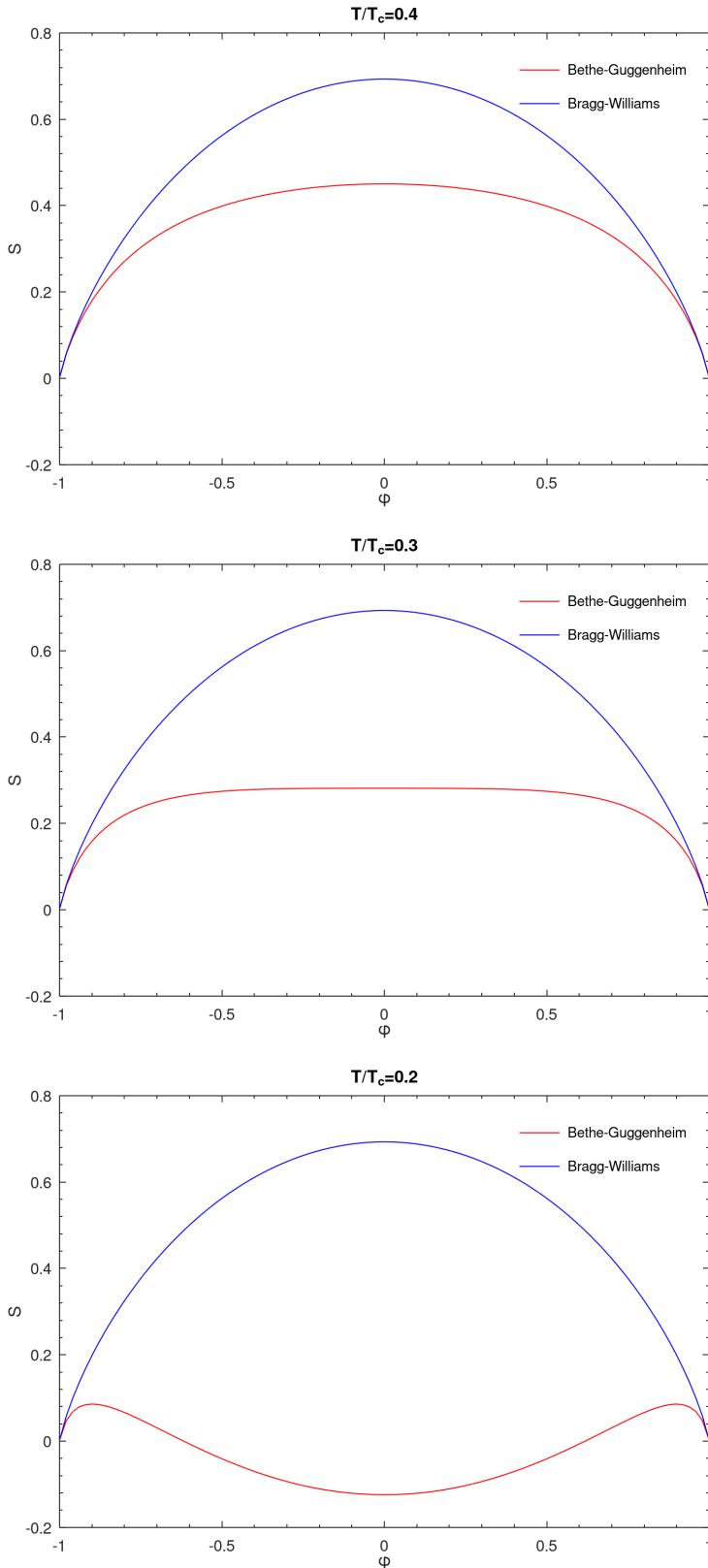


FIGURE 5.20 Entropies des approximations de Bethe-Guggenheim et de Bragg-Williams en fonction du paramètre d'ordre.

CHAPITRE 6 INTERPOLATION DE LA TEMPÉRATURE DE CURIE D'UN ALLIAGE EN FONCTION DE LA COMPOSITION AVEC LA THÉORIE DES CHAMPS MOYENS

Les deux approches développées dans les chapitres précédents s'appuient sur une connaissance empirique de la température critique de la transition- λ magnétique. Dans le cas des alliages, cette température varie avec la composition du système. Une application de ces modèles aux alliages qui ne soit pas soumise à une connaissance empirique de cette dépendance nécessite donc de trouver une méthode théorique pour la déterminer à partir de certaines propriétés bien connues et accessibles expérimentalement comme les propriétés des éléments purs qui composent l'alliage. C'est ce que nous proposons dans ce chapitre en partant de la théorie des champs moyens la plus simple pour obtenir une expression analytique du rapport T_c/cJ dont nous discuterons de possibles interpolations.

6.1 Théorie des champs moyens du modèle de Ising à $2j+1$ états : analogie avec les isothermes d'adsorption

6.1.1 Isothermes d'adsorption : formalisme des polynômes de liaisons

Commençons par considérer le cas d'un site \mathfrak{P} pouvant accueillir jusqu'à N^* ligands \mathfrak{L} . Cette situation peut être étudiée dans l'ensemble grand-canonical où nous définissons le site \mathfrak{P} comme le système, ce dernier pouvant échanger des particules et de la chaleur avec son environnement. Le potentiel thermodynamique est alors¹

$$d\Omega = d(F - \mu N) = -SdT - Nd\mu. \quad (6.1)$$

La fonction de partition associée à ce potentiel thermodynamique est

$$Z = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}, \quad (6.2)$$

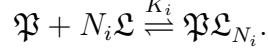
où ϵ_i représente l'énergie du micro-état i avec $N_i \in \{0, \dots, N^*\}$ ligands liés au site \mathfrak{P} . En chimie, il est habituel d'exprimer le potentiel chimique en fonction de l'*activité* \mathcal{X} telle que $\mu = \mu^o + T \ln \mathcal{X}$, où μ^o est le potentiel chimique d'un état de référence appelé *potentiel chimique standard*. La fonction de partition (6.2) est alors réécrite sous la forme d'un polynôme de

1. Nous ne considérons pas d'effets liés à la déformation du système ici, soit $dP = dV = 0$

l'activité de l'environnement appelé *polynôme de liaison* [13, 55],

$$Z = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu^o N_i)} \mathcal{X}^{N_i} = \sum_i K_i \mathcal{X}^{N_i}, \quad (6.3)$$

où les coefficients K_i sont les constantes d'équilibre chimique associées à la réaction de liaison de N_i ligands avec le site \mathfrak{P} ,



L'isotherme d'adsorption est alors donnée par le nombre moyen de ligands liés au site \mathfrak{P} ,

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T = \frac{d \ln Z}{d \ln \mathcal{X}} = \frac{\mathcal{X}}{Z} \frac{dZ}{d\mathcal{X}} = \frac{\sum_i N_i K_i \mathcal{X}^{N_i}}{\sum_i K_i \mathcal{X}^{N_i}}. \quad (6.4)$$

6.1.2 Utilisation du formalisme des polynômes de liaison pour déterminer la relation d'auto-cohérence d'un système magnétique dans la théorie des champs moyens

Revenons à présent au cas des systèmes magnétiques. Considérons un réseau de moments magnétiques et prenons un des sites du réseau comme système. Le moment magnétique de ce site peut occuper n'importe lequel des états $m_i \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$. Traitons un tel système dans l'ensemble isotherme-isochamp dont le potentiel thermodynamique est

$$d\tilde{F} = d(F - mh) = -SdT - mdh, \quad (6.5)$$

et dont la fonction de partition est

$$Z = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - m_i h)}. \quad (6.6)$$

Remarquons l'analogie avec les équations (6.1) et (6.2) en substituant le nombre de ligands N par l'aimantation m et le potentiel chimique μ par le champ magnétique externe h . Ainsi, nous pouvons appliquer la même procédure que celle présentée ci-dessus pour les problèmes d'adsorption. Définissons une pseudo-activité $\xi = e^{\beta h}$ rendant compte de l'effet du champ magnétique externe (nous avons considéré un champ de référence $h^o = 0$). La fonction de partition prend alors la forme d'un polynôme de liaison

$$Z = \sum_i K_i \xi^{m_i}, \quad (6.7)$$

où la constante $K_i = e^{-\beta\epsilon_i}$ décrit l'interaction entre le moment magnétique m_i du site considéré et les moments magnétiques de l'ensemble du réseau. Dans la théorie des champs moyens, nous considérons uniquement des interactions de premiers voisins et nous supposons que les moments magnétiques des sites voisins ont tous la même valeur moyenne égale à l'aimantation du système. Ainsi,

$$\epsilon_i = -cJmm_i, \quad (6.8)$$

et,

$$K_i = e^{-\beta\epsilon_i} = e^{\beta cJmm_i} = \xi_m^{m_i}, \quad (6.9)$$

où $\xi_m = e^{\beta cJm}$ représente une pseudo-activité associée au champ moyen cJm . La fonction de partition est donc finalement

$$Z = \sum_i (\xi_m \xi)^{m_i} = \sum_i \xi_{\text{eff}}^{m_i}, \quad (6.10)$$

où $\xi_{\text{eff}} = \xi_m \xi = e^{\beta(cJm+h)}$ est une pseudo-activité associée au champ effectif $h_{\text{eff}} = cJm + h$ résultant du champ magnétique externe et du champ moyen généré par les autres moments magnétiques du réseau sur le site considéré. La relation d'auto-cohérence est alors obtenue d'une manière similaire à l'isotherme d'adsorption (6.4),

$$m = -\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial h}\right)_T = \frac{d \ln Z}{d \ln \xi} = \frac{\sum_i m_i \xi_{\text{eff}}^{m_i}}{\sum_i \xi_{\text{eff}}^{m_i}} = \Psi_j(h_{\text{eff}}). \quad (6.11)$$

Nous avons ainsi obtenu l'équation d'état d'un ferroaimant de moment magnétique par atome j dans la théorie des champs moyens.

Moment magnétique par atome $j = 1/2$: Les états possibles pour le site sont

$$-\frac{1}{2} \rightleftharpoons \frac{1}{2}.$$

La fonction de partition est alors

$$Z = \xi_{\text{eff}}^{-1/2} + \xi_{\text{eff}}^{1/2},$$

et la relation d'auto-cohérence est

$$m = \frac{\frac{1}{2}\xi_{\text{eff}}^{1/2} - \frac{1}{2}\xi_{\text{eff}}^{-1/2}}{\xi_{\text{eff}}^{1/2} + \xi_{\text{eff}}^{-1/2}} = \frac{1}{2} \frac{\xi_{\text{eff}}^{1/2} - \xi_{\text{eff}}^{-1/2}}{\xi_{\text{eff}}^{1/2} + \xi_{\text{eff}}^{-1/2}} = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta(cJm + h)}{2} = \Psi_{1/2}(cJm + h).$$

Nous retrouvons ainsi le résultat de l'équation (2.43).

