

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3ÈME CYCLE

par

ALAIN LEROUX

sujet

ASPECTS GÉOMÉTRIQUES DES PHÉNOMÈNES CRITIQUES

Soutenue le 16 Décembre 1974 devant la commission d'Examen

M. LACAZE

Président

MM. BLOCH

PAPOULAR

Examineurs

PERETTO

RENARD



M. Michel SOUTIF
M. Gabriel CAU

Présidents M. Louis NEEL
Vice-Présidents MM. Lucien BONNETAIN
Jean BENOIT

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANCE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	ASCARELLI Gianni	Physique
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	BELORIZKY Elle	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BRUGEL Lucien	Energétique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LIU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héliéne	Pharmacodynamique
M.	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
M.	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABBEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CABOT	Mathématiques appliquées
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	DENIS Bernard	Cardiologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'I.N.P.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie, Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
SANTON Lucien	Mécanique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
----------------------	------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BLOCH Daniel	Physique du solide et Cristallographie
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
MOREAU René	Mécanique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
FOULARD Claude	Automatique
GUYOT Pierre	Chimie minérale
JOUBERT Jean Claude	Physique du solide
LACOUME Jean Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Physique atomique
LESPINARD Georges	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

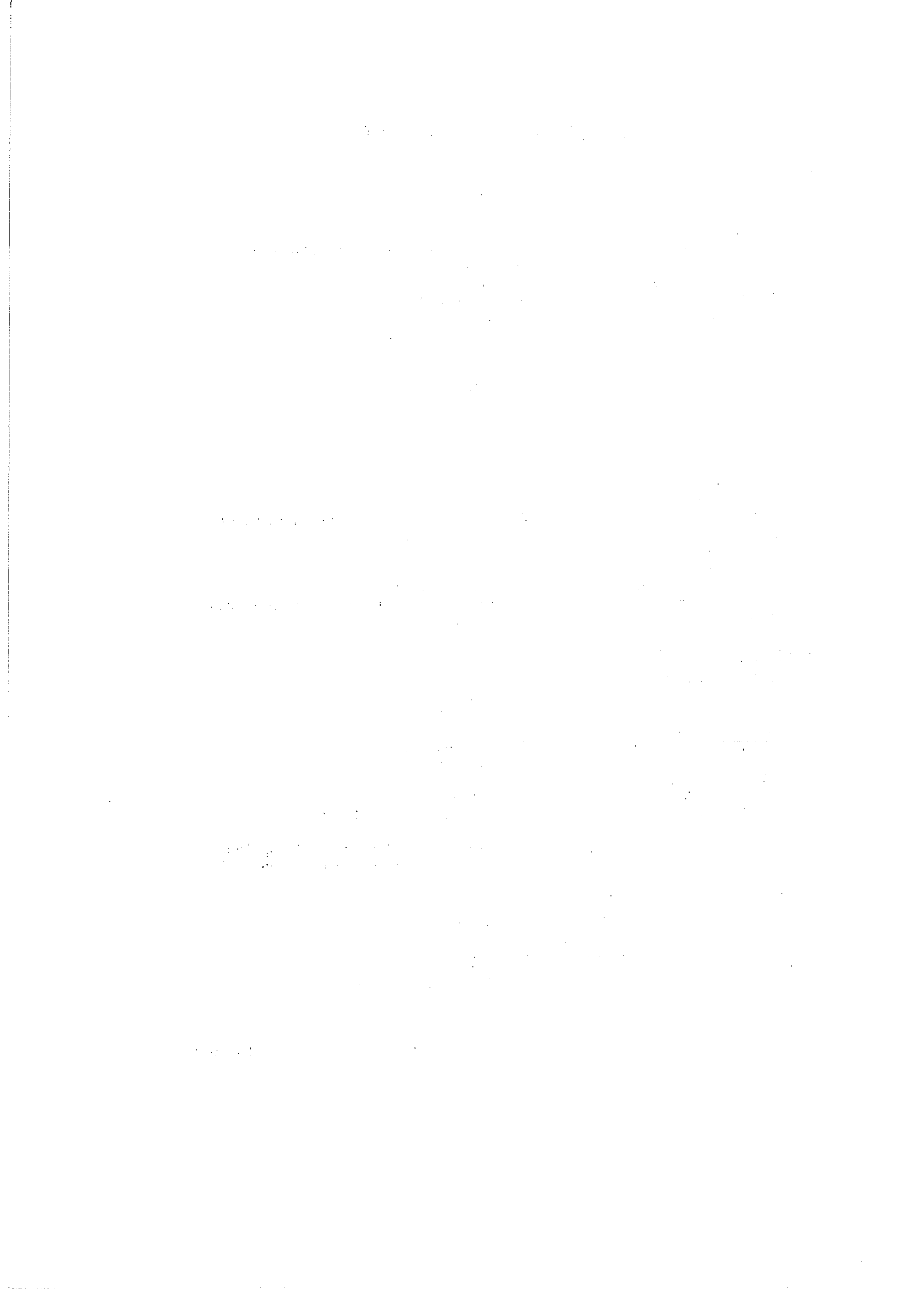
MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Doré	Automatique
---------------------	-------------

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M. ANCEAU François	Mathématiques appliquées
--------------------	--------------------------

Fait à St Martin d'Hères JANVIER 1974



Je tiens ici à remercier le Laboratoire des Très Basses Températures de m'avoir accueilli pendant la durée de cette thèse, et spécialement Monsieur Lacaze, son Directeur,

Je remercie Monsieur Papoular qui m'en a proposé le sujet. Il a dirigé et suivi constamment ce travail, au cours de discussions nombreuses et amicales, auxquelles Monsieur Renard a également pris part.

Je remercie également Mademoiselle Fauvel d'avoir tapé cette thèse, et ce ne fut pas une petite affaire de transcrire le manuscrit.

Je remercie en outre Madame Trévisson qui s'est chargée de sa reproduction.

Je remercie enfin Messieurs Bloch, Lacaze, Papoular, Peretto et Renard d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

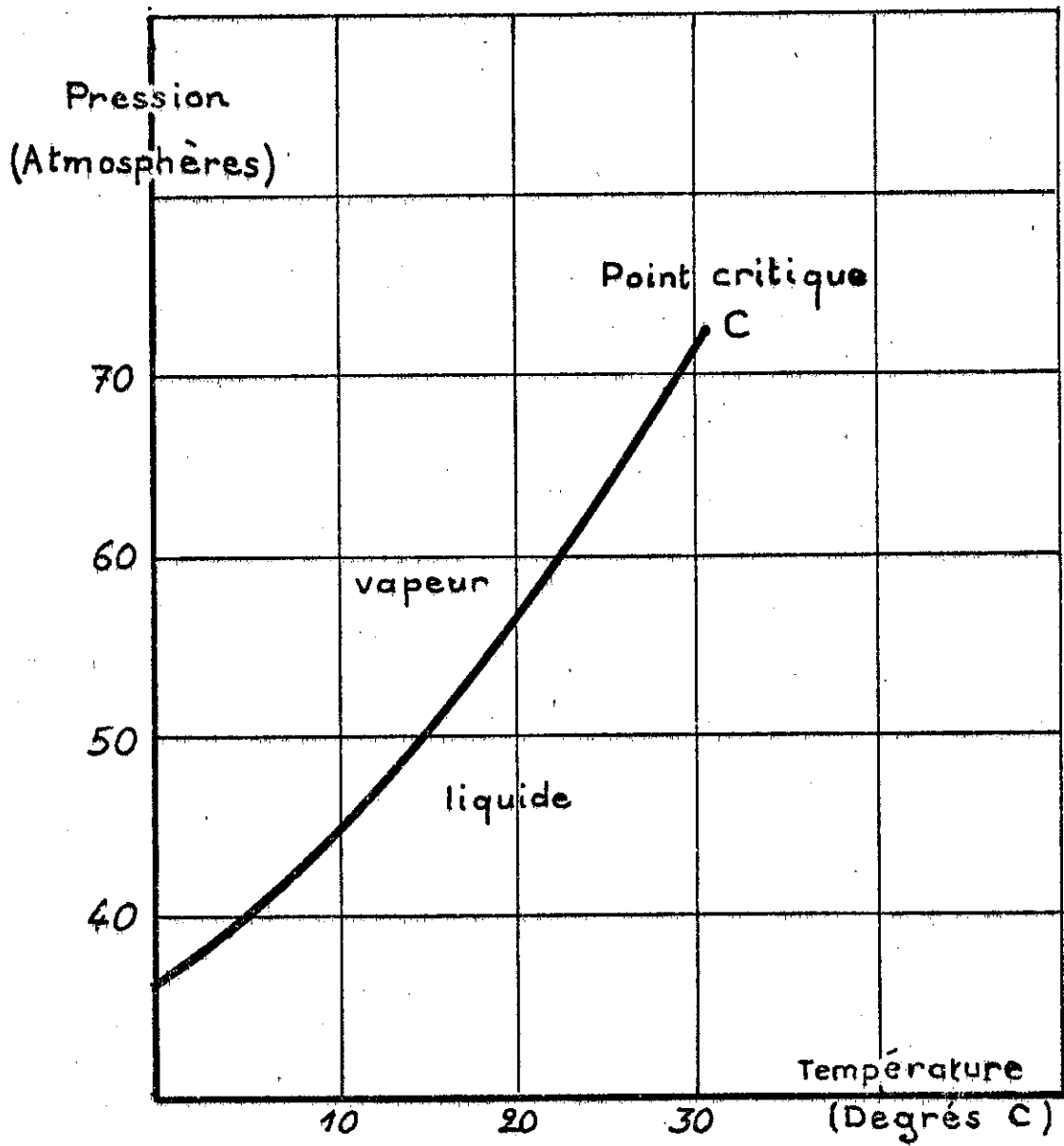


Fig. 1 - Courbe d'équilibre liquide-vapeur du dioxyde de carbone (d'après Andrews (1))

Bien que la découverte du premier phénomène critique soit ancienne (l'article d'Andrews ⁽¹⁾ sur le point critique du dioxyde de carbone date de 1869), l'étude de ces phénomènes connaît actuellement un développement considérable (la majeure partie des articles sur le sujet a été publiée depuis 1967). Ce regain d'intérêt résulte de plusieurs causes : il existe un grand nombre de systèmes physiques présentant des points critiques, et le comportement de ces systèmes est analogue au voisinage de ces points. C'est l'idée de l'Universalité des phénomènes critiques. Une deuxième raison de ce regain est que les progrès de la théorie quantique des champs ont fourni l'outil mathématique nécessaire à la résolution, au moins approchée d'une partie de ces problèmes ⁽²⁾.

