Détermination théorique de l'ordre d'un changement de phase displacif à d dimensions

R. Conte

► To cite this version:

R. Conte. Détermination théorique de l'ordre d'un changement de phase displacif à d dimensions. Journal de Physique, 1974, 35 (1), pp.67-70. 10.1051/jphys:0197400350106700 . jpa-00208126

HAL Id: jpa-00208126

<https://hal.science/jpa-00208126>

Submitted on 1 Jan 1974

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 7.488 — 8.780

DÉTERMINATION THÉORIQUE DE L'ORDRE D'UN CHANGEMENT DE PHASE DISPLACIF A d DIMENSIONS

R. CONTE

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
 Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 20 juillet 1973)

Résumé. — On étudie une transition displacive dans un cristal cubique à d dimensions, comportant par maille deux atomes dont l'un est assez lourd pour être traité comme immobile. On suppose que les atomes légers ressentent un potentiel effectif anharmonique dû aux atomes lourds et sont couplés entre premiers voisins par un terme harmonique. Un traitement variationnel montre alors que la transition n'est du second ordre que pour une dimension supérieure à 4 et pour un couplage assez grand devant la partie harmonique du potentiel effectif ; dans tous les autres cas, en particulier à 3 dimensions, le modèle donne une transition du premier ordre.

Abstract. — We study a displacive phase transition in a d -dimensional diatomic cubic crystal, one of the atoms being heavy enough to be considered as motionless. The motion of light atoms is ruled by an effective anharmonic potential due to heavy atoms and by a nearest-neighbour coupling. A variational calculation shows the transition to be second-order only for a dimensionality greater than four and if the coupling is strong when compared with the harmonic part of the effective potential ; otherwise, particularly in the three-dimensional case, this model leads to a first-order transition.

Introduction. — Considérons un réseau cubique à deux atomes par maille dans un espace à d dimensions. La variation du spectre de phonons étant surtout le fait des branches optiques lors d'un changement de phase displacif du deuxième ordre, nous faisons abstraction des modes acoustiques en supposant l'un des deux sous-réseaux rigides ; cela revient à supposer que le sous-réseau rigide agit sur le sous-réseau mobile par l'intermédiaire d'un potentiel effectif, hypothèse certainement bonne si l'un des deux atomes est lourd.

Nous supposons donc que les atomes légers sont soumis à un potentiel anharmonique créé par le sous-réseau fixe et couplés entre eux par un terme harmonique, ce qui donne pour l'énergie potentielle

$$V = \sum_{1\alpha} \left(\frac{1}{2} A x_{1\alpha}^2 + \frac{1}{4} B x_{1\alpha}^4 \right) + \sum_{11'\alpha} \frac{1}{2} C (x_{1\alpha} - x_{1'\alpha})^2$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, d$$

où $x_{1\alpha}$ est la composante α du déplacement de l'atome léger de la maille 1 à partir d'un réseau cubique de référence à zéro degré ; la sommation dans le deuxième terme est étendue à toutes les liaisons entre premiers voisins (atomes distants de a).

En l'absence de déformations, le paramètre d'ordre est

$$\eta = \|\boldsymbol{\eta}\| = \left\| \langle \mathbf{x}_1 \rangle \right\|.$$

Nous supposons qu'au zéro absolu les atomes légers

ont tous glissé de la même quantité dans la direction $(1, 1, \dots, 1)$: il suffit pour cela que le potentiel soit un potentiel dit de « double puits » ($A < 0$, $B > 0$), auquel cas à température nulle et dans la limite classique η^2 vaut

$$\eta_0^2 = -\frac{Ad}{B}.$$

Nous nous proposons de discuter l'ordre de ce changement de phase en fonction des paramètres A , B , C du potentiel et de la dimension d de l'espace.

Soit donc

$$\mathbf{x}_1 = \boldsymbol{\eta} + \mathbf{u}_1$$

la position de l'atome mobile de la maille 1 à la température T . η est nul dans la phase désordonnée et non nul dans la phase ordonnée. La phase la plus stable à cette température est déterminée par les minima en η de l'énergie libre $F(T, \eta)$. Le calcul exact de cette énergie libre étant impossible, nous utilisons une méthode variationnelle [1], [2] dite du « phonon self-consistent » à partir d'un opérateur densité d'essai $\rho_0 = e^{-\beta H_0}$ de particules indépendantes sur lequel on sache effectuer les traces.