Moment magnétique par atome $j = 1$: Les états possibles pour le site sont

$$-1 \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons 1.$$

La fonction de partition est

$$Z = \xi_{\text{eff}}^{-1} + 1 + \xi_{\text{eff}},$$

et on obtient la relation d'auto-cohérence

$$m = \frac{2 \sinh \beta(cJm + h)}{1 + 2 \cosh \beta(cJm + h)} = \Psi_1(cJm + h).$$

Moment magnétique par atome $j = 3/2$: Les états possibles pour le site sont

$$-\frac{3}{2} \rightleftharpoons -\frac{1}{2} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \rightleftharpoons \frac{3}{2}.$$

La fonction de partition est

$$Z = \xi_{\text{eff}}^{-3/2} + \xi_{\text{eff}}^{-1/2} + \xi_{\text{eff}}^{1/2} + \xi_{\text{eff}}^{3/2},$$

et on obtient la relation d'auto-cohérence

$$m = \frac{1 \sinh \frac{\beta}{2}(cJm + h) + 3 \sinh \frac{3\beta}{2}(cJm + h)}{2 \cosh \frac{\beta}{2}(cJm + h) + \cosh \frac{3\beta}{2}(cJm + h)} = \Psi_{3/2}(cJm + h).$$

Dans le cas d'un antiferroaimant, nous avons vu que le réseau peut être représenté comme deux sous-réseaux ferromagnétiques A et B opposés et imbriqués l'un dans l'autre. Chacun de ces ferroaimants A et B a une aimantation qui satisfait une relation d'auto-cohérence similaire à (6.11) dans la théorie des champs moyens. Considérons que le sous-réseau A a une aimantation alignée avec le champ. Dans ce cas la relation d'auto-cohérence du sous-réseau A est identique à (6.11). Le sous-réseau B est quant à lui opposé au champ magnétique externe et voit donc un champ effectif² $h_{\text{eff}} = cJm^* - h$, où nous utilisons l'aimantation alternée $m^* = (m_A - m_B)/2$. La pseudo-activité du champ effectif est donc dans ce cas $\zeta_{\text{eff}}^* = \xi_m \xi^{-1}$.

2. Attention, nous considérons ici $J = |J|$, le signe du couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique étant absorbé dans le choix de l'aimantation m ou de l'aimantation alternée m^* dans le champ moyen.

La relation d'auto-cohérence du sous-réseau B est alors

$$m_B = \frac{d \ln Z_B}{d \ln \xi} = -\frac{\sum_i m_i \xi_{\text{eff}}^{* m_i}}{\sum_i \xi_{\text{eff}}^{* m_i}} = -\Psi_j(cJm^* - h). \quad (6.12)$$

On obtient finalement la relation d'auto-cohérence du paramètre d'ordre antiferromagnétique,

$$j\phi_{AFM} = m^* = \frac{m_A - m_B}{2} = \frac{1}{2} [\Psi_j(cJm^* + h) + \Psi_j(cJm^* - h)]. \quad (6.13)$$

6.1.3 Energie libre et température de Curie d'un ferroaimant dans la théorie des champs moyens

Nous allons à présent utiliser cette formulation de la théorie des champs moyens pour obtenir la relation entre la constante de couplage J et la température de Curie d'un ferroaimant pour n'importe quel moment magnétique par site j . Pour cela, commençons par établir l'expression de l'énergie libre. Cette dernière est donnée par le logarithme de la fonction de partition (6.10) auquel nous ajoutons l'*offset* $cJm^2/2$ présent dans l'équation (2.42) et négligé dans le développement précédent puisqu'il n'a aucun impact sur la relation d'auto-cohérence obtenue avec la méthode des polynômes de liaison³. Nous avons donc,

$$\tilde{F} = -T \ln Z + \frac{c}{2} J m^2. \quad (6.14)$$

Dans un ferroaimant, la température de Curie est la température à laquelle la courbure de l'énergie libre en fonction de l'aimantation passe de concave à convexe au point $m = 0$ en champ nul⁴. Ainsi, la température de Curie satisfait l'équation

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial m^2} \right)_{m=0, h=0, T=T_c} = 0. \quad (6.15)$$

La première dérivée de l'énergie libre par rapport à l'aimantation est

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial m} \right)_{T, h} = -cJ \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \xi_m} + cJm = -cJ\Psi_j(h_{\text{eff}}) + cJm = -cJ \frac{\sum_i m_i (\xi_m \xi)^{m_i}}{\sum_i (\xi_m \xi)^{m_i}} + cJm. \quad (6.16)$$

3. Les termes de la fonction de partition pour une valeur donnée des variables de l'ensemble thermodynamique choisi peuvent toujours être exprimés par rapport à une référence arbitraire dans l'échelle des énergies.

4. Voir l'énergie libre de la transition continue représentée sur la figure 2.2.

Remarquons que poser ce résultat égal à zéro revient à la relation d'auto-cohérence de la théorie des champs moyens. Cela signifie que l'aimantation à l'équilibre est bien celle qui minimise l'énergie libre (6.14). La seconde dérivée de l'énergie libre par rapport à l'aimantation est

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial m^2} \right)_{T,h} &= -\beta c^2 J^2 \frac{\partial}{\partial \ln \xi_m} \left(\frac{\sum_i m_i (\xi_m \xi)^{m_i}}{\sum_i (\xi_m \xi)^{m_i}} \right) + cJ = -\beta c^2 J^2 \xi_m \frac{\partial}{\partial \xi_m} \left(\frac{\sum_i m_i (\xi_m \xi)^{m_i}}{\sum_i (\xi_m \xi)^{m_i}} \right) + cJ \\ &= -\beta c^2 J^2 \frac{\left(\sum_i m_i^2 \xi_{\text{eff}}^{m_i} \right) \left(\sum_i \xi_{\text{eff}}^{m_i} \right) - \left(\sum_i m_i \xi_{\text{eff}}^{m_i} \right)^2}{\left(\sum_i \xi_{\text{eff}}^{m_i} \right)^2} + cJ. \end{aligned} \quad (6.17)$$

En champ magnétique nul et pour une aimantation nulle, le champ effectif est nul également et $\xi_{\text{eff}} = 1$. Dans ce cas, $\sum_i \xi_{\text{eff}}^{m_i} = 2j + 1$, $\sum_i m_i \xi_{\text{eff}}^{m_i} = 0$ et $\sum_i m_i^2 \xi_{\text{eff}}^{m_i} = \sum_i m_i^2$. L'équation (6.15) devient alors

$$\frac{T_c}{cJ} = \frac{1}{2j + 1} \sum_i m_i^2. \quad (6.18)$$

L'équation (6.18) est une généralisation de l'équation (2.63) pour le model de Ising à $2j + 1$ états. Notons que le même développement pourrait en principe être réalisé avec l'approximation de Bethe. Cependant, cela complique grandement le calcul de la fonction de partition (6.6) qui contiendrait à présent $(2j + 1)^{c+1}$ termes au lieu de $2j + 1$ et le calcul de l'énergie de chacun des micro-états qui devrait prendre en compte le détail des interactions entre les moments magnétiques du *cluster*. La complexité ainsi ajoutée ferait perdre de vue l'intérêt de cette méthode qui réside principalement dans sa simplicité et la possibilité d'en déduire les principaux résultats analytiquement. Un calcul plus raffiné des fonctions d'état serait donc plutôt à réaliser avec le formalisme des statistiques de réseaux présenté aux chapitres 4 et 5.

6.2 Méthode d'interpolation pour décrire un ferroaimant avec un moment magnétique moyen par atome $2\bar{j}$ non entier

Lorsque nous sommes confrontés à un métal réel dont le moment magnétique moyen par atome \bar{j} n'est pas entier ou demi-entier, L'approximation la plus simple est d'interpoler entre les fonctions d'états de deux valeurs j_1 et j_2 entières et demi-entières tel que suggéré dans la section 4.3. Une interprétation naïve serait de voir le réseau réel comme un mélange aléatoire effectif de j_1 et j_2 . Attention, rien ne nous permet de penser qu'il s'agit là d'une représentation physique réaliste du système et la prudence nous impose de ne pas prendre cette image pour

autre chose qu'une technique d'interpolation⁵. Néanmoins, en posant un paramètre x comme la fraction de moments magnétiques j_1 dans le réseau, nous pouvons exprimer l'aimantation moyenne par atome comme

$$\bar{j} = xj_1 + (1 - x)j_2. \quad (6.19)$$

Nous pouvons alors construire une énergie libre interpolée,

$$\tilde{F} = -xT \ln Z_1 - (1 - x)T \ln Z_2 + \frac{c}{2}Jm^2, \quad (6.20)$$

et la relation d'auto-cohérence de l'aimantation du réseau est

$$m = x\Psi_{j_1}(h_{\text{eff}}) + (1 - x)\Psi_{j_2}(h_{\text{eff}}). \quad (6.21)$$

La relation entre la température de Curie et la constante de couplage J est alors

$$\frac{T_c}{cJ} = x \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_1 + (1 - x) \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_2 = \frac{x}{2j_1 + 1} \sum_i m_i^{(1)2} + \frac{1 - x}{2j_2 + 1} \sum_i m_i^{(2)2}. \quad (6.22)$$

6.3 Application de cette méthode d'interpolation à un alliage Co-Ni pour prédirer la température de Curie de l'alliage en fonction de sa composition

Nous allons à présent utiliser cette même méthode d'interpolation pour déterminer la température de Curie d'un alliage de cobalt et nickel en fonction de la composition de l'alliage. Pour cela, commençons par déterminer les paramètres du modèle pour le cobalt pur et le nickel pur. Le cobalt et le nickel ont tous deux des structures compactes, soit un nombre de coordination $c = 12$. La base de données SGTE [16] nous renseigne sur la température critique et le moment magnétique moyen par atome. En appliquant la relation d'interpolation (6.19) au cobalt et au nickel. Nous obtenons ensuite les constantes de couplage J de la théorie des champs moyens avec la relation (6.22). On obtient ainsi les paramètres du tableau 6.1.

Appliquons maintenant la même technique d'interpolation à un alliage mélangeant du cobalt et du nickel. Notons qu'il s'agit ici d'un véritable mélange. L'exemple d'un alliage Co-Ni n'a pas été choisi au hasard mais parce qu'il s'agit d'un alliage binaire dont les deux

5. Quelques ingénieurs peu scrupuleux vis-à-vis de la signification physique des équations pourraient être tentés de prendre cette représentation au pied de la lettre et de traiter tous les métaux ayant des propriétés magnétiques comme des mélanges d'atomes avec des moments magnétiques différents qui pourraient être modélisés comme n'importe quel mélange chimique. Nous avons pourtant vu dans la section 2.3.1 que l'origine de ces moments magnétiques microscopiques et de leur interaction résulte d'une grande variété de phénomènes différents dont l'effet collectif est très difficile à prédire et dont nous ne pouvons certainement pas affirmer que la thermodynamique des mélanges en offre une bonne description effective.

TABLEAU 6.1 Paramètres d’interpolation pour le nickel et le cobalt.