1) Définition d'un point critique

Mais d'abord qu'est-ce qu'un point critique ?

Prenez l'exemple, historique, du dioxyde de carbone. A une température inférieure à 31°C environ, il est possible de liquéfier ce gaz par compression, puis de le solidifier. Pour des valeurs supérieures de la température, ce n'est plus possible ; le fluide reste homogène, quelle que soit la pression appliquée. Il existe donc un point d'arrêt E (voir fig. 1) de la courbe d'équilibre liquide vapeur au delà duquel il n'existe qu'une seule phase, autour de ce point, on peut passer continûment du liquide à la vapeur sans que le fluide cesse d'être homogène.

L'examen de ce qui se passe très près du point critique montre que la différence de densité des deux phases s'y annule, que la compressibilité du fluide y est très grande, que toute la masse du fluide devient opalescente, et que le système atteint très lentement son état d'équilibre. Ces deux dernières observations traduisent des fluctuations très importantes, très étendues et très lentes.

Nous appellerons paramètre d'ordre toute grandeur caractérisant la différence entre les deux phases (ici ce peut être la différence des masses volumiques $\rho_l - \rho_g$; ce peut être également la chaleur latente de changement d'état) ; Susceptibilité la dérivée du paramètre d'ordre par

rapport à la grandeur thermodynamique conjuguée (la grandeur conjuguée à la masse volumique est la pression, celle conjuguée à la chaleur latente est la température ; les susceptibilités correspondantes sont donc la compressibilité isotherme d'une part, le quotient $\frac{C_p}{T}$ de l'autre). La longueur de corrélation sera une grandeur associée (d'une façon que nous préciserons plus loin) à l'étendue des fluctuations.

Les caractères généraux d'un point critique seront :

- l'annulation du (ou des) paramètre(s) d'ordre,
- la divergence de la (ou des) susceptibilité(s) associée(s),
- la divergence de la (ou des) longueur(s) de corrélation,
- le ralentissement des fluctuations.

2) L'universalité des phénomènes critiques ; les exposants critiques

Tous les fluides présentent les mêmes caractéristiques en leur point critique, et de plus, si l'on mesure les grandeurs d'état en unités réduites (P/P_C , T/T_C , V/V_C etc...), les courbes de coexistence se correspondent rigoureusement (fig. 2). C'est la loi des "états correspondants".

Pour un fluide pur, on a :

$$(\rho_l - \rho_v)^3 \sim \text{Cte} \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad \text{pour } P = P_C \text{ près de } T_C \quad (1)$$

Les aimants ont un comportement analogue près de leur point de Curie lorsque l'on choisit le moment magnétique en champ nul comme paramètre d'ordre et l'on obtient

$$M^3 \sim \text{Cte} \times \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad \text{près du point critique} \quad (2)$$

Considérons également le cas d'un mélange binaire AB partiellement miscible. Le diagramme de concentration (fig. 3) du composant B dans le mélange est séparé en deux régions, l'une instable, où le mélange se scinde en deux phases, l'autre stable et homogène, ces deux régions étant séparées par la ligne de démixtion.

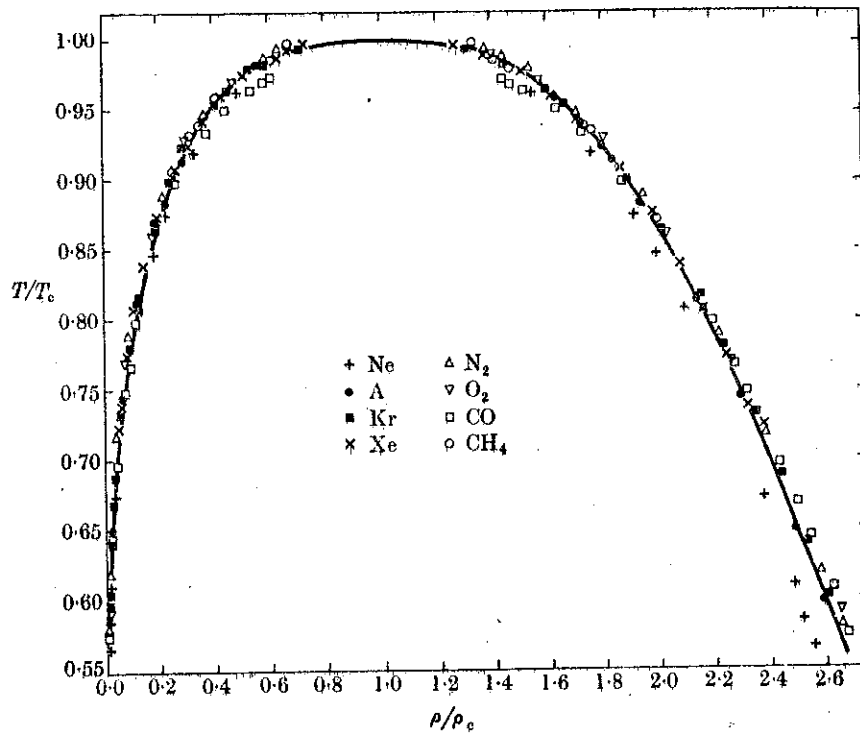


Fig. 1.8. Measurements on eight fluids of the coexistence curve (a reflection of the $P\rho T$ surface in the ρT plane analogous to Fig. 1.3). The solid curve corresponds to a fit to a cubic equation, i.e. to the choice $\beta = \frac{1}{3}$, where $\rho - \rho_c \sim (-\epsilon)^\beta$. From Guggenheim (1945).

Fig. 2 - Courbe de coexistence de fluides purs (tiré de "Phases transitions and Critical Phenomena" de Stanley).

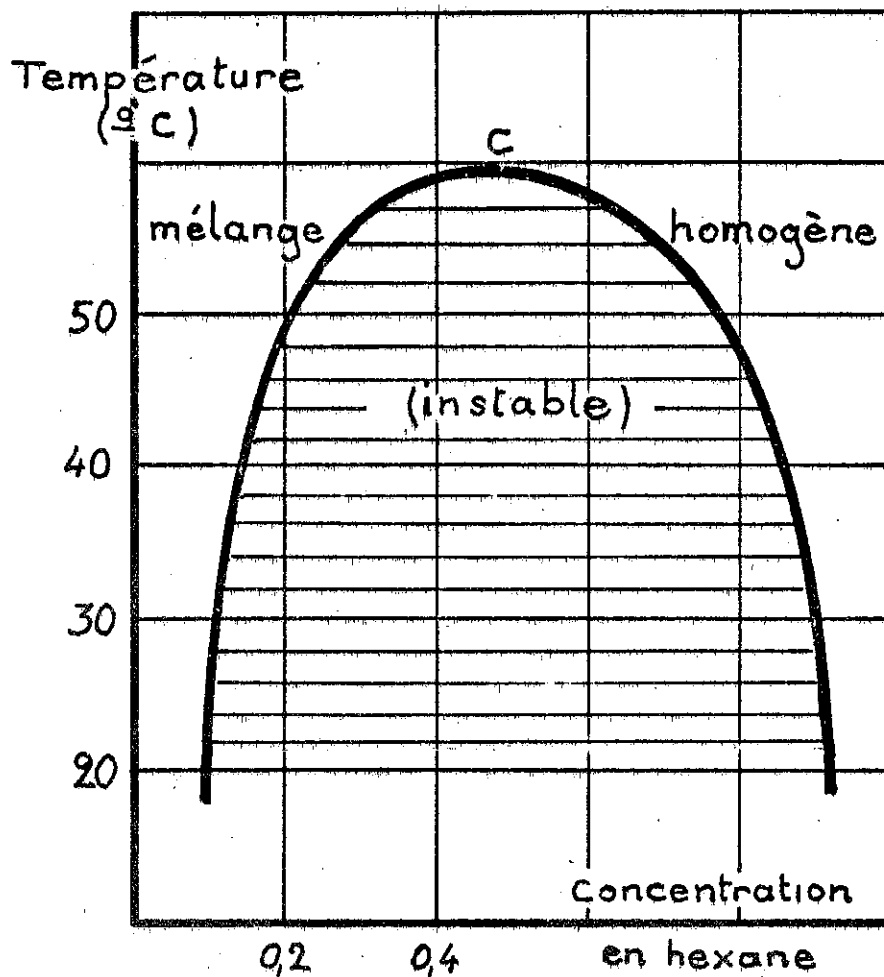


Fig. 3 - Courbe de démixtion du mélange aniline-hexane (d'après Physique de l'état liquide Damois 1942)

La pression de démixtion passe par un maximum en fonction de la concentration en un point C. Au voisinage de C, on observe une divergence de la compressibilité osmotique $\frac{\delta X_B}{\delta \mu_{T,P}}$, où $\mu = \frac{\mu_A}{m_A} - \frac{\mu_B}{m_B}$, et l'annulation du paramètre d'ordre $X_R - X_P$ (où X_R est la concentration de la phase riche en B, X_P celle de la phase "pauvre"). On observe également une opalescence critique indiquant la divergence de la longueur de correlations

$$\text{pour } X \sim X_C \text{ on a } (X_R - X_P)^3 = \text{Cte} \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad (3)$$

Ces trois exemples montrent que les phénomènes critiques ne présentent pas que des analogies qualitatives, mais que les caractères communs sont beaucoup plus profonds. Ceux-ci ne seront cependant mis en évidence que près du point critique. En particulier, les équations d'état, exprimées en unités sans dimensions, auront la même forme.

Expérimentalement, l'équation d'état n'est pas directement accessible. C'est pourquoi on est amené à définir des exposants critiques. Un exemple d'exposant critique est β défini par

$$\begin{aligned} \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|^\beta &= \text{Cte} \times \left(\frac{\rho - \rho_C}{\rho_C} \right) \quad \text{pour le fluide pur,} \\ &= \text{Cte} \times M \quad \text{pour l'aimant.} \\ &= \text{Cte} \times \left(\frac{X - X_C}{X_C} \right) \quad \text{pour le mélange binaire.} \end{aligned}$$

(d'après ce qui a été dit, on a sensiblement $\beta = 1/3$ dans ces trois cas).