Prenons par exemple $H_0 = T + V_0$, T étant l'énergie cinétique et V_0 une forme quadratique des déplacements de même symétrie que V :

$$H_0 = T + \sum_{1\alpha} \frac{1}{2} A^* u_{1\alpha}^2 + \sum_{11'\alpha} \frac{1}{2} C^* (u_{1\alpha} - u_{1'\alpha})^2$$

où les paramètres variationnels sont les deux quantités A^* et C^* .

L'énergie libre variationnelle, dans une approximation semi-classique où H et H_0 commutent, s'écrit :

$$F_v = F_0 + \langle H - H_0 \rangle$$

où F_0 est l'énergie libre $-\frac{1}{\beta} \text{Log tr } e^{-\beta H_0}$ et où $\langle \rangle_0$, que nous noterons désormais $\langle \rangle$, désigne la trace prise avec ρ_0 pour opérateur-densité. Les états propres de H_0 sont des états d'oscillateurs harmoniques indépendants indicés par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et l'indice de branche τ :

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\tau=1}^d \omega_{\mathbf{k}\tau}^2 u_{\mathbf{k}\tau} u_{-\mathbf{k}\tau}$$

F_v a pour expression :

$$F_v = F_0 + N \left[\frac{1}{2} A (\eta^2 + \langle u^2 \rangle) + \frac{1}{4} B \left(\frac{\eta^4}{d} + \frac{6}{d} \eta^2 \langle u^2 \rangle + \frac{3}{d} \langle u^2 \rangle^2 \right) + \frac{1}{2} C \langle v^2 \rangle \right] - N \left[\frac{1}{2} A^* \langle u^2 \rangle + \frac{1}{2} C^* \langle v^2 \rangle \right]$$

les diverses valeurs moyennes étant données par :

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathbf{k}\tau} u_{-\mathbf{k}\tau} \rangle &= \sigma_{\mathbf{k}\tau} = \sigma_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{2 \omega_{\mathbf{k}}} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right) \\ \langle u^2 \rangle &= \frac{d}{m} \int_V \sigma_{\mathbf{k}} dv \quad \langle v^2 \rangle = \frac{d}{m} \int_V \left(\sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_{\alpha} a}{2} \right) \sigma_{\mathbf{k}} dv \\ F_0 &= \frac{Nd}{\beta} \int_V \text{Log} \left(2 \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right) \right) dv \end{aligned}$$

où dv désigne l'élément de volume du cube de côté unité à d dimensions :

$$dv = \prod_{\alpha=1}^d \frac{a}{\pi} dk_{\alpha}.$$

Les équations de stationnarité de F_v par rapport à A^* , C^* et η équivalent alors au système

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{N} \frac{\partial F_v}{\partial \langle u^2 \rangle} = \frac{A}{2} + \frac{3B}{2d} (\eta^2 + \langle u^2 \rangle) - \frac{A^*}{2} \\ 0 &= \frac{1}{N} \frac{\partial F_v}{\partial \langle v^2 \rangle} = \frac{C}{2} - \frac{C^*}{2} \\ 0 &= \frac{1}{N} \frac{\partial F_v}{\partial \eta} = \eta \left[A + \frac{B}{d} (\langle \eta^2 \rangle + \langle u^2 \rangle) \right]. \end{aligned}$$

On vérifie bien l'absence de renormalisation des interactions entre atomes mobiles que l'on avait supposée lors de la donnée de V : le spectre des ω^2 se décale donc par une simple translation lorsque la température varie. D'autre part η^2 reste proportionnel au carré de la fréquence optique en centre de zone : si donc le changement de phase est du deuxième ordre, on observe un mode mou optique.

avec

$$\omega_{\mathbf{k}\tau}^2 = \omega_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{m} \left(A^* + 4 C^* \sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_{\alpha} a}{2} \right).$$

Dans l'approximation harmonique, le spectre de phonons serait constitué de d branches optiques confondues, et ceci dans toute direction de l'espace réciproque.

Si l'on désigne les éléments du tenseur de corrélation des déplacements par

$$\langle u^2 \rangle = \left\langle \sum_{\alpha} u_{1\alpha}^2 \right\rangle$$

et

$$\langle v^2 \rangle = \left\langle \sum_{\alpha} (u_{1\alpha} - u_{1'\alpha})^2 \right\rangle$$

A l'aide des équations variationnelles ci-dessus, nous allons étudier la transition successivement par deux méthodes : d'abord en cherchant la variation du paramètre d'ordre avec la température, ensuite par l'étude directe de la dépendance en η de l'énergie libre $F(T, \eta)$.