	Ni	Co
T_c	633 K	1388 K
$2j$	0,52	1,35
j_1	0	1/2
j_2	1/2	1
x	0,48	0,65
J	$1,3999 \times 10^{-21}$ J	$1,0081 \times 10^{-21}$ J

éléments sont situés sur la même pente du diagramme de Slater-Pauling [77] et dont la structure magnétique est ferromagnétique à basse température pour toutes les compositions. Cela signifie que le moment magnétique par atome de l’alliage peut être exprimé comme une combinaison linéaire des moments magnétiques par atome des éléments purs,

$$\bar{j} = X\bar{j}_{\text{Ni}} + (1 - X)\bar{j}_{\text{Co}}, \quad (6.23)$$

où X est ici la fraction de nickel dans l’alliage. En supposant un mélange idéal, la constante de couplage de l’alliage, qui rend compte de l’énergie d’interaction moyenne entre deux sites du réseau, est également une combinaison linéaire des constantes de couplage des éléments purs,

$$J = XJ_{\text{Ni}} + (1 - X)J_{\text{Co}}. \quad (6.24)$$

L’équation (6.22) permet finalement d’exprimer la température critique en fonction de la fraction de nickel dans l’alliage,

$$\begin{aligned} T_c &= cJ \left[X \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_{\text{Ni}} + (1 - X) \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_{\text{Co}} \right] \\ &= c(XJ_{\text{Ni}} + (1 - X)J_{\text{Co}}) \left[X \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_{\text{Ni}} + (1 - X) \left(\frac{T_c}{cJ} \right)_{\text{Co}} \right]. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Les paramètres $(T_c/cJ)_{\text{Ni}}$ et $(T_c/cJ)_{\text{Co}}$ sont des constantes déterminées à partir des paramètres des éléments purs du tableau 6.1. L’équation (6.25) prédit donc que la température critique est une forme quadratique de la fraction de nickel. Le calcul pour un alliage Co-Ni donne ainsi

$$T_c = 1388 - 755 \times X - 362,25 \times X^2 \text{ [K].} \quad (6.26)$$

La figure 6.1 présente le modèle (6.26) comparé aux valeurs expérimentales présentées par Pilkington et al. [29] pour le même alliage. Nous remarquons ainsi un bon accord avec les données expérimentales. Une telle approche est cependant limitée à la description d’alliages

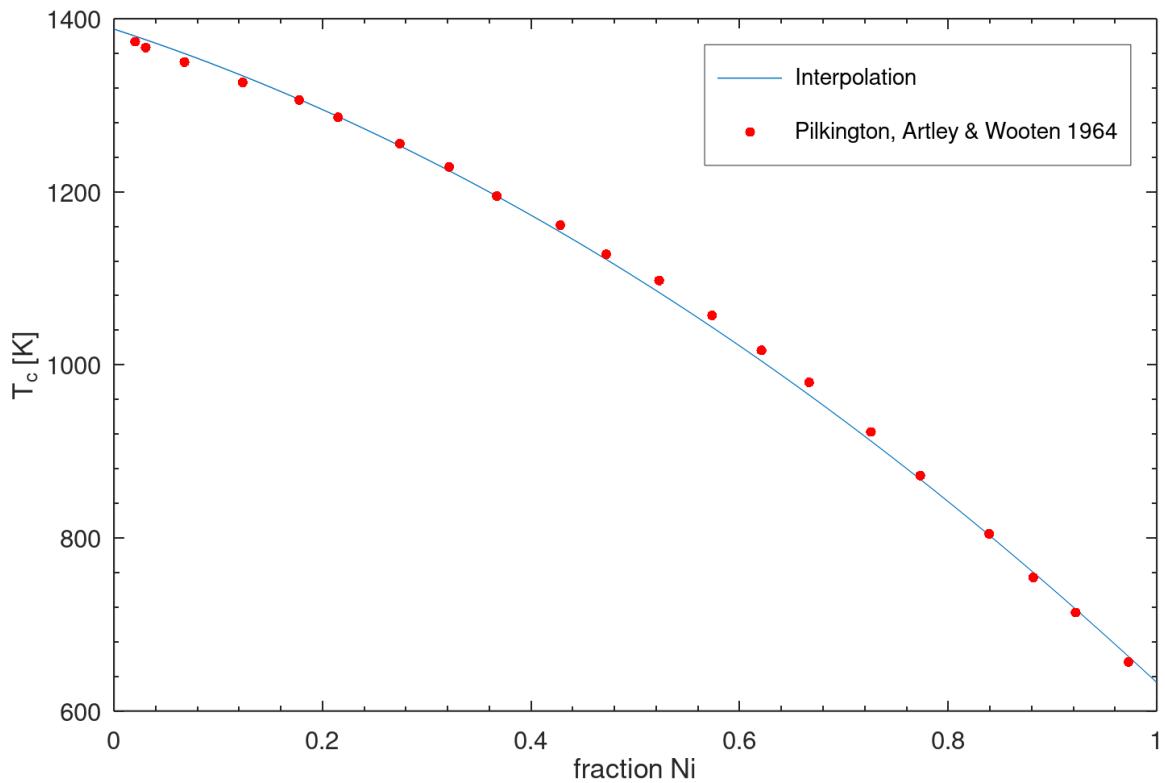


FIGURE 6.1 Interpolation de la température de Curie d'un alliage Co-Ni basée sur la théorie des champs moyens et un modèle de mélange idéal.

pour lesquelles le moment magnétique moyen par atome peut être décrit comme une combinaison linéaire de ceux de chacun des éléments qui composent l'alliage et il ne prend pas non plus en compte d'éventuelles transitions FM-AFM qui se produisent en changeant la composition de certains alliages.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

7.1 Synthèse des travaux

Les travaux réalisés dans ce mémoire semblent relever du déjà-vu pour quiconque est habitué à ces méthodes de physique déjà bien connues que sont la théorie des champs moyens ou les méthodes perturbatives. Cela doit cependant être mis en perspective avec l'état de l'art dans les calculs CALPHAD où l'essentiel des logiciels et bases de données s'appuient encore sur des modèles empiriques tels que IHJ et ses dérivés dont la capacité prédictive est très limitée. La seule chose que nous savons modéliser de cette manière est la réponse en température approximative de la transition- λ magnétique, en connaissant empiriquement tous les paramètres du modèle. Et ceci n'est valable qu'à condition que le comportement du système soit proche de celui des métaux de transition légers tels que le fer ou le nickel pour lesquels ce modèle empirique a été développé en premier lieu. Ainsi, la description cohérente de la réponse du système pour d'autres forces généralisées de la température permise par les relations de Maxwell et les méthodes perturbatives représente déjà une amélioration importante du modèle. De même, la théorie des champs moyens, bien connue des physiciens notamment pour être très limitée dans la description des phénomènes critiques, présente tout de même une amélioration de la capacité prédictive en permettant d'obtenir une équation d'état auto-cohérente peu importe la valeur du moment magnétique par atome, et en incluant en plus la description des phénomènes magnétiques qui n'est pas atteignable avec le modèle IHJ. Enfin l'intérêt d'un tel modèle réside dans la perspective d'une description cohérente du désordre chimique et magnétique dans un formalisme commun puisque celui-ci est déjà utilisé par la communauté CALPHAD pour modéliser les transitions ordre-désordre chimiques dans les alliages. Notons également que les limites de la théorie des champs moyens vis-à-vis des phénomènes critiques ne sont pas un gros inconvénient pour les calculs CALPHAD qui cherchent une approximation globalement bonne sur l'ensemble des températures et semblent peu impactés par une erreur, même importante, très localisée autour du point critique. Rappelons d'ailleurs que le modèle IHJ présente les mêmes exposants critiques que la théorie des champs moyens sans que cela pose un problème majeur.

Les modifications des modèles CALPHAD de la forme de IHJ proposées au chapitre 3 nous ont donné une méthode permettant de déduire des fonctions de réponses autres que la capacité calorifique sur laquelle sont habituellement lissés ces modèles. Une telle approche ouvre la porte à une description cohérente des différentes fonctions de réponses, un des intérêts

pratiques d'un tel modèle utilisé comme fonction de lissage étant de reposer sur les mêmes paramètres pour toutes les grandeurs observables. Les paramètres de lissages des fonctions de réponse pourraient alors être obtenus en lissant simultanément plusieurs de ces fonctions mesurées indépendamment, ce qui permettrait de limiter les biais expérimentaux. Ce serait également une solution pour contourner un manque de données sur une fonction de réponse quand d'autres sont accessibles. La méthode proposée dans ce chapitre a l'avantage d'être applicable peu importe la forme de la fonction de lissage utilisée pour décrire la réponse du système en température. Ces idées peuvent donc être intégrées à n'importe quelle amélioration ou version modifiée du modèle IHJ, tant que le nouveau modèle est basé sur le même principe, c'est-à-dire l'obtention d'une fonction normalisée universelle pour décrire la réponse en température autour de la transition- λ et dont nous disposons d'une expression analytique de part et d'autre du point critique. Toutefois, les limites de cette approche qui seront rappelées dans la section 7.2 nous ont poussé à considérer des approches de physique statistiques basées sur les modèles de réseau et offrant une représentation simplifiée du comportement microscopique des systèmes magnétiques.

Le formalisme des statistiques de réseau proposé au chapitre 4 nous a permis d'obtenir un modèle d'énergie libre défini sur une densité d'états de *clusters* du réseau. Les formes proposées dans ce mémoire sont celles de l'approximation de Bragg-Williams (*clusters* de taille 1) et de l'approximation de Bethe-Guggenheim (*clusters* de taille 2). La méthode semble suffisamment générale pour supporter des approximations impliquant des *clusters* de taille supérieure à 2 comme les CVM. Peu importe l'approximation choisie pour décrire la multiplicité du système, la densité d'états à l'équilibre est déterminée par minimisation de l'énergie libre, ce qui rend cette représentation analogue à un problème de DFT. Une telle fonctionnelle d'énergie libre peut être obtenue quel que soit le modèle d'Hamiltonien d'échange utilisé pour décrire l'interaction entre les moments magnétiques. Parmi ces modèles d'Hamiltonien, nous avons retenu le modèle de Ising à $2j + 1$ états et le modèle de Heisenberg quantique qui donnent une multiplicité de $2j + 1$ micro-états par moment magnétique dans la limite des hautes températures. Nous avons évalué les capacités de cette approche comme substitut du modèle IHJ en l'utilisant pour modéliser une contribution magnétique aux fonctions d'état indépendante des autres phénomènes se produisant dans les solides. Comme pour le modèle IHJ, les informations nécessaires sont la température critique T_c qui permet de déduire une constante de couplage J entre les moments magnétiques, le moment magnétique moyen par atome \bar{j} qui nous renseigne sur le moment magnétique par atome j à utiliser dans le modèle, ainsi que la structure de la phase cristalline prise en compte dans la coordination c . Les résultats obtenus avec cette approche, et présentés dans le chapitre 5, sont du même

ordre de grandeur et montrent un comportement similaire aux résultats du modèle IHJ et aux points expérimentaux de la capacité calorifique et de l'aimantation. Contrairement à la supposition du modèle IHJ, les modèles de statistiques de réseau ne prédisent pas de lois des états correspondants identiques quel que soit le moment magnétique par atome. Les modèles de statistiques de réseau permettent une description de l'aimantation et des paramètres d'ordre, ainsi que de la réponse à un champ magnétique externe. Nous obtenons de cette manière une équation d'état auto-cohérente décrivant le comportement du système dans tout l'espace (T, H). Les variables de composition que sont les fractions de paires dans le modèle classique montrent la brisure de symétrie associée à la transition de phase, aussi bien pour les ferroaimants que pour les antiferroaimants. Le modèle quantique, malgré ses défauts, nous a révélé la dégénérescence de la phase désordonnée comme origine des effets d'ordre à courte distance dans les modèles thermodynamiques.