On définit l'exposant critique λ d'une grandeur G en fonction du paramètre μ par

$$\lambda = \lim_{\mu \rightarrow \mu_C} \frac{\delta \text{Log } G}{\delta \text{Log } \mu} \quad (4)$$

Cette définition implique une restriction importante sur la forme de l'équation d'état. Elle suppose que toutes les grandeurs thermo-

dynamiques varient suivant une loi en puissance près d'un point critique.
 Elle élimine les fonctions de type $G(\mu) = \exp \mu$ par exemple. Elle ne permet pas de distinguer $G(\mu) = \text{Cte}$ de $G(\mu) = \text{Log } \mu$, ou $G(\mu) = \mu^a$ de $G(\mu) = \mu^a \text{Log } \mu$. C'est là un point faible de la définition : $\lambda = 0$ peut correspondre soit à une constante, soit à une fonction en échelon, soit à une divergence logarithmique.

3) Limites de l'hypothèse d'universalité ; la "semi-universalité" les lois d'échelle

L'hypothèse d'universalité se traduira donc expérimentalement par le fait que les exposants critiques doivent être indépendants du système considéré. Qu'en est-il en réalité ?

Système considéré	Fluides		Aimants			Supraconducteurs	Modèle d'Ising
	CO ₂	Xe	Ni	EuS	CrBr ₃		
Exposant critique β	0,34	0,35	0,42	0,33	0,368	0,500	0,312
Incertitude approximative	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005	0,001

Le tableau ci-dessus montre que les écarts entre les différentes des exposants peuvent dépasser largement les marges d'incertitude. Faut-il pour autant renoncer à l'idée d'universalité ? Un examen attentif de tous les résultats expérimentaux actuellement disponibles montre qu'en fait, il existe plusieurs classes différentes d'exposants critiques mais qu'à l'intérieur d'une même classe, les exposants homologues sont identiques pour des systèmes dont la nature physique peut être très différente.

Par exemple, les cristaux liquides, les supraconducteurs et certains cristaux ferroélectriques appartiennent à l'une de ces classes, les fluides purs et les mélanges binaires à une autre ; les aimants isotropes et les anisotropes à des classes différentes...

4) Paramètres régissant les classes d'exposants critiques

Les grandeurs qui déterminent l'appartenance à l'une ou l'autre de ces classes ⁽³⁾ sont la portée des interactions σ , la dimension d'espace d , et la "dimension de spin" s .

La dimension d'espace n'est pas nécessairement $d = 3$: si l'interaction n'est importante qu'entre des files parallèles d'atomes, on a $d = 1$ ⁽⁴⁾ ; c'est le cas de certains antiferromagnétiques. Elle peut se faire seulement dans des plans ; alors $d = 2$ ⁽⁵⁾. De plus, il n'est pas sans intérêt théorique de considérer d comme l'une des variables du problème.

La portée de l'interaction est définie par :

$J(r) = Cte/r^{d+\sigma}$. ($J(r)$ est l'énergie de l'interaction qui donne lieu à la transition de phase, en fonction de la distance r entre les atomes impliqués dans celle-ci).

La dimension du champ n se définit par la symétrie de rotation de la grandeur caractérisant la transition. Ce peut être un scalaire ($n = 1$), comme dans le cas des fluides ; ce peut être un vecteur ($n = 3$), comme dans celui des aimants (la grandeur caractéristique étant le moment magnétique), ou un tenseur d'ordre supérieur, comme dans celui des cristaux liquides.

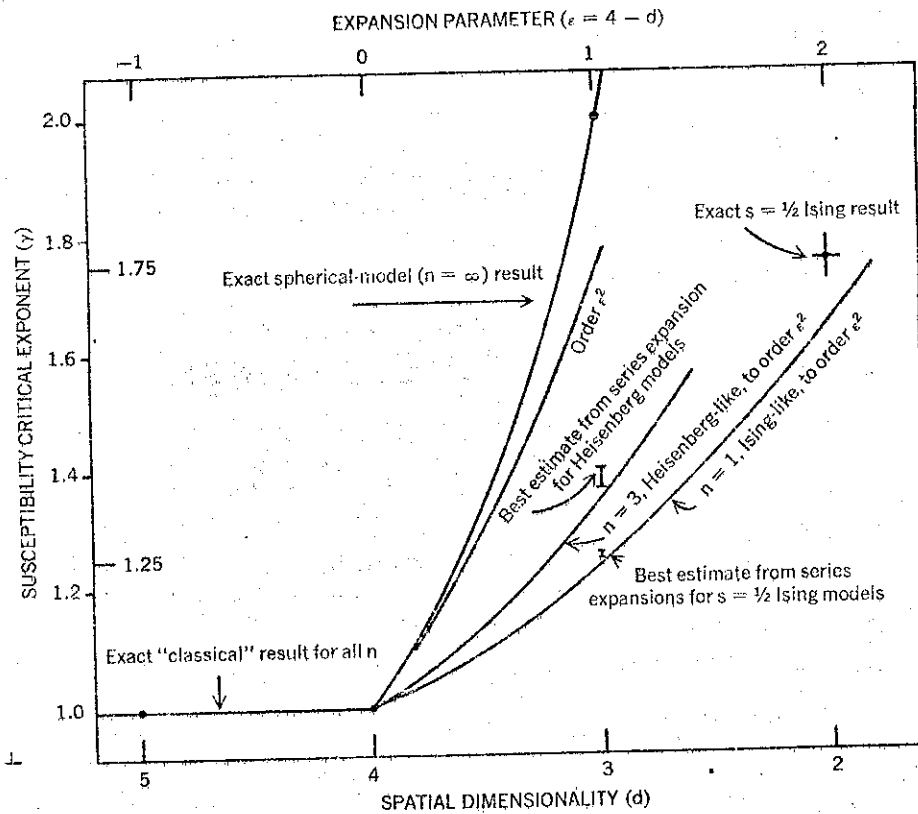
Si $d \leq 2$, la transition disparaît en général.

Si $2 \leq d \leq 4$, la classe d'exposants dépend de n et de σ .

Si $\sigma > 2$, et si $n = 1$, le système est de la classe du modèle d'Ising de spin $1/2$.

Si $n = 3$, il est de celle du modèle d'Heisenberg.

Si $n \rightarrow \infty$, il tend vers celle du modèle sphérique.



Predictions of the $\epsilon = 4 - d$ expansions for the susceptibility critical exponent γ , for different spin dimensionality: $n = 1$, Ising-like (fluids, alloys, etc); $n = 3$, Heisenberg-like (isotropic ferromagnets, etc); $n = \infty$, which corresponds to spherical model. Color shows exact second-order predictions (Wilson). For $d = 2$ the exact spin- $\frac{1}{2}$ Ising-model result $\gamma = 1.75$ is indicated by cross; for $d = 3$ the best numerical estimates for Ising and Heisenberg models are shown by an I; the black line for $n = \infty$ is the exact spherical-model result. Note that for $\epsilon < 0$ or $d > 4$ the "classical" or mean field value $\gamma = 1$ applies for all n . The values for $n = 2$, XY-like (superfluids, planar magnets) lie almost midway between those for $n = 1$ and 3.

Fig. 4 - Exponent critique γ
 (Tiré de "Physics To Day" (3))

Si $\sigma \leq 2$, la même discussion est valable, à condition de remplacer d par d_{eff} , où $d_{\text{eff}} = d + 4 - 2\sigma$...

Les résultats précédents laissent l'impression d'une grande disparité, comme tout énoncé d'une suite de théorèmes rigoureux ; en réalité, les exposants critiques varient relativement peu, comme le montre la figure 4. L'exposant γ , dont la variation γ est étudiée en fonction de d et de n , traduit la divergence de la susceptibilité :

$$\chi = \frac{T - T_c}{T_c}^{-\gamma}$$

On y voit que, pour n variant entre 1 et l'infini, γ varie de 1,25 à 2 (si $d = 3$), cette variation étant d'autant plus faible que n est plus grand. Il est donc possible de développer γ en série, en fonction de $1/n$ (6).

Dans la majeure partie des cas, les exposants critiques ont été obtenus par des méthodes d'approximation. Seuls, quelques modèles ont pu être résolus exactement : modèle d'Ising ($n = 1$), pour $d = 1$ et pour $d = 2$; modèle sphérique (n infini) ; modèle gaussien ; modèle de Landau,...

Dans tous les cas, (sauf celui du modèle de Landau si $d \neq 4$), il existe certaines relations entre exposants critiques, dites lois d'échelle, indépendantes de la classe d'exposants considérée.

Par exemple, si C_H est la chaleur spécifique d'un aimant à champ nul $C_H = \text{Cte} \times \frac{T - T_c}{T_c}^{-\alpha}$ et l'on a $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ (β et α ont été définis plus haut),

Ces lois d'échelle ont d'abord été obtenues sous forme d'inégalités (7) (telle $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$) que l'expérience a montré être des égalités. Kadanoff (8) en a donné ensuite une justification intuitive, qu'est venue étayer la théorie de Wilson (2).

L'examen de l'ensemble de ces lois d'échelle montre que tous les exposants critiques peuvent, pour un point critique ordinaire, se

déduire de deux d'entre eux seulement. Pour les points multicritiques dont nous parlerons plus loin, le nombre d'exposants indépendants est égal à l'ordre du point critique : point tricritique : 3 exposants indépendants, etc...

Cette brève présentation permet déjà de se rendre compte de la richesse du sujet. Elle nous a permis d'introduire, de façon un peu intuitive, les principales caractéristiques des points critiques : annulation du paramètre d'ordre, divergence de la susceptibilité associée, augmentation de l'amplitude des fluctuations et divergence de leur longueur de corrélation, ralentissement critique des fluctuations.

Elle nous a conduit à l'idée de "semi-universalité" des phénomènes critiques, à la notion de classes de points critiques, à la notion d'exposant critique, et de lois d'échelle.

Nous allons préciser dans le chapitre suivant nos notations, et les concepts qui ont servi de base à notre étude. Dans le chapitre II nous appliquerons ces idées au point critique ordinaire.