1. Etude du paramètre d'ordre. — La variation du paramètre d'ordre en fonction de la température est donnée par

$$\eta^2 = -\frac{Ad}{B} - \frac{3d}{m} \int_V \frac{\hbar}{2 \omega_{\mathbf{k}}} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right) dv$$

avec

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{m} \left(\frac{2B}{d} \eta^2 + 4C \sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_{\alpha} a}{2} \right).$$

Pour discuter plus aisément cette variation, nous effectuons dorénavant un traitement classique :

$$\begin{aligned} \eta^2 &= -\frac{Ad}{B} - 3dk_B T \times \\ &\times \int_V \frac{dv}{\frac{2B}{d} \eta^2 + 4C \sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_{\alpha} a}{2}} \end{aligned}$$

$\eta = 0$ définit l'éventuel changement de phase du deuxième ordre. Pour une dimension $d \leq 2$ il n'en existe donc pas car $\langle u^2 \rangle$ est infini dans la phase désordonnée. Pour $d > 2$, l'intégrale a un sens pour toute valeur de η :

$$k_B T_c = - \frac{AC}{3 B I_d(0)}$$

avec

$$I_d(y) = \int_V \frac{dv}{y + 4 \sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_\alpha a}{2}}.$$

Au voisinage de T_c la pente est donnée par

$$\frac{dT}{d\eta^2} = \frac{T_c}{\eta_0^2} \left[-1 + \frac{2A}{C} \frac{I'_d(0)}{I_d(0)} \right].$$

Pour $d \leq 4$, $I'_d(0)$ n'a pas de sens et, lorsque $\eta \rightarrow 0$, T est supérieur à T_c : le deuxième ordre est impossible.

En revanche, pour $d > 4$, η présente au voisinage de T_c le comportement de Landau mais on distingue une valeur critique K_d du rapport $-A/C$, qui régit l'ordre de la transition. Cette valeur ne dépend que de la structure géométrique du cristal :

$$K_d = -2 \frac{I_d(0)}{I'_d(0)}.$$

Le changement de phase est du premier ordre lorsque $-A/C$ est supérieur à ce seuil ; dans le cas contraire, on vérifie bien qu'il est du second ordre.

De cette étude, il ressort que le paramètre d'ordre présente au voisinage de la température T_c solution de l'équation $\eta^2 = 0$ (dont nous venons de voir qu'elle n'est une température de transition que dans certains cas bien précis) un comportement dépendant fortement de la dimension d de l'espace. Si on note β l'exposant défini, en principe au-dessous de T_c , par :

$$\eta \underset{T \rightarrow T_c}{\sim} |T - T_c|^\beta$$

on obtient :

$d=1$	$T_c=0$	$\beta=1$	$T \sim \eta$
$d=2$	$T_c=0$	$\beta=+\infty$	$T \sim (-\text{Log } \eta)^{-1}$
$d=3$	$T_c>0$	$\beta=1$	$T - T_c \sim \eta$
$d=4$	$T_c>0$	$\beta=\frac{1}{2}$	$T - T_c \sim -\eta^2 \text{Log } \eta$
$d>4$	$T_c>0$	$\beta=\frac{1}{2}$	$ T - T_c \sim \eta^2$

On a tracé ci-contre les courbes correspondantes dans les différents cas.

FIG. 1.

2. Dépendance en η de $F(T, \eta)$. — Suivant la théorie de Landau des changements de phase du second ordre [3], nous étudions maintenant le développement de $F(T, \eta)$ en série de η .