Les deux approches présentées ci-dessus nécessitent la connaissance de la température critique du matériau considéré pour déterminer les paramètres du modèle. Dans le chapitre 6, nous avons alors essayé de proposer une méthode d'interpolation permettant d'obtenir la température de Curie d'un alliage binaire en fonction de sa composition. Cette méthode est basée sur la théorie des champs moyens dont les équations d'état pour des ferroaimants de n'importe quel moment magnétique par atome j ont été déterminées de manière systématique avec une méthode inspirée des polynômes de liaison. La relation entre la température de Curie et la constante de couplage J dans la théorie des champs moyens est alors obtenue quel que soit le moment magnétique par atome j . Cette relation est interpolée pour décrire le cas de matériaux réels où le moment magnétique moyen par atome $2\bar{j}$ n'est pas entier. La même méthode d'interpolation appliquée à un alliage binaire Co-Ni a permis d'obtenir la température de Curie de cet alliage en fonction de sa composition en supposant que la constante de couplage J s'exprime comme une combinaison linéaire des variables de composition. Le résultat de l'interpolation ainsi obtenue pourrait être utilisé pour calculer le diagramme de phase d'un alliage Co-Ni en modélisant la contribution magnétique avec les formalismes de statistiques de réseau des chapitres 4 et 5.

7.2 Limitations de la solution proposée

La principale limite du modèle de IHJ modifié est que cela ne permet toujours pas une description auto-cohérente de la transition de phase magnétique. En effet, le modèle n'inclus pas l'information du paramètre d'ordre et du champ conjugué à ce dernier et ne peut donc pas décrire les réponses du système à une perturbation de ce champ externe. De plus, le modèle

résultant toujours d'un lissage des fonctions de réponses mesurées à différentes températures, nous ne modélisons les fonctions d'état que dans le sous-espace où les forces généralisées autres que la température sont dans les conditions ambiantes. La modélisation des fonctions d'état résultant de l'ensemble des phénomènes physiques dans les solides est de toute façon toujours essentiellement basée sur un lissage pour obtenir la contribution non-magnétique des fonctions de réponses, ce qui ne permet pas une description auto-cohérente de l'ensemble, quand bien même nous aurions un modèle auto-cohérent pour la contribution magnétique. Enfin, comme le modèle IHJ, cette approche nécessite la connaissance de la température critique T_c et du moment magnétique moyen par atome \bar{j} en fonction de la composition pour traiter le cas des alliages, mais il faut également ajouter la dépendance en composition des paramètres supplémentaires comme la pente de la température critique par rapport à la pression. La difficulté pour obtenir ces dépendances en composition limite donc les futures applications d'un tel modèle aux cas des alliages.

Le modèle de statistiques de réseau a été proposé pour éviter les limitations du modèle IHJ modifié. Ce modèle montre toutefois des limites dans ses hypothèses. Ce modèle cherche à offrir une représentation simplifiée de la réalité en représentant les transitions de phases magnétiques comme des transitions ordre-désordre dans des matériaux dont le comportement magnétique n'est décrit que sous la forme de magnétisme localisé. De plus, le modèle se limite à la prise en compte d'interactions de premiers voisins. Les résultats obtenus au chapitre 5 pour la capacité calorifique montrent une description plutôt mauvaise des effets de l'ordre à courte distance pour des températures supérieures à la température critique ainsi qu'une description très approximative de la capacité calorifique au voisinage du point critique. Ce dernier résultat était toutefois attendu puisqu'il s'inscrit dans les limitations bien connues de la théorie des champs moyens qui décrit très mal le comportement des systèmes au voisinage du point critique, là où les fluctuations deviennent importantes. Le modèle ne semble finalement montrer une capacité descriptive particulièrement bonne que pour des matériaux comme le Gadolinium où le magnétisme est surtout localisé. Pour les matériaux où le magnétisme itinérant est plus important, les biais méthodologiques dus à l'utilisation d'un modèle d'énergie libre magnétique pour retirer la contribution non-magnétique de la capacité calorifique ne permettent pas de conclure sur l'efficacité des modèles testés. L'approche étudiée dans ce mémoire s'est limitée à une utilisation des statistiques de réseau comme substitution du modèle IHJ. Cette utilisation nécessite donc la connaissance des mêmes paramètres T_c , \bar{j} et de la structure cristalline et montre donc les mêmes limitations pour une application à des systèmes d'ordre supérieur. Bien que les forces et coordonnées généralisées magnétiques soient inclus dans ce modèle, nous n'avons pas modélisé de couplage avec d'autres forces et

coordonnées généralisées, comme par exemple les effets de dilatation qui pourraient montrer des phénomènes de magnétostriction. Enfin, dans l'hypothèse où une description quantique des phénomènes serait nécessaire, le formalisme de statistiques de réseau essayé au chapitre 5 s'est révélé peu efficace et présente des défauts importants, à savoir l'impossibilité de représenter les antiferroaimants et la représentation satisfaisante des ferroaimants obtenue comme conséquence des inexactitudes de l'approximation de Bethe-Guggenheim. Nous en venons donc à douter que l'approximation de Bethe-Guggenheim soit en capacité d'offrir un bon modèle d'énergie libre à partir d'un Hamiltonien quantique pour décrire les interactions des paires de premiers voisins.

La méthode proposée dans le chapitre 6 pour l'interpolation de la température de Curie d'un alliage binaire présente plusieurs limitations non négligeables. Tout d'abord, cette méthode ne fonctionne que pour un alliage mélangeant deux éléments qui sont sur la même pente du diagramme de Slater-Pauling. Un alliage binaire ne respectant pas cette condition n'a pas une interpolation linéaire du moment magnétique par atome de ses constituants comme moment magnétique moyen par atome de l'alliage. De plus, cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des alliages ayant la même structure magnétique que les éléments purs qui le composent. Un cas où le mélange de deux ferroaimants présenterait une transition vers un comportement antiferromagnétique pour certaines compositions ne pourrait pas être décrit par cette méthode d'interpolation. De même, un alliage ferromagnétique résultant du mélange d'éléments ne présentant pas de transition de phase magnétique ne pourrait pas être interpolé de la sorte. Nous devons également exclure les cas où seulement un des éléments de l'alliage est porteur du moment magnétique, comme l'alliage Cu-Mn. Dans de tels cas, l'interaction d'échange ne peut pas être décrite uniquement par une interaction de premiers voisins et la méthode d'interpolation proposée ne permet pas de prendre en compte d'éventuelles transitions entre des phases ferromagnétiques, antiferromagnétiques et de verres de spins¹. Toutes ces restrictions cumulées nous amènent à penser que les cas comme l'alliage Co-Ni où cette méthode peut s'appliquer font plutôt figure d'exception.

7.3 Améliorations futures

Ce travail n'est qu'un premier pas vers des nouveaux modèles de transitions de phases magnétiques pour les applications CALPHAD et les pistes d'améliorations pour les travaux à venir sont nombreuses. L'une d'entre elles, sur laquelle repose le principal intérêt des modèles

1. Une discussion plus approfondie des verres de spins est proposée dans l'annexe A où nous appliquons le formalisme des statistiques de réseau au modèle de Sherrington et Kirkpatrick.

de statistiques de réseau, serait de proposer un modèle d'alliage magnétique où les transitions ordre-désordre chimiques et magnétiques sont couplées. Cela pourrait être envisagé à partir des formalismes proposés au chapitre 4 en décrivant l'état d'un site du réseau non plus seulement par un spin donnant l'état magnétique mais également par un pseudo-spin décrivant l'état chimique du site, c'est-à-dire la nature de l'atome occupant le site. L'Hamiltonien du système devrait alors posséder un terme de couplage chimique en plus du terme d'échange couplant les moments magnétiques. Je prévois que la principale difficulté au développement d'un tel modèle concernera la dépendance en composition, c'est-à-dire par rapport au pseudo-spin, de la constante de couplage décrivant l'interaction d'échange entre les moments magnétiques. Si l'interaction d'échange peut être décrite localement comme un couplage de deux sites voisins ne dépendant que des états de spin et pseudo-spin de ces sites voisins, alors le modèle sera similaire à ceux présentés dans ce mémoire la difficulté sera réduite à la tâche d'identifier les valeurs de ces constantes de couplages et minimiser la fonctionnelle d'énergie libre pour un grand nombre d'états de paires de premiers voisins. Cependant, dans le cas de matériaux présentant du magnétisme itinérant, l'interaction d'échange est indirecte et portée par des électrons délocalisés sur l'ensemble du réseau. Dans ce cas, changer la composition de l'alliage va modifier ses propriétés électroniques et la constante de couplage de l'échange indirect devrait être affectée dans l'ensemble du réseau et non dépendre seulement des atomes impliqués dans une paire de premiers voisins. Cette constante de couplage devrait alors dépendre des valeurs moyennes de la composition du système, mais aussi du degré d'ordre local et donc d'éventuels paramètres d'ordre à courtes distances où fractions de *cluster* des pseudo-spin si nous souhaitons des approximations allant au-delà des méthodes de champs moyens les plus simples. Trouver une relation entre le couplage d'échange et ces paramètres d'ordre sera sans doute le principal défis d'un tel travail.

En suivant la même idée des améliorations visant à inclure le couplage avec d'autres forces ou coordonnées généralisées comme les effets de pression-volume pourraient être réalisées à condition de pouvoir déterminer la dépendance de l'interaction d'échange vis-à-vis de ces forces et coordonnées généralisées.

Dans le contexte de la réalisation de modèles thermodynamiques nécessitant une bonne description effective des fonctions d'état, de futurs travaux pourraient-être consacrés à proposer des modèles de transitions ordre-désordre levant artificiellement les dégénérescences dans la phase désordonnée pour simuler les effets de l'ordre à courte distance. Ces effets sont souvent difficiles à prendre en compte dans les méthodes de champs moyens les plus simples et les méthodes plus élaborées comme les CVM augmentent rapidement la complexité des calculs numériques nécessaires. Un modèle effectif permettant d'ajouter une bonne descrip-

tion de ces effets dans les méthodes nécessitant moins de calculs aurait donc certainement de l'intérêt.

Enfin, une autre amélioration pourrait être de se diriger vers la description de systèmes inhomogènes, où le paramètre d'ordre serait décrit par un champ vectoriel dont la valeur diffère en se déplaçant dans l'espace. Un tel modèle pourrait être obtenu à partir d'une version *coarse-grained* de l'énergie libre. Cela nécessiterait de déterminer un terme d'énergie élastique décrivant le coût énergétique d'une variation spatiale du paramètre d'ordre. Si nous voulons décrire une aimantation pouvant s'orienter dans toutes les directions de l'espace, il nous faudra revenir à un modèle d'Hamiltonien présentant ces symétries tel que le modèle de Heisenberg classique. La densité d'état des *cluster* serait alors une fonction définie sur l'espace des états d'un *cluster* et sur l'espace des positions. La minimisation de l'énergie libre définie comme une fonctionnelle de la densité d'états donnerait alors la distribution spatiale de la densité d'état et donc de toutes les fonctions d'état du système. En imposant les bonnes conditions aux limites, comme des champs magnétiques non-nuls seulement aux frontières du domaine et orientés dans des directions particulières, nous pourrions espérer modéliser des systèmes frustrés montrant différents domaines magnétiques. L'utilisation du modèle d'énergie libre dans une équation de Langevin décrivant la variation temporelle du paramètre d'ordre pourrait également être envisagée pour modéliser des phénomènes hors-équilibre.