(Nous nous limiterons ici aux propriétés thermodynamiques statiques, laissant de côté les exposants liés à la viscosité, à la diffusivité, et à tous phénomènes de transport). Dans le chapitre III nous étendrons leur application aux points tricritiques, et plus particulièrement au cas des mélanges isotopiques d'Hélium.

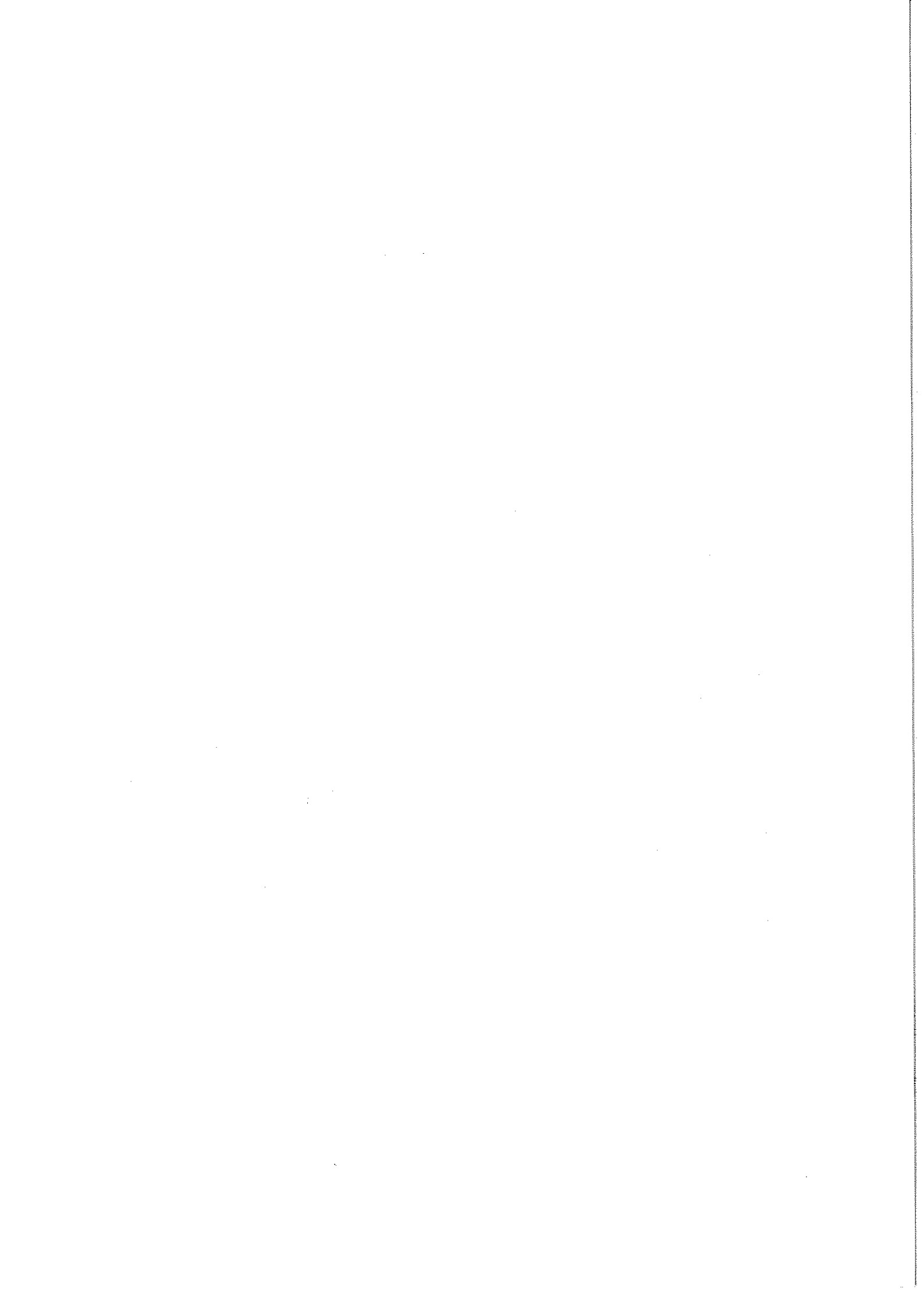
R E F E R E N C E S

- (1) ANDREWS, T "Bakerian Lecture. On the continuity of the gaseous and liquid states of matter" Phil. Trans. 159, p. 575.591 (1869)
- (2) WILSON : Phys. Rev. 179 1499 (1969) ; Phys. Rev. Letters 28, 548 (1972) ; Brezin Le Guillou et Al, Phys. Rev. D 8 p. 434 (1973) etc...
- (3) PERETTO : Introduction à la théorie des phénomènes critiques, non publié. (1974) - Un article de Physics To Day résume le problème (p.17 Mars 1972)
- (4) BIRGENEAU, DINGLE, HUTCHINGS, SHORANE, HOLT : Phys. Rev. Letters 26, 718 (1971)
- (5) BIRGENEAU, GUGGENHEIM, SHIRANE : Phys. Rev. Letters 22, 720 (1969)
- (6) SHANG KENG M.A. : (1972) Communication privée
- (7) RUSHBROOKE G.S. : J. Chem. Phys. 39, 842 (1963). GUFFITHS, Phys. Rev. letters 14, 623 (1965) ; J. chem. Phys. 43, 1958 (1965). FISHER Phys. Rev, 180, 594 (1969) etc...
- (8) KADANOFF : Physics, 2, 263 (1966)

Signalons en outre le livre de STANLEY :

"Introduction to phase transitions and critical phenomena"
(Clarendon Press Oxford 1971)

qui est une référence d'intérêt général sur le sujet.



CHAPITRE I

T H E O R E M E S G E N E R A U X

Pour déterminer l'état d'équilibre thermodynamique d'un système, il est nécessaire de connaître un certain nombre de grandeurs dites variables d'état. Parmi celles-ci on fait usuellement la distinction entre grandeurs intensives et grandeurs extensives, celles-là étant indépendantes, celles-ci proportionnelles à la taille du système. Dans cette étude nous utiliserons plutôt les densités, quotient d'une grandeur extensive par le nombre de particules du système. Nous les distinguerons des grandeurs intensives par le fait que, si le système comporte plusieurs phases, en équilibre, celles-ci ont même valeur dans toutes les phases, alors que les premières y ont des grandeurs différentes. Nous utiliserons dans ce chapitre et dans les suivants, la notation de Griffiths et Wheeler ⁽¹⁾ qui ont mis en évidence l'aspect géométrique des phénomènes critiques. Ce travail est essentiellement le prolongement, et dans une certaine mesure, la démonstration des idées contenues dans leur article .

1) Définitions

Nous appellerons "champs" H_i , l'ensemble des variables intensives relatives au système. Ces grandeurs sont les plus commodes pour déterminer l'équilibre des phases,

Nous appellerons "densité P_i conjuguée du champ H_i " la grandeur définie par :

$$(1) \quad P_i = \frac{1}{N} \frac{\delta G}{\delta H_i} \quad H_j = \text{Cte si } j \neq i$$

où G est la fonction de Gibbs du système, si celui-ci est homogène, ou celle de la phase considérée (N est le nombre de particules de celle-ci).

Nous appellerons "susceptibilité associée à P_i et H_i " la quantité :

$$X_{ij} = \left. \frac{\delta P_i}{\delta H_j} \right|_{H_k = \text{Cte}} \quad \left. \frac{\delta P_j}{\delta H_i} \right|_{H_k = \text{Cte}} = - \frac{\delta^2 G}{\delta H_i \delta H_j}$$

Si $k \neq j$ Si $k \neq i$

(G étant continûment dérivable "presque partout" on a $X_{ij} = X_{ji}$)

Dans le cas d'un système magnétique, par exemple, les champs sont \vec{H} , le champ magnétique, et T la température. (3) $dG = - SdT - \vec{m}d\vec{H}$. \vec{m} étant le moment magnétique par unité de volume. La densité associée à la composante H_i du champ magnétique est la composante m_i du moment, la densité associée à la température est s l'entropie par unité de volume. Les susceptibilités associées au champ \vec{H} sont les X_{ij} (Leur matrice est multiple de l'unité pour un ferromagnétique isotrope). La susceptibilité associée à la température est $+\frac{C_H}{T}$.

De façon générale, la stabilité de l'équilibre thermodynamique impose que tous les jacobiens obtenus à partir des champs et des densités conjuguées soient positifs ;

autrement dit, pour tout son ensemble d'indices (i_1, i_2, \dots, i_p) de l'ensemble des indices des champs :

$$(4) \quad \frac{\delta (P_{i_1}, P_{i_2}, \dots, P_{i_p})}{\delta (H_{i_1}, H_{i_2}, \dots, H_{i_p})} \geq 0$$

en particulier $\frac{\delta P_i}{\delta H_i} \geq 0$ toutes les susceptibilités diagonales sont positives ou nulles.

Pour un aimant on a donc $C_H \geq 0$ $(X_{ij}) \geq 0, \quad i \quad X_{ii} \geq 0$ etc..

La forme de la fonction de Gibbs, qui s'écrira en général :

$$(5) \quad G = \frac{1}{N} U(H_i) - \sum_{\lambda=1}^n P_\lambda H_\lambda$$

et les relations (1) et (4) montrent qu'il n'y a pas lieu, du point de vue thermodynamique, de faire jouer un rôle particulier à la température.

Remarque : Ceci est vrai essentiellement pour les grandeurs thermodynamiques d'équilibre décrites par G. Il est probable que pour ce qui concerne les phénomènes de transport, irréversibles par nature, l'entropie, donc la température jouent un rôle particulier. Alors la symétrie entre les relations concernant l'entropie et les autres densités risque d'être brisée.

Néanmoins, tant que nous étudierons les états d'équilibre du système, il sera nécessaire d'utiliser une notation préservant la symétrie entre la température et les autres champs.

Il sera, de plus, commode de manier des grandeurs sans dimensions que nous appellerons champs réduits h_i .

Si $H_i^c \neq 0$, on définira

$$h_i = \frac{H_i - H_i^c}{H_i^c}$$

H_i^c étant la

valeur du champ correspondant au point critique.