Après minimisation par rapport à tous les paramètres variationnels sauf η , l'énergie libre s'écrit :

$$\frac{1}{N} F(T, \eta) = \frac{A}{3} \eta^2 + \frac{B}{6d} \eta^4 + d \frac{k_B T}{2} \int_V \text{Log} \left(\frac{2B}{Cd} \eta^2 + \sum_{\alpha=1}^d 4 \sin^2 \frac{k_\alpha a}{2} \right) dv$$

$\langle u^2 \rangle$ ayant été substitué à l'aide de la relation suivante qui se déduit des équations variationnelles :

$$\langle u^2 \rangle = - \frac{Ad}{3B} - \frac{\eta^2}{3}.$$

Quelle que soit la dimension d , $F(T, \eta)$ ne possède donc de développement limité que jusqu'à un certain ordre, qui dépend de la dimension :

$$\frac{1}{N} F(T, \eta) = \frac{1}{N} F(T, 0) + \frac{A}{3} \eta^2 + \frac{B}{6d} \eta^4 + k_B T \left[-\mathcal{F}_{n-1} \left(-\frac{B}{C} \eta^2 \right) + (-1)^{n-1} S \left(\frac{B}{C} \eta^2 \right) \right].$$

Dans cette expression, n est l'ordre limite du développement ($d = 2n$ pour d pair, $d = 2n - 1$ pour d impair), $\mathcal{F}_{n-1}$ un polynôme de degré $n - 1$ à coefficients positifs, S le terme singulier qui, à un facteur positif près, se comporte en $|\eta|^d$ pour d impair et en $-\eta^d \text{Log } \eta$ pour d pair.

Puisque la théorie de Landau requiert que $F(T, \eta)$ soit développable au quatrième ordre inclus en η , on en conclut d'abord que, pour d inférieur ou égal à 4, la transition est du premier ordre si elle existe. Au-delà de 4 dimensions, le développement s'écrit encore

$$\frac{1}{N} F(T, \eta) = \frac{1}{N} F(T, 0) + \left[\frac{A}{3} + \frac{B k_B T}{C} I_d(0) \right] \eta^2 + \left[\frac{B}{6d} + \frac{B^2 k_B T}{C^2 d} I'_d(0) \right] \eta^4 + \dots$$

Comme le prévoit la théorie de Landau, la comparaison avec les résultats de la première méthode montre d'une part que la température critique est bien donnée par l'annulation du coefficient de η^2 , d'autre part que le signe du coefficient de η^4 détermine l'ordre.

3. Remarques diverses et conclusion. — Lorsque d croît, le comportement en $1/d$ du seuil K_d favorise le second ordre aux dépens du premier.

— Dans le traitement quantique, la température critique est donnée par

$$k_B T_c = \hbar \sqrt{\frac{C}{m}} f \left(\frac{-4A\sqrt{mC}}{3B\hbar} \right)$$

où f est la fonction définie par

$$x = \int_V \frac{1}{\sqrt{\sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_\alpha a}{2}}} \coth \left(\frac{\sqrt{\sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_\alpha a}{2}}}{f(x)} \right) dv.$$

La principale différence avec le traitement classique provient de la condition

$$\frac{-4 A \sqrt{mC}}{3 B \hbar} > \int_v \frac{dv}{\sqrt{\sum_{\alpha=1}^d \sin^2 \frac{k_{\alpha} a}{2}}}$$

qui exprime qu'une énergie caractéristique doit rester petite devant la température critique classique. Dans le cas limite où cette énergie est très petite, la température critique se développe en

$$k_B T_c = (k_B T_c)_{\text{classique}} + \frac{\hbar^2 B}{4 mA} + \dots$$

— Si le paramètre C est nul, quel que soit d , le système est identique à un système à zéro dimension (modèle d'Einstein anharmonique), qui ne peut donc pas présenter de transition.

— L'inégalité qui détermine l'ordre ne dépend que de la symétrie du cristal et de l'importance respective des termes harmoniques du potentiel ; elle est en particulier indépendante du terme anharmonique.

Conclusion. — Nous insisterons seulement sur le fait qu'à trois dimensions, de simples considérations de symétrie ne laissent pas prévoir un terme cubique dans le développement de l'énergie libre, qui est une fonction paire de η . C'est, comme bien souvent dans les phénomènes critiques, l'absence d'analyticité de l'énergie libre qui introduit un terme singulier en $|\eta|^3$ (point de branchement) donc impose une transition du 1^{er} ordre.

Remerciements. — Nous exprimons nos plus vifs remerciements à N. Boccara et G. Sarma qui ont suggéré cette étude et dont les conseils fructueux ont permis la réalisation.

Bibliographie

- [1] BOCCARA, N. and SARMA, G., *Physics* **1** (1965) 219.
- [2] GILLIS, N. S., WERTHAMER, N. R. and KOEHLER, T. R., *Phys. Rev.* **165** (1968) 951.
- [3] LANDAU et LIFCHITZ, *Physique statistique*.