RÉFÉRENCES

- [1] P. Curie, “Propriétés magnétiques des corps à diverses températures,” Thèse de doctorat, Gauthier-Villars et fils, Paris, 1895. [En ligne]. Disponible : <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/11887974.html>
- [2] P. Weiss, “L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 6, n°. 1, p. 661, 1907. [En ligne]. Disponible : <https://hal.science/jpa-00241247>
- [3] L. Néel, “Propriétés magnétiques de l’état métallique et énergie d’interaction entre atomes magnétiques,” *Ann. Phys.*, vol. 11, n°. 5, p. 232–279, 1936, number : 5 Publisher : EDP Sciences. [En ligne]. Disponible : <https://www.annphys.org/articles/anphys/abs/1936/05/anphys19361105p232/anphys19361105p232.html>
- [4] E. Ising, “Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus,” Thèse de doctorat, Hamburgischen Universität, Hamburg, 1924. [En ligne]. Disponible : <https://icmp.lviv.ua/ising/books.html>
- [5] L. D. Landau, “29 - ON THE THEORY OF PHASE TRANSITIONS,” dans *Collected Papers of L.D. Landau*, D. Ter haar, édit. Pergamon, janv. 1965, p. 193–216. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080105864500341>
- [6] N. Saunders et A. P. Miodownik, *CALPHAD (calculation of phase diagrams) : a comprehensive guide*, ser. Pergamon materials series. Oxford : Pergamon, 1998, n°. v. 1, section : xvi, 479 pages : illustrations ; 24 cm.
- [7] E. A. Guggenheim, *Mixtures : the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys*. Clarendon Press, janv. 1952. [En ligne]. Disponible : <http://archive.org/details/mixturestheoryof0000eagu>
- [8] F. Körmann, A. A. H. Breidi, S. L. Dudarev, N. Dupin, G. Ghosh, T. Hickel, P. Korzhavyi, J. A. Muñoz et I. Ohnuma, “Lambda transitions in materials science : Recent advances in CALPHAD and first-principles modeling,” *physica status solidi (b)*, vol. 251, n°. 1, p. 53–80, 2014, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201350136>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201350136>
- [9] J. Bok, “PHYSIQUE STATISTIQUE Bases Théoriques et Applications,” 2017. [En ligne]. Disponible : <https://cours.espci.fr/site.php?id=359&fileid=1601>
- [10] D. L. Goodstein, *States of matter*, dover ed éd. New York : Dover, 1975, section : xii, 500 pages : illustrations ; 22 cm.

- [11] L. D. Landau, E. M. Lifshitz et L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of continuous media*, 2^e éd., ser. Landau, L.D. Teoreticheskaya fizika. English. Oxford, UK : Elsevier, 1984, n°. v. 8, section : xiii, 460 pages : illustrations ; 25 cm.
- [12] D. E. Laughlin, “Magnetic Transformations and Phase Diagrams,” *Metall Mater Trans A*, vol. 50, n°. 6, p. 2555–2569, juin 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05214-z>
- [13] K. A. Dill, S. Bromberg et D. Stigter, *Molecular driving forces : statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics and nanoscience*, 2^e éd. London : Garland Science, 2011, section : xx, 756 p. : ill. ; 28 cm.
- [14] G. Castellano, “Thermodynamic potentials for simple magnetic systems,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 260, n°. 1, p. 146–150, mars 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302012866>
- [15] S.-K. Ma, *Statistical mechanics*. Philadelphia : World Scientific, 1985, section : xxv, 548 pages : illustrations, graph., formules.
- [16] A. T. Dinsdale, “SGTE data for pure elements,” *Calphad*, vol. 15, n°. 4, p. 317–425, oct. 1991. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036459169190030N>
- [17] N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group*, ser. Frontiers in physics ; v. 95 ; volume 85. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 1992, section : xx, 394 pages : illustrations ; 24 cm.
- [18] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, ser. International series of monographs on physics. New York : Oxford University Press, 1971, section : xx, 308 pages : illustrations, graph. ; 24 cm.
- [19] R. P. Feynman, R. Kikuchi, H. A. Feiveson et J. Shaham, *Statistical mechanics a set of lectures*, ser. Frontiers in physics. Reading (Mass.) : W.A. Benjamin, 1972, n°. 36, section : 1 v. (xii-354 p.) : illustrations ; 25 cm.
- [20] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid state physics*. New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976, section : xxi, 826 pages : illustrations ; 25 cm.
- [21] D. C. Mattis, *The theory of magnetism made simple : an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods*. Hackensack, N.J. : World Scientific, 2006, section : 565 p. : ill.
- [22] M. Hillert et M. Jarl, “A model for alloying in ferromagnetic metals,” *Calphad*, vol. 2, n°. 3, p. 227–238, janv. 1978. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0364591678900111>

- [23] G. Inden, “The role of magnetism in the calculation of phase diagrams,” *Physica B+C*, vol. 103, n°. 1, p. 82–100, janv. 1981. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436381910044>
- [24] K. J. Tauer et R. J. Weiss, “Magnetic Second-Order Transitions,” *Phys. Rev.*, vol. 100, n°. 4, p. 1223–1224, nov. 1955, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.1223>
- [25] M. Hillert, *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations : their thermodynamic basis*, 2^e éd. Cambridge : Cambridge University Press, 2008, section : xiv, 510 pages : illustrations ; 25 cm.
- [26] W. Xiong, Q. Chen, P. A. Korzhavyi et M. Selleby, “An improved magnetic model for thermodynamic modeling,” *Calphad*, vol. 39, p. 11–20, déc. 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591612000612>
- [27] L. Hao, A. Ruban et W. Xiong, “CALPHAD modeling based on Gibbs energy functions from zero kevin and improved magnetic model : A case study on the Cr-Ni system,” *Calphad*, vol. 73, p. 102268, juin 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591621000195>
- [28] Y.-Y. Chuang, Y. Chang, R. Schmid et J.-C. Lin, “Magnetic contributions to the thermodynamic functions of alloys and the phase equilibria of Fe-Ni system below 1200 K,” *Metall Trans A*, vol. 17, n°. 8, p. 1361–1372, août 1986. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF02650117>
- [29] T. C. Pilkington, J. L. Artley et F. T. Wooten, “Prediction of Curie Temperatures in Ternary Fe-Co-Ni Alloys. II,” *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n°. 12, p. 3493–3497, déc. 1964. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1713257>
- [30] G. Jaeger, “The Ehrenfest Classification of Phase Transitions : Introduction and Evolution,” *Arch Hist Exact Sc.*, vol. 53, n°. 1, p. 51–81, mai 1998. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s004070050021>
- [31] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Physique théorique. [Tome 5]. Physique statistique*, 4^e éd. Moscou : Éditions Mir, 1994.
- [32] I. Bazarov, *Thermodynamique*. Éditions Mir, 1989. [En ligne]. Disponible : <http://archive.org/details/bazarov-thermodynamique-mir-1989>
- [33] L. Onsager, “Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition,” *Phys. Rev.*, vol. 65, n°. 3-4, p. 117–149, févr. 1944, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.65.117>

- [34] G. H. Wannier, *Statistical physics*, ser. Dover books on physics and chemistry. New York : Dover Publications, 1966, section : xii, 532 pages : illustrations ; 22 cm.
- [35] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995, section : xx, 699 pages : illustrations ; 26 cm.
- [36] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher et M. E. J. Newman, *The Theory of critical phenomena : an introduction to the renormalization group*, ser. Oxford science publications. Oxford, Oxford : Clarendon Press ; Oxford University Press, 1992, section : xii, 464 pages : illustrations ; 24 cm.
- [37] N. Goldenfeld, “Lecture 1 569 ESM Jan 25 2021,” mai 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.youtube.com/watch?v=LDvVaod46Yk>
- [38] Y. Mykyukh, “Second-Order Phase Transitions, L. Landau and His Successors,” *American Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 3, n°. 2, p. 25–30, mars 2013, publisher : Scientific & Academic Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://arxiv.org/abs/1102.1085>
- [39] P.-G. De Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, ser. Frontiers in physics. New York : W.A. Benjamin, 1966, section : xiv, 274 pages : illustrations.
- [40] P. G. De Gennes, “Phenomenology of short-range-order effects in the isotropic phase of nematic materials,” *Physics Letters A*, vol. 30, n°. 8, p. 454–455, déc. 1969. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960169902400>
- [41] W. v. Saarloos, V. Vitelli et Z. Zeravcic, *Soft Matter : Concepts, Phenomena, and Applications*. Princeton : Princeton University Press, mars 2024.
- [42] J. Toner et Y. Tu, “Flocks, herds, and schools : A quantitative theory of flocking,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, n°. 4, p. 4828–4858, oct. 1998, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.58.4828>
- [43] A. Biasi, “On cat–human interaction from the viewpoint of physics : An equation of motion,” *American Journal of Physics*, vol. 92, n°. 11, p. 827–833, nov. 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1119/5.0158200>
- [44] M. D. Kuz’min, “Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets : Quantitative Analysis,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, n°. 10, p. 107204, mars 2005, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.107204>
- [45] M. D. Kuz’min, M. Richter et A. N. Yaresko, “Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, n°. 10, p. 100401, mars 2006, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.100401>

- [46] M. D. Kuz'min, "Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet," *Phys. Rev. B*, vol. 77, n°. 18, p. 184431, mai 2008, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.184431>
- [47] A. Kosogor et V. A. L'vov, "Calculation of magnetocaloric effect with regard for dependence of heat capacity on magnetic field," *Sci Rep*, vol. 13, n°. 1, p. 10004, juin 2023, publisher : Nature Publishing Group. [En ligne]. Disponible : <https://www.nature.com/articles/s41598-023-37272-0>
- [48] B. Widom, "Surface Tension and Molecular Correlations near the Critical Point," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n°. 11, p. 3892–3897, déc. 1965. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1696617>
- [49] L. P. Kadanoff, *Statistical physics : statics, dynamics and renormalization*. Singapore : World Scientific, 2000, section : xiii, 483 pages : illustrations ; 27 cm.
- [50] A. Arrott et J. E. Noakes, "Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, n°. 14, p. 786–789, oct. 1967, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.19.786>
- [51] E. M. Lifshitz et L. P. Pitaevskii, *Statistical physics : Part 2 : Theory of the condensed state*, ser. Course of theoretical physics. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1980, n°. 9, section : X, 387 p. : ill. ; 24 cm.
- [52] R. C. Tolman, *The principles of statistical mechanics*. New-York : Dover Publications, 1979, section : 1 vol. (XIX-660 p.) : couv. ill. en coul. ; 24 cm.
- [53] S. M. Girvin et K. Yang, *Modern condensed matter physics*. Cambridge, United Kingdom : Cambridge University Press, 2019, section : xviii, 697 pages : illustrations ; 26 cm.
- [54] T. L. Hill, *Statistical mechanics : principles and selected applications*. New York : Dover Publications, 1956, section : xiii, 432 pages : illustrations ; 22 cm.
- [55] ——, *An introduction to statistical thermodynamics*. New York : Dover Publications, 1986, section : 1 v. (XIV-508 p.) ; 22 cm.
- [56] N. Zettili, *Quantum mechanics : concepts and applications*, third edition éd. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2022, section : xx, 1001 pages : illustrations ; 25 cm.
- [57] M. Y. Lavrentiev, S. L. Dudarev et D. Nguyen-Manh, "Magnetic cluster expansion simulations of FeCr alloys," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 386-388, p. 22–25, avr. 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311508007940>