Si $H_i^c = 0$, il faudra trouver une unité de champ ayant une

signification physique simple. Par exemple, dans le cas d'un modèle d'Ising dont le hamiltonien est :

$$= \sum J \cdot S_i S_j - g \mu_B H \sum S_i$$

l'unité naturelle de mesure de H est $\frac{J}{g \mu_B} = \frac{k_B T_c}{g \mu_B} = H_0$

alors

$$h_i = \frac{H_i}{H_i(0)}$$

Nous supposerons qu'un tel choix est toujours possible.

Nous définirons alors la matrice jacobienne réduite $\mathcal{D}(h_i)$ obtenue par double dérivation de G par rapport à tous les champs réduits. L'élément de cette matrice sera :

$$\mathcal{D}_{ij} = - \frac{\delta^2 G}{\delta h_i \delta h_j} \quad (7)$$

Nous pouvons illustrer l'ensemble des notions précédentes par l'exemple d'un fluide près de son point critique. Ici les champs du problème sont P , et T . Les densités conjuguées sont respectivement $\rho = \frac{V}{n}$ et $s = S/n$, n étant le nombre de moles de fluide.

L'équation (4) peut s'écrire dans ce cas :

$$\frac{\delta \rho}{\delta P} \leq 0 \quad \left(\text{ou } \frac{\delta v}{\delta p} \Big|_N < 0 \right) \quad \frac{\delta s}{\delta T} \geq 0 \quad \left(\text{ou } \frac{C_p}{T} \geq 0 \right)$$

et de plus

$$\frac{C_p}{T} \chi_T - \frac{\delta s}{\delta p} \frac{\delta \rho}{\delta T} \geq 0$$

La fonction de Gibbs est $G = \frac{U}{N}(T, P) + P\rho - Ts$

Les champs réduits sont alors :

$$p = \frac{P - P_c}{P_c} \quad t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

La matrice \mathcal{D} est donnée par :

$$\mathcal{D} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & , & - \frac{\delta \rho}{\delta T} \\ - \frac{\delta \rho}{\delta T} & , & - \frac{\delta \rho}{\delta P} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{(t+1)T_c} & , & - \frac{\delta \rho}{dt} \cdot \frac{1}{T_c} \\ - \frac{\delta \rho}{\delta t} \cdot \frac{1}{T_c} & , & - \frac{\delta \rho}{\delta p} \cdot \frac{1}{P_c} \end{vmatrix}$$

Posons $\rho = r \rho_c$

$$\mathcal{D} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{(1+t)T_c} & , & \frac{\delta r}{\delta t} \frac{\rho_c}{T_c} \\ -\frac{\delta r}{\delta t} \frac{P_c}{T_c} & , & -\frac{\delta r}{\delta p} \frac{\rho_c}{P_c} \end{vmatrix} \quad \text{Les vecteurs de l'espace}$$

des champs sont définis par $|V\rangle = |T_c\rangle + y |P_c\rangle$

Alors, si nous incluons la mesure de T_c et de P_c dans D en posant

$$|T_c\rangle = T_c \cdot |t\rangle \quad (P_c) = P_c |p\rangle$$

Sur cette base :

$$\mathcal{D} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{1+t} T_c & , & -\frac{\delta r}{\delta t} \cdot P_c \rho_c \\ -\frac{\delta r}{\delta t} \cdot \rho_c P_c & , & -\frac{\delta r}{\delta p} \cdot \rho_c P_c \end{vmatrix}$$

Pour que la forme quadratique $\langle V | \mathcal{D} | V \rangle$ soit égale à $(\langle t | t + \langle p | p) \mathcal{D} (p | p + t | t \rangle)$.

On posera alors

$$\mathcal{D}' = \frac{\mathcal{D}}{\rho_c P_c} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{1+t} \times \frac{T_c}{P_c \rho_c} & - & \frac{\delta r}{\delta t} \\ -\frac{\delta r}{\delta t} & , & -\frac{\delta r}{\delta p} \end{vmatrix}$$

tous les éléments de \mathcal{D}' sont alors sans dimension. Recherchons les vecteurs propres de cette matrice, qui sont également ceux de \mathcal{D} .

Posons $|V\rangle = X |t\rangle + Y |p\rangle$

$$Y = \frac{-X}{2 \frac{\delta p}{\delta t}} \left(\frac{\delta r}{\delta p} + \frac{C_p T_c}{(1+t) P_c \rho_c} \pm \sqrt{\left| \frac{\delta v}{\delta p} + \frac{C_p T_c}{(1+t) P_c \rho_c} \right|^2 + 4 \frac{\delta p}{\delta t} \frac{\delta r}{\delta p} \right)$$

rappelons que $\frac{C_p T_c}{P_c \rho_c} = \frac{C_v T_c}{P_c \rho_c} - (1+t) \left(\frac{\delta p}{\delta t} \right) \cdot \frac{\delta r}{\delta p}$ on en tire :

$$Y = \frac{X}{2 \frac{\delta p}{\delta t}} \left(1 - \left(\frac{dp}{dt} \right)^2 + \frac{C_v T_c}{P_c \rho_c} \frac{\delta p}{\delta r} \pm \sqrt{\left(1 - \left(\frac{\delta p}{\delta t} \right)^2 + \frac{C_v T_c}{P_c \rho_c} \left(\frac{\delta p}{\delta r} \right)^2 + 4 \left(\frac{\delta r}{\delta t} \right)^2} \right)$$

au voisinage du point critique $\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ p \rightarrow 0}} \frac{C_v}{\left(\frac{\delta p}{\delta t} \right) t} = 0$

(par exemple pour le gaz obéissant à l'équation d'Etat de Van der Waals C reste fini et $\frac{dv}{dp} \rightarrow \infty$; dans une grande partie des cas C_v diverge en $t^{-\alpha}$ et $\frac{dv}{dp}$ en $t^{-\gamma}$ avec $\gamma \gg \alpha$)

$$\text{alors } \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ t \rightarrow 0}} Y = \frac{-X}{2 \frac{\delta p}{\delta t}} \left| 1 - \left(\frac{\delta p}{\delta t} \right)^2 \right| \pm \left| 1 + \left(\frac{\delta p}{\delta t} \right)^2 \right|$$

Nous obtenons deux solutions ; l'une est $|V_1\rangle = X_1 |P_0\rangle + Y_1 |T_0\rangle$

où $Y_1 = X_1 \frac{\delta p}{\delta t} \rho$ traduisant le fait que le vecteur propre correspondant est parallèle à la courbe $p(t,p) = p_c$. (Nous montrerons plus loin que celle-ci est la courbe de coexistence) ; la deuxième solution est $|V_2\rangle = X_2 |P_0\rangle + Y_2 |T_0\rangle$ où $Y_2 \frac{\delta p}{\delta t} \rho = -X_2$, donc $\frac{X_2}{Y_2} = -\frac{Y_1}{X_1}$, et les deux vecteurs propres sont orthogonaux.

Les valeurs propres associées sont :

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_p}{1+t} \frac{T_c}{P_c \rho_c} - \frac{\delta r}{\delta p} \pm \sqrt{\left(\frac{C_p}{1+t} + \frac{\delta r}{\delta p} \right)^2 + 4 \left(\frac{\delta r}{\delta t} \right)^2} \right)$$

Comme C_p et $\frac{\delta r}{\delta p}$ divergent fortement :

$$\lim_{\substack{t \rightarrow 0 \\ p \rightarrow 0}} \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{matrix} \sim \frac{1}{2} \frac{\delta r}{\delta p} \left(1 + \left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)^2 - \frac{C_v T_c}{P_c \rho_c} \frac{\delta p}{\delta r} \pm \left(1 + \left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)^2 \left(1 + \frac{C_v T_c}{P_c \rho_c} \frac{\delta p}{\delta r}\right)\right) \right)$$

L'une d'elles, $\lambda_1 \sim -\frac{C_v T_c}{P_c \rho_c}$ diverge faiblement et correspond au vecteur $|V_1\rangle$ parallèle à la courbe de coexistence, l'autre, $\lambda_2 \sim \frac{dr}{dp} \left|1 + \left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)^2\right|$ diverge fortement et correspond au vecteur $|V_2\rangle$ orthogonal à cette courbe.

Il s'agit, évidemment, d'un cas limite : à distance finie du point critique, les vecteurs propres de D n'ont pas de rapport géométrique aussi simple avec la courbe de coexistence. On peut également se poser la question de la signification physique de cette orthogonalité des vecteurs propres, puisqu'elle découle du choix d'une unité de mesure. En fait dire que les vecteurs $|V_1\rangle$ et $|V_2\rangle$ sont orthogonaux dépend de l'hypothèse $\langle T_c | T_c \rangle = 1$ $\langle P_c | P_c \rangle = 1$

Un autre choix nous aurait donné des résultats différents quant à l'orthogonalité, mais avec le même comportement critique de $\frac{\delta^2 G}{(\delta z)^2}$

Nous verrons en effet plus loin que, près du point critique, la dérivée $\frac{d^2 G}{(dz)^2}$ diverge comme λ_2 si dz est parallèle à la tangente à la courbe de coexistence, tandis qu'elle diverge comme λ_1 si z varie le long de toute autre droite passant par le point critique. Le problème de métrique ne se pose donc pas en réalité.

Sur cet exemple, nous avons montré comment on pouvait obtenir la matrice D en unités sans dimension, nous avons déterminé que les vecteurs propres de cette matrice, près du point critique étaient l'un parallèle, l'autre orthogonal à la courbe de coexistence en valeurs propres correspondantes divergeant la première faiblement, l'autre fortement au point critique.

Nous énoncerons maintenant un certain nombre de propriétés géométriques générales. Nous les illustrerons immédiatement après sur un exemple : le mélange ammoniac-azote.

2) Propriétés des vecteurs propres de la matrice \mathcal{D} près d'un point critique

Soit un système physique caractérisé par q champs indépendants $G(h_1, h_2, \dots, h_q)$ la fonction de Gibbs associée.

G étant une fonction continûment dérivable partout sauf sur la surface de coexistence et au point critique, en dehors de ces points $\mathcal{D}(h)$ est une matrice symétrique. Elle admet donc q valeurs propres correspondant à q vecteurs propres orthogonaux.

Nous allons montrer que certains de ces derniers tendent, près du point critique, vers les "champs relevants" de la théorie de K. Wilson (réf. 2 de l'introduction). Nous entendons par "champs relevants" certaines fonctions k_i ($k_1 \dots k_p$ partout régulières, même au point critique, vérifiant la propriété suivante :

La fonction de Gibbs est formée d'une partie régulière $\Phi(k_1 \dots)$ et d'une partie singulière G^* telle que près du point critique, il existe un ensemble de nombres $a_1 \dots a_p$ de sorte que

$$G^*(k_1, \dots, k_p) = \lambda G^*(\lambda^{a_1} k_1, \dots, \lambda^{a_p} k_p)$$

pour toute valeur de λ .

(Voir l'appendice A sur les propriétés des fonctions homogènes généralisées).

Soient h_i les vecteurs propres de G , qui sont au nombre de p . On aura $p \leq q$.

Les k_i étant fonctions régulières des h_i , près du point critique on peut poser

$$k_i = \sum_{j=1}^p m_{ij} h_j^0 \quad (\text{Les } h_i^0 \text{ étant vecteurs propres de } \mathcal{D})$$

alors

$$\frac{d^2 G}{dh_1^0 dh_j^0} D_{ij}^0 = - \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \left\{ \lambda^{a_l + a_n - 1} \frac{d^2 G^*}{dk_l^0 dk_n^0} (\lambda^{a_1} k_1, \dots, \lambda^{a_p} k_p) + \Phi''_{ln} \right\}$$

(Φ''_{1n} étant la dérivée seconde la la partie régulière de G mentionnée ci-dessus).

L'ensemble des p^2 éléments de la matrice \mathcal{D}_{ij} est fonction du point où cette matrice est déterminée. Nous voulons étudier les vecteurs propres de \mathcal{D} près du point critique. Nous choisirons une direction d'approche au point critique, paramétrée par u et déterminée par ses composantes α_i sur les vecteurs k_i : $k_i = \alpha_i u$.

$$\lim_{u \rightarrow 0} \mathcal{D}_{ij}^0(u) = - \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \left(\lambda^{a_l + a_n - 1} \frac{\delta^2 G^*}{\delta k_l \delta k_n} (\lambda^{a_1} \alpha_{1u}, \dots, \lambda^{a_q} \alpha_{qu}) + \Phi''_{1n}(u) \right) \quad (\text{pour toute valeur de } \lambda).$$

Nous choisirons λ de façon que $\lambda^{a_{k_0}} = \frac{1}{u}$ (a_{k_0} étant le plus grand des a_i tels que $a_k \neq 0$)

$$\lim_{u \rightarrow 0} \mathcal{D}_{ij}^0(u) = - \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \left((u) \frac{1-a_l-a_n}{a_{k_0}} \frac{\delta^2 G^*}{\delta k_l \delta k_n} (\alpha_1 u^{1-\frac{a_1}{a_{k_0}}}, \dots, \alpha_{k_0}, \dots, \alpha_q u^{1-\frac{a_q}{a_{k_0}}}) + \Phi''_{1n}(u) \right) = \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \left(u \frac{1-a_l-a_n}{a_{k_0}} \frac{\delta^2 G^*}{\delta k_l \delta k_n} (0, 0, \alpha_0, 0, \dots) + \Phi''_{1n}(u) \right)$$

$$\lim_{u \rightarrow 0} \mathcal{D}_{ij}^0(u) = \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \left((u) \frac{1-a_l-a_n}{a_{k_0}} \cdot \text{Cte} + \Phi''_{1n}(u) \right)$$

Les champs h_i^0 étant les vecteurs propres de D_{ij} , la matrice D_{ij} est diagonale. Certaines de ses valeurs propres sont divergentes.

Considérons l'une d'elle. Au voisinage du point critique Φ''_{1n} (régulier) est négligeable devant le premier terme et

$$\lim_{u \rightarrow 0} D_{ij}^0 = \sum_{l,n} m_{li} m_{nj} \times (u) \frac{1-a_l-a_n}{a_{k_0}} \cdot \text{Cte}.$$

Près du point critique, le terme le plus divergent l'emporte sur tous les autres et

$$\lim_{u \rightarrow 0} D_{ij}^0(u) = m_{l_0 i} m_{n_0 j} (u) \frac{1-a_{l_0}-a_{n_0}}{a_{k_0}} \cdot \text{Cte}$$

a_{l_0} et a_{n_0} étant les plus grands des a_i pour lesquels respectivement $m_{l_0 i}$ et $m_{n_0 j}$ ne sont pas nuls. Pour que ce terme soit diagonal, il est

nécessaire que $m_{1_0 i} m_{1_0 j} = \text{Cte} \cdot \delta_{ij}$ ou, à fortiori que $m_{1_0 i} m_{1_0 j} = \text{Cte} \delta_{ij}$. Ceci nécessite l'existence d'une valeur de $i = i_0$ unique pour laquelle $m_{1_0 i_0} \neq 0$. Donc les vecteurs h_i^0 et $k_{1_0}^0$ sont colinéaires.

Il est facile de montrer que la condition ci-dessus est condition suffisante. Ce résultat est indépendant du choix de u .

Puisque le nombre de vecteurs propres de \mathcal{D} est au moins égal à celui des k_1 , ceux-là contiennent les "champs relevants" de K. Wilson qui correspondent à des valeurs propres divergeant près du point critique, et d'autres vecteurs, orthogonaux aux premiers et correspondant à des valeurs propres finies.

Théorème 1

Parmi les vecteurs propres de \mathcal{D} , ceux correspondant aux valeurs propres divergentes sont colinéaires aux "champs relevants" de Wilson. Ils sont orthogonaux entre eux et à tous les autres vecteurs propres, qui correspondent aux valeurs propres finies de \mathcal{D} .

Le déterminant de \mathcal{D} sera alors le produit des valeurs propres de \mathcal{D} et divergera comme lui...

Le théorème précédent ayant été établi, nous allons étudier les propriétés des sous matrices obtenues à partir de \mathcal{D} et de leur déterminant.

Soit \mathcal{D}' une sous matrice extraite de \mathcal{D} en lui enlevant n lignes ($n < p$) et les colonnes correspondantes. Soit \mathcal{X}' le sous espace des champs obtenu en supprimant dans \mathcal{X} (l'espace des champs) les n vecteurs correspondants. Les vecteurs et valeurs propres de \mathcal{D}' ne seront pas, en général, simplement un sous ensemble de ceux de \mathcal{D} . Cependant si $p-n > q$, et si \mathcal{D}' admet q valeurs propres divergentes le raisonnement tenu plus haut s'applique également.

Théorème 2

Si près du point critique \mathcal{X}' contient le sous espace R_0 des

"champs relevants", \mathcal{D}' possède ces vecteurs comme vecteurs propres associés à des valeurs propres divergentes, de même divergence que celles de \mathcal{D} .

Si maintenant \mathcal{K}' est un sous espace de R_0 que se passera-t-il ? L'examen du raisonnement fait plus haut indique que ce dernier s'applique encore à condition de considérer la projection de R_0 sur \mathcal{K}' et que si deux champs renormalisés ont des projections communes dans \mathcal{K}' , la direction propre associée correspond à la valeur propre la plus divergente.

Par exemple, examinons le cas d'un point critique liquide vapeur (voir ci-dessus). Les vecteurs propres sont $|V_1\rangle = X_1 |P_0\rangle + X_2 |T_0\rangle$ et $|V_2\rangle = Y_1 |P_0\rangle + Y_2 |T_0\rangle$. Considérons le sous espace $|P\rangle$. Sur celui-ci les vecteurs $|V_1\rangle$ et $|V_2\rangle$ se projettent dans la direction commune $|P\rangle$, et c'est le comportement de $|V_2\rangle$ qui fixe le caractère de divergence de $\mathcal{D}' = -\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}$. Le même raisonnement se fait pour la direction $|T\rangle$. Par conséquent on retrouve le résultat connu que, près du point critique $\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}$ et $\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}$ (autrement dit, χ_T compressibilité isotherme et C_p capacité calorifique isobare) ont même divergence (divergence forte).

Théorème 3

Si \mathcal{K}' contient seulement un sous espace de R_0 , \mathcal{D}' a pour vecteurs propres les projections sur \mathcal{K}' de ceux de R_0 , associées à des valeurs propres de même divergence; Si deux de ceux-ci ont des projections colinéaires sur \mathcal{K}' , la valeur propre correspondant à ce vecteur propre de \mathcal{D}' diverge comme la plus divergente des deux valeurs propres associées aux vecteurs correspondants de \mathcal{D} .

Choisissons alors un ensemble de vecteurs de base h_i dont aucun sous ensemble n'est parallèle aux vecteurs propres de \mathcal{D} . Un tel choix est toujours possible. Dans ces conditions tout sous espace \mathcal{K}' contient les vecteurs propres de \mathcal{D} .

Le raisonnement précédent montre qu'alors si $\mathcal{H}' = (h_i)$, $\mathcal{D}(h_i) = -\frac{\delta^2 G}{\delta h_i^2}$ aura la valeur propre la plus divergente. Donc, quelque soit i , $\mathcal{D}(h_i)$ divergera fortement. $\mathcal{D}(h_i, h_j)$ aura deux valeurs propres divergentes l'une comme $\mathcal{D}(h_i)$, l'autre plus faiblement...

Dans le cas d'un point critique ordinaire, il n'y a que deux "champs relevants" ; par conséquent $\mathcal{D}(h_i, h_j, h_k)$ aura 2 valeurs propres divergentes, la troisième étant nécessairement finie et le quotient des déterminants $\frac{\mathcal{D}(h_i, h_j, h_k)}{\mathcal{D}(h_i, h_m)}$ sera donc fini.

Dans le cas d'un point tricritique où il y a trois champs relevants, $\mathcal{D}(h_i, h_j, h_k)$ aura trois valeurs propres divergentes et le quotient des déterminants $\frac{\mathcal{D}(h_i, h_j, h_k, h_l)}{\mathcal{D}(h_m, h_n, h_p)}$ sera fini (voir chapitre III).