- [58] M. Y. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh et S. L. Dudarev, “Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe-Cr alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, n°. 18, p. 184202, mai 2010, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.184202>
- [59] N. M. Rosengaard et B. Johansson, “Finite-temperature study of itinerant ferromagnetism in Fe, Co, and Ni,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, n°. 22, p. 14975–14986, juin 1997, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.14975>
- [60] P.-W. Ma et S. L. Dudarev, “Longitudinal magnetic fluctuations in Langevin spin dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, n°. 5, p. 054416, août 2012, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.054416>
- [61] V. L. Moruzzi, “Singular Volume Dependence of Transition-Metal Magnetism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, n°. 17, p. 2211–2214, oct. 1986, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.2211>
- [62] D. T. Limmer, *Statistical mechanics and stochastic thermodynamics : a textbook on modern approaches in and out of equilibrium*, ser. Oxford graduate texts. Oxford, United Kingdom : Oxford University Press, 2024, section : xiii, 373 pages : illustrations (some color) ; 26 cm.
- [63] H. A. Bethe et W. L. Bragg, “Statistical theory of superlattices,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 150, n°. 871, p. 552–575, janv. 1997, publisher : Royal Society. [En ligne]. Disponible : <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1935.0122>
- [64] R. J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics*, dover ed éd. Mineola, N.Y. : Dover Publications, 2007, section : xii, 498 pages : illustrations ; 22 cm.
- [65] R. K. Pathria et P. D. Beale, *Statistical mechanics*, fourth edition éd. London : Academic Press, 2022, section : xxx, 738 pages : illustrations ; 24 cm.
- [66] D. ter Haar, *Elements of statistical mechanics*, 3^e éd. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1995, section : xiv, 401p ; 23cm + (pbk).
- [67] T. L. Hill, “On Generalizations of the Quasi-Chemical Equilibrium Approximation in Statistical Mechanics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, n°. 7, p. 988–989, juill. 1950. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1063/1.1747825>
- [68] Y.-Y. Li, “Quasi-Chemical Method in the Statistical Theory of Regular Mixtures,” *Phys. Rev.*, vol. 76, n°. 7, p. 972–979, oct. 1949, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.972>

- [69] R. Kikuchi, “A Theory of Cooperative Phenomena,” *Phys. Rev.*, vol. 81, n°. 6, p. 988–1003, mars 1951, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.988>
- [70] T. Mohri, “Cluster Variation Method as a Theoretical Tool for the Study of Phase Transformation,” *Metall Mater Trans A*, vol. 48, n°. 6, p. 2753–2770, juin 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11661-017-3989-x>
- [71] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor et P. D. Desai, *Thermophysical Properties of Matter - the TPRC Data Series. Volume 12. Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys*. Ft. Belvoir : Defense Technical Information Center, 1975, section : 1443 pages.
- [72] “minimize(method=’SLSQP’) — SciPy v1.15.2 Manual.” [En ligne]. Disponible : <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/optimize.minimize-slsqp.html>
- [73] “QuTiP : Quantum Toolbox in Python — QuTiP 5.1 Documentation.” [En ligne]. Disponible : <https://qutip.readthedocs.io/en/qutip-5.1.x/>
- [74] M. W. Chase, *NIST-JANAF thermochemical tables*, 4^e éd. Washington, DC : American Chemical Society, 1998, section : 2 volumes ; 29 cm.
- [75] C. G. Schön et G. Inden, “The spin $s=7/2$ FCC ferromagnet : comparison between cluster variation method and Monte Carlo calculations,” *Computational Materials Science*, vol. 20, n°. 1, p. 98–106, janv. 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025600001312>
- [76] D. de Fontaine, S. G. Fries, G. Inden, P. Miodownik, R. Schmid-Fetzer et S.-L. Chen, “Workshop on thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions : Schloss Ringberg, Febr. 26, to March 3, 1995,” *Calphad*, vol. 19, n°. 4, p. 499–536, déc. 1995. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0364591696000053>
- [77] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, n°. 11, p. 899–904, déc. 1938, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.54.899>
- [78] M. Mezard, M. A. Virasoro et G. Parisi, *Spin glass theory and beyond*, ser. World Scientific lecture notes in physics. Singapore : World Scientific, 1987, n°. v. 9, section : xiii, 461 pages : illustrations.
- [79] S. F. Edwards et P. W. Anderson, “Theory of spin glasses,” *J. Phys. F : Met. Phys.*, vol. 5, n°. 5, p. 965, mai 1975. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/5/5/017>

- [80] H. Nishimori, *Statistical physics of spin glasses and information processing : an introduction*, ser. International series of monographs on physics. Oxford : Oxford University Press, 2001, n°. 111, section : xii, 243 pages : illustrations ; 25 cm.
- [81] D. Sherrington et S. Kirkpatrick, “Solvable Model of a Spin-Glass,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, n°. 26, p. 1792–1796, déc. 1975, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1792>

ANNEXE A HYPERLATTICE THEORY OF SPIN GLASSES - REPRINT OF CHEM593 COURSE PROJECT

I carried out this work during the Winter term of 2025 as a project for the CHEM593 Statistical Mechanics course offered at McGill University within the Chemistry program and taught by Prof. Lena Simine. It is reproduced here with the kind permission of the instructor.

Hyperlattice theory of spin glasses

Tristan Devaux^{* †},

Submitted to Prof. Lena Simine[‡]

2025.04.23

^{*} INSA Toulouse, Department of Chemical Engineering

[†] Polytechnique Montreal, Department of Chemical Engineering

[‡] McGill University, Department of Chemistry

Abstract

A spin glass is the ordered phase of a magnetic material whose coupling between microscopic magnetic moments is described by a random variable. The symmetry which is broken in this ordered state is the *replica symmetry*. This article aims to present the replica method through a lattice statistics formalism which allows to estimate the free energy of the Sherrington-Kirkpatrick spin glass. This method describes the same phases and phase transitions as the original Sherrington-Kirkpatrick solution, although it shows a different critical behavior of the spin glass order parameter.

A.1 Introduction

Spin glasses are magnetic materials exhibiting a second order phase transition, whose ordered phase is neither ferromagnetic or antiferromagnetic but looks disordered. This apparent disorder is a consequence of the random distribution of the couplings among all the microscopic magnetic moments of the material. These random couplings generate complicated ground states where magnetic moments are frustrated and pointing in apparently random directions [21, 78]. However, unlike the paramagnetic phase which is truly disordered with the same moment pointing in random directions when measured at subsequent times, the spin glass phase is ordered in the sense that it will keep the same configuration. That is, measuring the same moment at subsequent times will give the same result, excepted for small fluctuations. It is then tedious to find a mean-field theory of such a system as averaging over all the magnetic moments of the material yields zero magnetization even when there is an ordered spin glass phase. Edwards and Anderson were the first to propose a "theory of spin glasses" [79] and invented what will be known later as the replica method [17, 78, 80] which is based on a Taylor expansion, and it helps to evaluate the free energy of a spin glass. In this paper, we aim to propose a new interpretation of the replica method based on a lattice representation. This interpretation helps to picture the correlations between replicas which are responsible for the replica symmetry breaking and the emergence of the spin glass phase. These ideas will be derived from the Sherrington-Kirkpatrick model [81] which was the first mean-field model of an Ising spin glass.

A.2 From the replica method to lattice statistics

In the present article, we consider a N sites Ising spin lattice with infinite range pair interactions dictated by the Sherrington-Kirkpatrick Hamiltonian [80, 81],

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} s_i s_j. \quad (\text{A.1})$$

The coupling constants J_{ij} are random variables following the Gaussian distribution

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{J} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^{-\frac{N}{2J^2} (J_{ij} - \frac{J_0}{N})^2}, \quad (\text{A.2})$$

where the mean coupling and the standard deviation scale as J_0/N and J/\sqrt{N} respectively to ensure that energy is extensive. The thermodynamic of the system is obtained from the

partition function,

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}}, \quad (\text{A.3})$$

where the trace operator represents the sum over all spin configurations. The free energy is then

$$F = -T \ln Z = -T \ln (\text{Tr } e^{-\beta\mathcal{H}}), \quad (\text{A.4})$$

which we have to average with respect to distribution (A.2) in order to describe a spin glass. The replica method proposed by Edwards and Anderson [17, 78–80] permits to evaluate this integral. This method is based on the following expansion,

$$n \ln Z = \ln Z^n = \ln(1 + Z^n - 1) \underset{n \rightarrow 0}{\sim} Z^n - 1. \quad (\text{A.5})$$

Hence, the average of (A.4) can be evaluated from

$$[\ln Z] \underset{n \rightarrow 0}{\sim} \frac{[Z^n] - 1}{n}, \quad (\text{A.6})$$

where square brackets $[...]$ $\equiv \int \prod_{i < j} dJ_{ij} P(J_{ij}) ...$ represent averaging with respect to distribution (A.2). The partition function $[Z^n]$ is the partition function of n replicas of the original lattice, with free energy $\mathcal{F}(n)$ such that

$$[Z^n] = e^{-\beta\mathcal{F}(n)} \underset{n \rightarrow 0}{\sim} 1 - \beta\mathcal{F}(n). \quad (\text{A.7})$$

Combining equations (A.4), (A.6) and (A.7), we obtain

$$[F] \underset{n \rightarrow 0}{\sim} \frac{\mathcal{F}(n)}{n}. \quad (\text{A.8})$$

The free energy $[F]$ of the original system is therefore the free energy per replica of a n -replica system when n tends to zero. Hence, we will evaluate the free energy of the n -replica system, and then deduce the free energy of the original spin lattice. The partition function of the n -replica system is

$$\begin{aligned} [Z^n] &= \int \prod_{i < j} (dJ_{ij} P(J_{ij})) \text{Tr } e^{\beta \sum_{\alpha} \sum_{i < j} J_{ij} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)}} \\ &= \text{Tr} \prod_{i < j} \int dJ_{ij} P(J_{ij}) e^{\beta J_{ij} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)}} \\ &= \text{Tr} \prod_{i < j} \frac{1}{J} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int dJ_{ij} e^{-\frac{N}{2J^2} (J_{ij} - \frac{J_0}{N})^2} e^{\beta J_{ij} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)}} \end{aligned}$$

$$= \text{Tr} \prod_{i < j} \frac{1}{J} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \int dJ_{ij} e^{-\frac{N}{2J^2} J_{ij}^2 + \left(\frac{J_0}{J^2} + \beta \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} \right) J_{ij} - \frac{J_0^2}{2N J^2}}. \quad (\text{A.9})$$