Ceci étant établi, nous allons pouvoir donner une interprétation géométrique des vecteurs propres de . En effet, on peut montrer que (voir appendice B sur la diagonalisation d'une forme quadratique par une transformation unimodulaire)

$$-\frac{d^2 G}{dh_1^2} = \frac{D(h_1, h_2, \dots, h_n)}{D(h_2, \dots, h_n)} + \frac{D(h_2, \dots, h_n)}{D(h_3, \dots, h_n)} \left[\frac{dh_2}{dh_1} - \left(\frac{\delta h_2}{\delta h_1} \right)_{\rho_2 \dots \rho_n} \right] + \dots + D(h_n) \cdot \left[\frac{dh_n}{dh_1} - \sum_{i=2}^n \left(\frac{\delta h_i}{\delta h_{i-1}} \right)_{\rho_n} \right] \quad (A)$$

$\mathcal{D}(h_i)$ étant le déterminant associé à la matrice $\mathcal{D}(h_1 \dots)$

Cette expression possède sa plus grande divergence au point critique si

$$\frac{dh_n}{dh_1} \neq \sum_{i=2}^n \left(\frac{\delta h_i}{\delta h_{i-1}} \right)_{\rho_1, \dots, \rho_n} \quad \text{alors le vecteur } |V\rangle$$

de composantes dh_1, \dots, dh_n possède une composante sur $|V_1\rangle$ vecteur propre associé à la valeur propre la plus divergente. Le deuxième type de divergence est obtenu en annulant

$$E = \frac{dh_n}{dh_1} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta h_n}{\delta h_i} \right)_{\rho_n} \cdot \frac{dh_i}{dh_1} ; E = 0 \text{ est l'équation d'une hypersurface,}$$

qui est une surface de coexistence pour le système. Pour le montrer, il suffit de prouver que $n-1$ vecteurs indépendants contenus dans celle

là sont parallèles à la surface de coexistence. Par exemple, il suffit de démontrer que quelque soit i , $\frac{dh_i}{dh_k} = \left(\frac{\delta h_i}{\delta h_k}\right)_{\rho_k}$ est la pente de cette surface au point critique.

En admettant le postulat : "en tout point, sauf à travers la CXS les ρ_i sont des fonctions continues des champs h_i "

Nous allons d'abord démontrer le lemme suivant :

Si 1 point de la surface $\rho_i = \text{cte}$ appartient à CXS, ces deux surfaces ont en commun un domaine d'extension finie.

Pour le montrer, il suffira de prouver que si $\rho_i = \text{cte}$ et si $\frac{N_A}{N_A + N_B}$, une variation infinitésimale δh_i des champs à $\rho_i = \text{cte}$ conduit à une variation infinitésimale δx de x . (A et B désignant les deux phases, N_A le nombre de molécules dans la phase A, etc..) En effet si δx est finie pour une variation infinitésimale de h_i , cela veut dire qu'il est possible de passer, par une variation infime des champs, dans un état (A) pur ou dans un état (B) à partir d'un mélange d'une quantité finie de (A) et de (B).

Pour montrer ce résultat il suffit donc de prouver qu'à ρ_i constant x est fonction continue de h_j . Ceci est immédiat puisque $\rho_i = \rho_i^A x + \rho_i^B (1-x)$. Or si ρ_i est fonction continue de x et de ρ_i^A et ρ_i^B à ρ_i constant x est fonction continue de ρ_i^A et ρ_i^B et ces derniers par notre postulat sont fonction continue des h_j .

Ceci prouve donc notre lemme.

Conséquence immédiate :

Théorème 4

Si $\rho_i = \rho_i^{(c)}$ les dérivées thermodynamiques à ρ_i constant $\frac{\delta \rho_k}{\delta h_k}$ sont des dérivées le long de la courbe de coexistence.

Le résultat s'applique également à la surface $\rho_i = \rho_i^{(c)}$ et à la surface $\rho_j = \rho_j^{(c)}$ dont l'intersection est une ligne critique. Donc : Si $\rho_i = \rho_i^{(c)}$ $\rho_j = \rho_j^{(c)}$ les dérivées à deux densités constantes

sont prises le long d'une ligne critique. De même les dérivées à trois densités constantes ($\rho_1 = \rho_1^t$ $\rho_2 = \rho_2^t$ $\rho_3 = \rho_3^t$) sont prises le long d'une ligne tricritique si le problème en comporte une, ...etc...

Théorème 5

Ceci nous a permis de montrer que, (le deuxième type de divergence étant obtenu le long de la courbe de coexistence), un des vecteurs propres de \mathcal{D} est perpendiculaire à la surface de coexistence. Il correspond à la direction de plus forte divergence de \mathcal{D} , le chemin d'approche au point critique étant donné.

Ayant annulé le facteur de $D(h_n)$, nous obtenons le troisième type de divergence en annulant le facteur de $\frac{D(h_{n-1}, h_n)}{D(h_n)}$ dans l'expression A.

$$\text{Ceci nous conduit à : } E = 0 \quad F = \frac{dh_{n-1}}{dh_1} - \sum_{\rho_{n-1}, \rho_n} \frac{\delta h_{n-1}}{\delta h_1} \frac{dh_1}{dh_1} = 0$$

$E = 0$ et $F = 0$ traduisent l'appartenance du vecteur considéré à la surface critique (il suffit de voir que comme précédemment

$$F = 0 \leftrightarrow \frac{dh_j}{dh_{n-1}} = \frac{\delta h_j}{\delta h_{n-1}} \rho_n \rho_{n-1}$$

Théorème 6

Le deuxième vecteur propre de \mathcal{D} est contenu dans la surface de coexistence ; il est perpendiculaire à la surface critique si celle-ci n'est pas réduite à un point. Il correspond à la deuxième divergence de \mathcal{D} .

Théorème 7

Le 3ème vecteur propre est parallèle à la surface critique : dans le cas d'une surface critique ordinaire, les valeurs propres correspondantes sont finies.

Dans le cas d'une ligne tricritique, ce 3ème vecteur propre lui est perpendiculaire et la valeur propre associée est également divergente. C'est alors le 4ème vecteur propre, tangent à la ligne tricritique qui correspond à une valeur propre finie.

Les théorèmes (5) (6) et (7) sont valables uniquement si les valeurs propres divergentes ne sont pas dégénérées. (Nous verrons au chapitre III un exemple de ce qui se passe au cas où deux ou trois valeurs propres sont dégénérées).

Un exemple d'illustration de ces résultats peut être donné par la ligne critique liquide vapeur du mélange azote ammoniac (cf. fig. 1)⁽²⁾.

Les trois champs du problème sont la température, le potentiel chimique $\mu = \frac{M_{N_2}}{m_{N_2}} - \frac{M_{NH_3}}{m_{NH_3}}$, et la pression.

La ligne critique de ce système AM_0X limite la surface de coexistence. Elle présente un point d'arrêt A point critique du gaz ammoniac pur et un extremum M_0 , minimum de la température critique. (Il existe certainement un point d'arrêt à haute pression, mais il n'a pu être encore déterminé). La ligne OA est la ligne d'équilibre liquide vapeur du gaz ammoniac pur.

On construit facilement, près d'un point critique quelconque M, les vecteurs propres de \mathcal{D} .

Le premier est $|h_1^0\rangle$ perpendiculaire à la surface de coexistence OAM_0X (théorème 5,6,7). le deuxième $|h_2^0\rangle$ tangent à cette surface et perpendiculaire à la ligne critique. Le troisième $|h_3^0\rangle$ est tangent à la ligne critique.

En général ces vecteurs ne sont pas parallèles aux "axes physiques" T, μ , P. Alors les théorèmes 2 et 3 s'appliquent et l'on

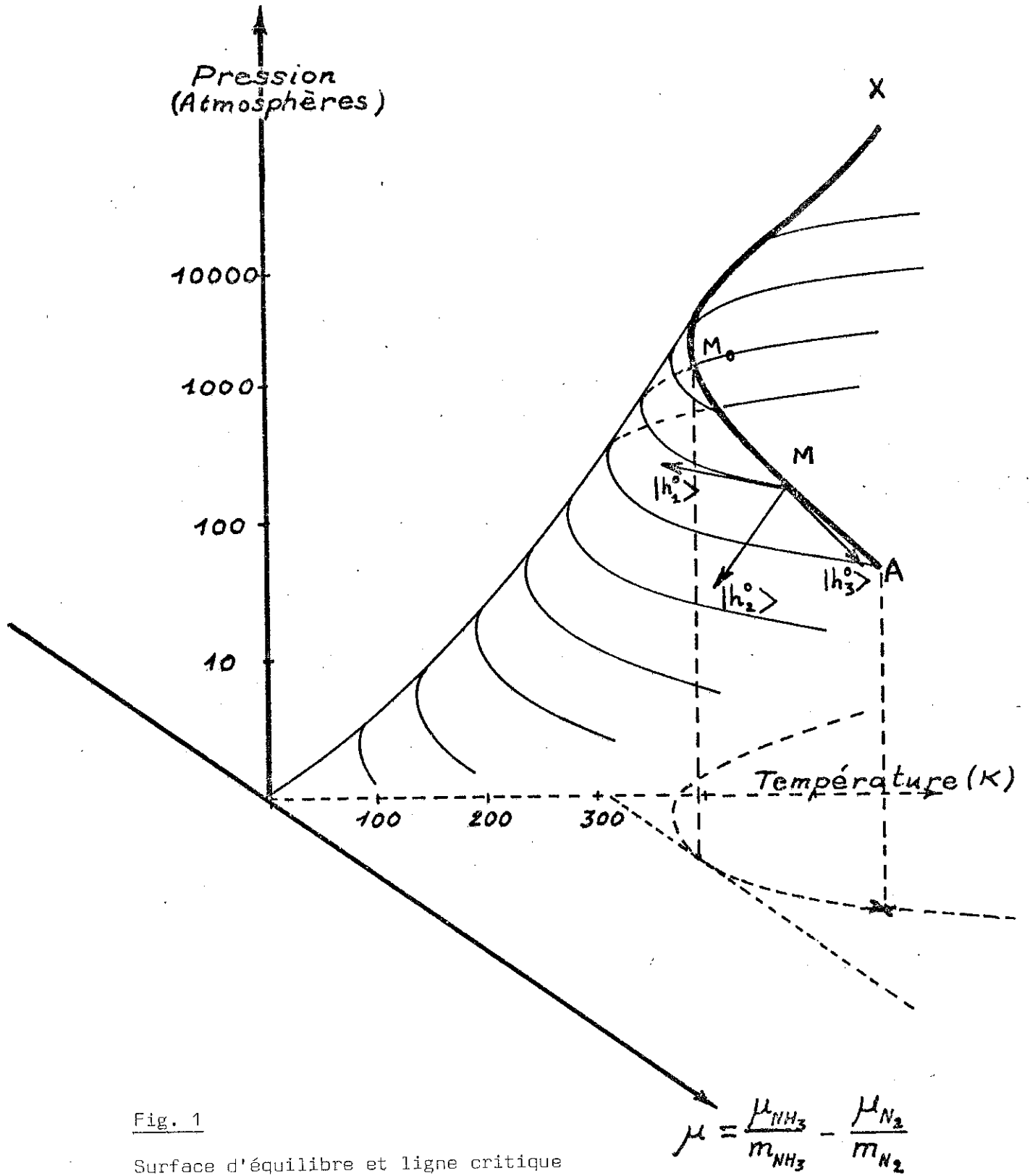


Fig. 1

Surface d'équilibre et ligne critique des phases du mélange azote-ammoniac

trouve que $D(\rho) = \frac{\delta^2 G}{\delta \rho^2} = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta p} \right)_{T, \mu}$, $D(\mu) = \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T, P}$,

$D(T) = -\frac{C_p \mu}{T}$; divergent de la même façon et fortement (en $(T-T_c)^{-\gamma}$ avec $\gamma \sim 1,25$ dans ce cas).