Using the identity $\int dx \exp(-ax^2 + bx + c) = \sqrt{\pi/a} \exp(b^2/4a + c)$, equation (A.9) becomes

$$\begin{aligned} [Z^n] &= \text{Tr} \prod_{i < j} e^{\frac{J^2}{2N} \left(\frac{J_0}{J^2} + \beta \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} \right)^2 - \frac{J_0^2}{2N J^2}} \\ &= \text{Tr} \prod_{i < j} e^{\frac{\beta J_0}{N} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} + \frac{\beta^2 J^2}{2N} \sum_{\alpha \beta} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)}} \\ &= \text{Tr} e^{\frac{\beta J_0}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} + \frac{\beta^2 J^2}{2N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha \beta} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)}}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Using $\sum_{\alpha \beta} = 2 \sum_{\alpha < \beta} + \sum_{\alpha \alpha}$, and $\sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} = n$, we can rewrite (A.10) as

$$[Z^n] = \text{Tr} e^{\frac{\beta J_0}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} + \frac{\beta^2 J^2}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha < \beta} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)} + \frac{N(N-1)n\beta^2 J^2}{4N}}. \quad (\text{A.11})$$

Taking the thermodynamic limit $N \rightarrow \infty$, (A.11) tends to

$$[Z^n] = \text{Tr} e^{\frac{\beta J_0}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} + \frac{\beta^2 J^2}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha < \beta} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)} + \frac{Nn\beta^2 J^2}{4}}, \quad (\text{A.12})$$

which can be written under the form $[Z^n] = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{eff}}}$, where

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -\frac{J_0}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} - \frac{\beta J^2}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha < \beta} s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)} - \frac{Nn\beta J^2}{4} \quad (\text{A.13})$$

is an effective Hamiltonian of the n -replica system. This effective Hamiltonian describes interactions between spins on a $N \times n$ hyperlattice made with all the replicas. Such a lattice is represented on figure A.1. The first term is a ferromagnetic ($J_0 > 0$) or antiferromagnetic ($J_0 < 0$) coupling of pairs of spins in the same replica α with effective coupling constant J_0/N dictated by the mean of (A.2). The second term is a 4-body interaction coupling two spins in replica α and the same two spins in replica β with effective coupling constant $\beta J^2/N$. This term implies an energetic advantage to have correlations between replicas α and β and is thus responsible for the replica symmetry breaking occurring in the spin glass phase. Note that when $J^2 \rightarrow 0$, the effective Hamiltonian (A.13) becomes the Hamiltonian of an Ising model with same coupling J_0/N for all pairs, which is consistent with the fact that distribution (A.2) would tend to a Dirac delta $P(J_{ij}) = \delta(J_{ij} - J_0)$ and yield to an

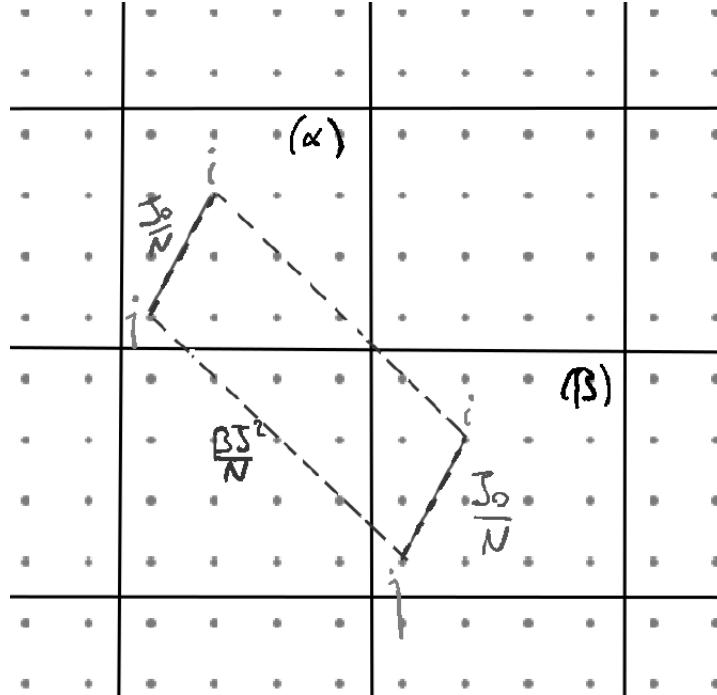


FIGURE A.1 Sketch of the hyperlattice with interactions of the effective Hamiltonian (A.13)

Ising ferromagnet or antiferromagnet. On the other hand, when $J_0 \rightarrow 0$, there is no average coupling between spins of the same replica and the only term remaining would be the coupling between different replicas. We may also note that the effective Hamiltonian (A.13) possess the symmetries of the original Hamiltonian (A.1) (a Z_2 symmetry in the present case). However, the effective Hamiltonian may also possess more symmetries which were not present in the original Hamiltonian. For example, the effective Hamiltonian (A.13) is symmetric with respect to a flip of all spins in only one replica.

A.3 Evaluation of the free energy of the hyperlattice

Variational mean-field theory gives an upper bound of the free energy of the hyperlattice [35, 36],

$$\mathcal{F}(n) \leq \langle \mathcal{H}_{\text{eff}} \rangle - T\mathcal{S}(n) = \mathcal{F}_{\text{MF}}(n), \quad (\text{A.14})$$

where $\langle \dots \rangle$ represents the average with respect to an approximate distribution of states and $\mathcal{S}(n)$ is the entropy of this distribution. Hence, the best distribution for a given *ansatz* is the distribution minimizing the right-hand side of inequality (A.14). $\mathcal{F}_{\text{MF}}(n)$ is therefore an approximate form of the free energy of the hyperlattice whose minimization yields to the equilibrium distribution. We now have to find an *ansatz* for such a distribution.

A.3.1 Energy

The energy term in inequality (A.14) is obtained by averaging the effective Hamiltonian (A.13). We want this averaging to express the energy in term of the order parameters of the system. Here we will use two of them :

- the ferromagnetic order parameter $m = \langle s_i^{(\alpha)} \rangle$ (in the case $J_0 \geq 0$),
- the Edwards-Anderson order parameter [78, 79] $q = \langle s_i^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} \rangle$ which describes average correlation between the same site in different replicas.

We assume that the order parameters are identical everywhere in the hyperlattice as the coupling constants of the effective Hamiltonian do not depend on the position in the hyperlattice. Hence, the simplest *ansatz* allowing this level of description must have the properties

$$\langle s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} \rangle = \langle s_i^{(\alpha)} \rangle \langle s_j^{(\alpha)} \rangle = m^2 \text{ and, } \langle s_i^{(\alpha)} s_j^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} s_j^{(\beta)} \rangle = \langle s_i^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} \rangle \langle s_j^{(\alpha)} s_j^{(\beta)} \rangle = q^2, \quad (\text{A.15})$$

that is, the distribution has independent probabilities for different sites i and j in the same replica α but needs to describe joint probabilities for sites i in both replicas α and β . The distribution $\{p(\uparrow\uparrow), p(\uparrow\downarrow), p(\downarrow\uparrow), p(\downarrow\downarrow)\}$ describing the probabilities for pairs of the same site in two different replicas to occupy states $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$ and $\downarrow\downarrow$ would satisfy properties (A.15). We can define a change of basis to express these probabilities in terms of the order parameters,

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p(\uparrow\uparrow) \\ p(\uparrow\downarrow) \\ p(\downarrow\uparrow) \\ p(\downarrow\downarrow) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q \\ m \\ m \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} p(\uparrow\uparrow) \\ p(\uparrow\downarrow) \\ p(\downarrow\uparrow) \\ p(\downarrow\downarrow) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q \\ m \\ m \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.16})$$

The average of the effective Hamiltonian (A.13) with respect to such a distribution is

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{\text{eff}} \rangle &= -\frac{J_0}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha} m^2 - \frac{\beta J^2}{N} \sum_{i < j} \sum_{\alpha < \beta} q^2 - \frac{Nn\beta J^2}{4} \\ &= -\frac{J_0}{N} \frac{N(N-1)}{2} nm^2 - \frac{\beta J^2}{N} \frac{N(N-1)}{2} \frac{n(n-1)}{2} q^2 - \frac{Nn\beta J^2}{4} \\ &\underset{N \rightarrow \infty}{\sim} -Nn \frac{J_0}{2} m^2 - Nn(n-1) \frac{\beta J^2}{4} q^2 - Nn \frac{\beta J^2}{4}, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

where the last expression stands in the thermodynamic limit.

A.3.2 Entropy

The entropy per pair of the same site in different replicas is,

$$-\text{Tr } p \ln p = -\frac{1+2m+q}{4} \ln \frac{1+2m+q}{4} - \frac{1-2m+q}{4} \ln \frac{1-2m+q}{4} - \frac{1-q}{2} \ln \frac{1-q}{4}, \quad (\text{A.18})$$

where we used equation (A.16). However, this expression of the entropy requires to assume that all pairs are independent. It is obvious that the state of a given pair of the same site in replicas $\alpha\beta$ will depend on the state of the neighbouring pairs of this site in replicas $\alpha\gamma$ and $\delta\beta$, which are sharing a site of the hyperlattice with the pair $\alpha\beta$. Hence, equation (A.18) overestimates the entropy. The quasi-chemical approximation gives a correction to the entropy (A.18) which approximately compensates for the overcounting of configurations¹ [55, 66],

$$\mathcal{S}(n) \sim -nN \left(\frac{n-1}{2} \text{Tr } p \ln p + (2-n) \text{Tr } p_1 \ln p_1 \right), \quad (\text{A.19})$$

where the p_1 's are the probabilities for a site to be in state \uparrow or in state \downarrow . This site distribution is related to the order parameters by

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1(\uparrow) \\ p_1(\downarrow) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} p_1(\uparrow) \\ p_1(\downarrow) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

We know from our discussion on the symmetries of the effective Hamiltonian at the end of section A that a flip in the magnetisation of one replica does not change the energy of the system. Hence, for each replica, the states $+m$ and $-m$ are both equiprobable, which gives a 2^n degeneracy that we have to count in the entropy. An approximate expression for the hyperlattice entropy is then

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(n) &= -nN \frac{n-1}{2} \left(\frac{1+2m+q}{4} \ln \frac{1+2m+q}{4} + \frac{1-2m+q}{4} \ln \frac{1-2m+q}{4} + \frac{1-q}{2} \ln \frac{1-q}{4} \right) \\ &\quad - nN(2-n) \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) + n \ln 2. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

1. cf. section 2.6.2 and chapter 4.

A.3.3 Free energy

We then find the mean-field free energy of the hyperlattice by combining (A.14), (A.17) and (A.21)

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}_{\text{MF}}(n)}{n} = & NT \frac{n-1}{2} \left(\frac{1+2m+q}{4} \ln \frac{1+2m+q}{4} + \frac{1-2m+q}{4} \ln \frac{1-2m+q}{4} + \frac{1-q}{2} \ln \frac{1-q}{4} \right) \\ & + NT(2-n) \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) - T \ln 2 - N \frac{J_0}{2} m^2 - N(n-1) \frac{\beta J^2}{4} q^2 - N \frac{\beta J^2}{4}. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Taking the limit $n \rightarrow 0$, we obtain an estimate of the free energy $[f] = [F]/N$ of the original system according to (A.8),

$$\begin{aligned} \beta[f] = & -\frac{1}{2} \left(\frac{1+2m+q}{4} \ln \frac{1+2m+q}{4} + \frac{1-2m+q}{4} \ln \frac{1-2m+q}{4} + \frac{1-q}{2} \ln \frac{1-q}{4} \right) \\ & + 2 \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) - \frac{\ln 2}{N} - \frac{\beta J_0}{2} m^2 + \frac{\beta^2 J^2}{4} (q^2 - 1). \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Finally, in the thermodynamic limit $N \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \beta[f] \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} & -\frac{1}{2} \left(\frac{1+2m+q}{4} \ln \frac{1+2m+q}{4} + \frac{1-2m+q}{4} \ln \frac{1-2m+q}{4} + \frac{1-q}{2} \ln \frac{1-q}{4} \right) \\ & + 2 \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) - \frac{\beta J_0}{2} m^2 + \frac{\beta^2 J^2}{4} (q^2 - 1). \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Note that the free energy is extensive in the thermodynamic limit.

A.4 Equation of state, critical behavior and phase diagram

We can now use the free energy (A.24) to investigate some properties of the Sherrington-Kirkpatrick spin glass. First, let us consider the ferromagnet limit, $J \rightarrow 0$. In such a case where all spins point in the same direction with average magnetization $m > 0$, we expect to find² $q = \langle s_i^{(\alpha)} s_i^{(\beta)} \rangle = m^2$. Substituting into (A.24) yields

$$\beta[f] = \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} - \frac{\beta J_0}{2} m^2, \quad (\text{A.25})$$

2. Note that replicas α and β could also occupy different broken symmetry states with opposite magnetization m and $-m$. This case would require to substitute one of the m 's in equation (A.16) by $-m$. Then the correlation $q = -|q|$ equals $-m^2$ in the ferromagnet limit. Inserting these substitutions into the following equations leaves the free energy unchanged.

which is the free energy of an Ising ferromagnet in the Bragg-Williams approximation [35, 55, 66]. Setting the derivative with respect to m equal to zero gives the usual mean-field self-consistency equation of the ferromagnet

$$m = \tanh \beta J_0 m. \quad (\text{A.26})$$

On the other hand, taking the mean coupling $J_0 = 0$ implies that there is no tendency for a majority of spins in a given replica to point in the same direction. The average magnetization is then $m = 0$. The free energy (A.24) thus becomes

$$\beta[f] = -\frac{1+q}{4} \ln(1+q) - \frac{1-q}{4} \ln(1-q) - \ln 2 + \frac{\beta^2 J^2}{4} (q^2 - 1), \quad (\text{A.27})$$

which is similar to the opposite of the Bragg-Williams free energy for the Ising ferromagnet with a coupling constant $\beta J^2/2$. Differentiation with respect to the order parameter q and setting it to zero yields to the spin glass self-consistency equation,

$$q = \tanh \beta^2 J^2 q, \quad (\text{A.28})$$

which looks like the ferromagnetic self-consistency equation (A.26) excepted for the quadratic dependence in β in the hyperbolic tangent. Equation (A.28) gives a maximum of the free energy (A.27) instead of a minimum. This is a consequence of the replica method. In the hyperlattice representation, we considered the distribution of states of the $n(n-1)/2$ pairs of replicas. Taking the limit $n \rightarrow 0$, we are now left with $-n/2$ pairs of replicas. Another way to picture this is to consider the number of replicas interacting with a given replica. This number is $n-1$ and tends to -1 when $n \rightarrow 0$. Hence, there is a change of sign in the number of pairs of replicas and in the coordination number in the replicas lattice when n becomes smaller than 1, which artificially reverses the sign of the free energy. This consequence of the replica method is not due to the hyperlattice representation and was also found in the Sherrington-Kirkpatrick solution as pointed out by Nishimori [80]. However, the hyperlattice representation is insightful as it enlightens some of the contradictions in the replica method. Indeed, the quasi-chemical entropy (A.21) is issued from combinatorics approximated using the Stirling formula, which stands for a macroscopic number of replicas $n \gg 1$. Then, taking the limit $n \rightarrow 0$ comes into contradiction with the previous hypothesis. Despite of this, the free energy (A.27), when maximized, seems to describe the correct physical behavior of the spin glass as the self-consistency equation (A.28) predicts a second order phase transition from the spin glass phase to the paramagnetic phase when $\beta^2 J^2 = 1$.

We will now focus on the critical behavior of the free energy (A.24). We start by expanding the free energy in a Taylor serie around the critical point $(m, q) \rightarrow (0, 0)$. We obtain,

$$\beta[f] \sim -\ln 2 + \frac{1}{2}(1 - \beta J_0)m^2 - \frac{1}{4}(1 - \beta^2 J^2)q^2 - \frac{1}{6}m^4 + \frac{1}{2}m^2q + 2m^2q^2 - \frac{1}{24}q^4 + \dots \quad (\text{A.29})$$

In the ferromagnet limit $q \sim m^2$, this expansion becomes

$$\beta[f] = -\ln 2 + \frac{1}{2}(1 - \beta J_0)m^2 + \left(\frac{1}{12} + \frac{\beta^2 J^2}{4} \right) m^4 + \dots \quad (\text{A.30})$$

The fourth order term in equation (A.30) is always positive, which makes this expansion equivalent to the Landau free energy and it takes exactly the form of the Ising ferromagnet when $J \rightarrow 0$. The critical temperature is determined by the change of sign in the second order term, that is $\beta_c J_0 = 1$ and the critical exponent of magnetization is that of the mean-field theory, $m \sim |t|^{1/2}$. In the spin glass limit $m \rightarrow 0$, expansion (A.29) gives

$$\beta[f] = -\ln 2 - \frac{1}{4}(1 - \beta^2 J^2)q^2 - \frac{1}{24}q^4 + \dots \quad (\text{A.31})$$

Here the change of sign in the second order term occurs at $\beta^2 J^2 = 1$ as pointed out in the previous paragraph, which means that the critical temperature is given by $\beta_c J = 1$. Taking the derivative of the free energy (A.31) with respect to q and setting it to zero yields

$$q^2 = -3 \left(1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right) = -3 \left(1 - \frac{1}{(t+1)^2} \right) = -3 \frac{t^2 + 2t}{t^2 + 2t + 1} \underset{t \rightarrow 0^-}{\sim} -6t,$$

where $t = (T - T_c)/T_c$. The critical exponent of the spin glass order parameter is then identical to that of the ferromagnet order parameter. This result differs from the Sherrington-Kirkpatrick solution which yields $q \sim |t|$ [81]. However, we obtained the same critical temperatures as Sherrington and Kirkpatrick.

The Sherrington-Kirkpatrick phase diagram can be obtained from the free energy (A.29) using extremization principles. We know that the equilibrium value of magnetization m minimizes the free energy while the equilibrium value of q maximizes the free energy. Hence, the equilibrium realisation of (m, q) should be a saddle point of $[f]$ which is a minimum along m and a maximum along q . Consider a strong coupling J between replicas and a weak coupling J_0 between spins in the same replica, which imposes $q > m^2$, that is the correlation between replicas is higher than random correlation of replicas with the same average magnetization. In such a case, the terms in m^2q and m^2q^2 in equation (A.29) always increase the free energy

when increasing $|m|$. Minimization of the free energy with respect to m thus implies $m = 0$, which means that the system is in a $m = 0$ spin glass phase below $T_c = J_0$. On the other hand, when the coupling between spins in the same replica $J_0 > 0$ is stronger than the coupling between replicas J , we expect the ferromagnetic behavior $m > 0$ and $q \sim m^2$. Hence, we should find a sharp transition from the spin glass to the ferromagnet when we increase J_0/J . This transition will occur when the minimum in the ferromagnet free energy (A.30) becomes deeper than the maximum in the spin glass free energy (A.31) is high. Therefore, to leading order in m and q , the transition happens when

$$\frac{1}{2}(1 - \beta J_0)m^2 = \frac{1}{4}(1 - \beta^2 J^2)q^2. \quad (\text{A.32})$$

In the vicinity of the critical point, $m^2 \sim -3t$ and $q^2 \sim -6t$. Hence, equation (A.32) yields

$$1 - \beta J_0 = 1 - \beta^2 J^2 \Rightarrow J_0/J = \beta J \underset{T \rightarrow T_c}{\sim} 1. \quad (\text{A.33})$$

The coupling between replicas βJ^2 increases when the temperature decreases, which requires a bigger average coupling J_0 to overcome the replicas interactions. We thus find the Sherrington-Kirkpatrick phase diagram represented on figure A.2.

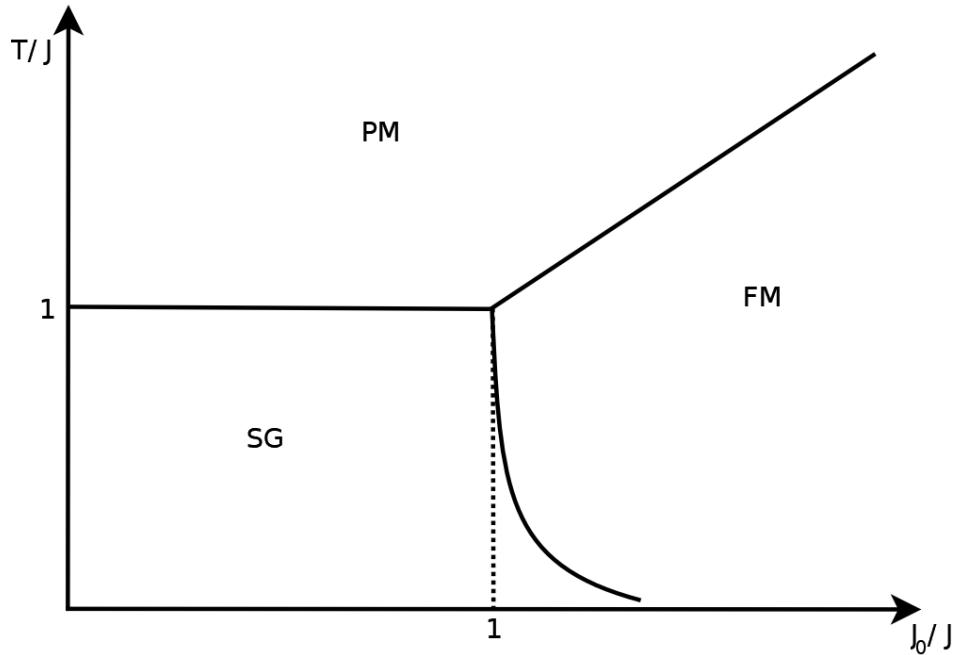


FIGURE A.2 Sherrington-Kirkpatrick phase diagram. The phases are noted "SG" for spin glass, "FM" for ferromagnet and "PM" for paramagnet.

A.5 Conclusion

The hyperlattice picture provides us with a physically insightful representation of the replica method. The correlations between replicas are interpreted like a 4-body interaction coupling two sites in a given replica with the same two sites in another replica. The tedious physical meaning of the replica method is emphasized when it comes to consider a macroscopic hyperlattice of size $N \times n$ with $n \rightarrow 0$. Having a lattice representation of the n -replica system permits to find an approximation of the free energy using mean-field theory with the lattice statistics formalism. This free energy model gives the same phases and critical temperatures than the Sherrington-Kirkpatrick model although the critical behavior of the spin glass phase is slightly different. The hyperlattice representation should nevertheless be convenient to derive better approximations of the free energy with more accurate methods like *Cluster Variation Method (CVM)* [69, 70] which provides a better description of short range order and cluster correlations than the quasi-chemical approximation.