$D(p, \mu)$, $D(p, T)$, $D(\mu, T)$ ont même divergence que leurs valeurs propres (l'une en $(T-T_c)^{-\alpha}$ $\alpha \sim 0,1$, l'autre en $(T-T_c)^{-\gamma}$)

Alors $\frac{D(p, \mu)}{D(\mu)} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta p} \right)_{T, c}$ $\frac{D(p, \mu)}{D(\rho)} = \left(\frac{\delta c}{\delta p} \right)_{T, V}$ $\frac{D(P, T)}{D(P)} = \frac{C_p \mu}{T}$

$\frac{D(P, T)}{D(T)} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta p} \right)_S$, $\frac{D(T, \mu)}{D(\mu)} = \frac{1}{T} C_p \mu$ $\frac{D(T, \mu)}{D(T)} = \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{S, P}$

divergent de la même façon en $(T-T_c)^{-\alpha}$

Tandis que $\frac{D(p, \mu, T)}{D(p, \mu)} = \frac{C_{Vc}}{T}$ $\frac{D(p, \mu, T)}{D(p, T)} = \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{S, V}$ $\frac{D(p, \mu, T)}{D(\mu, T)} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta p} \right)_{c, S}$

restent finis au point critique M.

Cependant au point M_0 , le vecteur $|h_3^0\rangle$ est parallèle au plan P, μ .

Donc $D(p, \mu)$ possède une valeur propre fortement divergente (en $(T-T_c)^{-\gamma}$) et une valeur propre finie. Par conséquent, au point M_0 :

$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta p} \right)_{T, c}$ et $\left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T, V}$ resteront finis ; C_{Vc} divergera

faiblement et les autres quantités définies ici garderont le même type de divergence que précédemment.

Ces résultats qui ne dépendent que de la géométrie de la surface de coexistence et de la ligne critique, demeurent bien entendu valables dans d'autres cas où la configuration est identique (Par exemple méthane-ammoniac, etc...).

Remarque : Il ne faudrait pas conclure de l'exemple précédent que "les dérivées thermodynamiques divergent faiblement le long de la courbe de coexistence, et fortement au dehors"! Ceci est incorrect.

Il ne faut pas confondre les dérivées de G dans une direction variable dont on étudie le comportement en approchant du point critique selon un chemin donné (C'est le problème étudié ici ; dans notre exemple le chemin était défini par $\mu = \mu_c$, $P = P_c$ et $T-T_c$) et les dérivées

de G dans une direction fixe, et dont on étudie le comportement selon un chemin variable.

La variation de $-\left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)$ en fonction de $T-T_c$ peut être tout autre que celle de $-\frac{\delta c}{\delta \mu}$ en V, T suivant la courbe de coexistence, paramétrée par $T-T_c$.

En effet le théorème 4 s'applique aux dérivées de type $\left(\frac{\delta h_i}{\delta h_j}\right)_{\rho_k}$ qui ont un sens dans un système à deux phases, mais pas à des dérivées de type $\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j}$ dont la valeur est différente pour chacune des deux phases et qui ont peu de sens physique pour l'ensemble du système.

Nous examinerons en détail des problèmes de ce type dans le chapitre II, consacré aux applications de ces résultats aux points critiques ordinaires de différents systèmes.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini les principes qui nous guideront au cours de cette étude : symétrie totale entre les différents champs intervenant dans les propriétés d'équilibre d'un système, que ces champs aient une existence microscopique (champs magnétique) ou soient d'origine statistique (température). L'idée qu'il est possible de se ramener à un système de champs sans dimension par un choix d'unités convenables nous a permis de définir un espace vectoriel des champs une métrique de ceux-ci, et des changements de bases. Nous avons alors pu montrer que la matrice D avait pour directions propres un ensemble de vecteurs bien définis par rapport à la surface de coexistence et à la ligne critique et que, de plus, les directions propres associées à des valeurs propres divergentes correspondaient, près du point critique aux "champs relevants" de K. Wilson. Nous appliquerons ces idées au point critique dans le chapitre II au point tricritique dans le chapitre III. Nous en déterminerons les limites d'application, que nous essaierons d'élargir au maximum. Nous verrons en outre, dans l'étude des "zones de croisement" que les résultats physiques de la théorie dépendent fi-

nalement très peu du choix des normes $\langle T_C | T_C \rangle = 1$ $\langle P_C | P_C \rangle = 1$ par exemple. Celui-ci est cependant commode pour exprimer mathématiquement les résultats de la théorie, c'est pourquoi nous l'avons adopté.

R E F E R E N C E S

(1) GRIFFITHS et WHEELER, Phys. Rev. A 2 p. 1047 (1970)

(2) KUCHEVSKI, Acta Phys. Chem. U.R.S.S. 12, 480 (1940) 14, 353 (1941) ;
18 264 (1943)
TSIKLIS Dokl. Akad. Nank. USSR 86 993 (1952)

APPENDICE A.

FONCTIONS HOMOGÈNES GÉNÉRALISÉES

Définition :

Une fonction $f(x_1, \dots, x_n)$ de n variables est dite fonction homogène si, pour toute valeur de λ , on peut écrire :

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = g(\lambda) f(x_1, \dots, x_n)$$

les x_1, \dots, x_n appartenant à un espace vectoriel ξ sur un corps K , λ appartenant à ce dernier f étant une application de ξ dans K , et g une application de K dans lui-même.

Conséquence de la définition : soient λ et μ deux éléments de K

$$\begin{aligned} f(\lambda \mu x_1 \dots \lambda \mu x_n) &= g(\lambda \mu) f(x_1, \dots, x_n) \\ &= g(\lambda) f(\mu x_1 \dots \mu x_n) = g(\lambda) g(\mu) f(x_1 \dots x_n) \end{aligned}$$

Ceci est vrai pour toute valeur de x_1, \dots, x_n donc $g(\lambda)g(\mu) = g(\lambda\mu)$

$$g(\lambda) g(\mu) = g(\lambda\mu)$$

Si $g(x)$ est une fonction continue sur \mathbb{R} , alors $g(z)$ est de la forme $g(x) = x^\alpha$ (α étant un nombre réel).

La démonstration de ce résultat est assez longue. Nous ajouterons l'hypothèse que g est dérivable. Dans ces conditions

$$\frac{\delta}{\delta \mu} g(\lambda) \cdot g(\mu) = \lambda g'(\lambda \mu) \text{ où } g'(x) = \frac{dg}{dx}$$

$$g(\lambda) g'(\mu) = \lambda g'(\lambda \mu) \text{ choisissons } \mu = 1 \text{ posons } g'(1) = a$$

$$\text{alors } g(\lambda) \cdot a = \lambda g'(\lambda) \quad \frac{a}{\lambda} = \frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)}$$

$$\leftrightarrow a \text{ Log } \lambda + \text{cte} = \text{Log } g(\lambda) \quad g(\lambda) = \text{cte} \times \lambda^a. \text{ mais on doit avoir } g(1) = 1$$

$$\rightarrow g(\lambda) = \lambda^a \text{ si } g(\lambda) \text{ est une fonction dérivable de } \mathbb{R}$$

dans \mathbb{R} .

Définition : On appelle fonction homogène généralisée une fonction de n variables d'un espace vectoriel dans \mathbb{R} qui vérifie

$f(\lambda^{a_1} x_1, \dots, \lambda^{a_n} x_n) = g(\lambda) f(x_1, \dots, x_n)$

pour toute valeur de λ .

a_1, \dots, a_n étant n nombres réels, et $g(\lambda)$ une application de \mathbb{R} dans lui-même.

De même que précédemment, si $g(\lambda)$ est continue $g(\lambda) = \lambda^a$.

On peut toujours se ramener à la forme :

$$f(\lambda^{a_1} x_1, \dots, \lambda^{a_n} x_n) = \lambda f(x_1 \dots x_n)$$

par un choix $\alpha_1 = \frac{a_1}{a}$ $\alpha_n = \frac{a_n}{a}$ et un changement de variables pour λ . Ceci ne restreint en rien la forme de fonction homogène généralisée considérée.

On peut par exemple choisir $\lambda = |x_n|^{\frac{-1}{a_n}}$

alors

$$f(x_1 \dots x_n) = |x_n|^{\frac{1}{a_n}} f\left(x_1/|x_n|^{\alpha_1/a_n}, \dots, x_{n-1}/|x_n|^{\alpha_{n-1}/a_n}, \pm 1\right)$$

Donc la forme la plus générale d'une fonction homogène généralisée de n variables est :

$$f(x_1 \dots x_n) = |x_n|^{\frac{1}{\alpha_n}} g_{\pm} \left(\frac{x_1}{|x_n|^{\alpha_1/a_n}}, \dots, \frac{x_{n-1}}{|x_n|^{\alpha_{n-1}/a_n}} \right)$$

g_+ et g_- étant deux fonctions quelconques de $n-1$ variables de E dans \mathbb{R} .

Exemples de fonctions homogènes généralisées :

$f(x,y) = ax^2 + by^3$ est une fonction homogène généralisée

en effet

$$f(\lambda^{1/2} x, \lambda^{2/3} y) = \lambda^2 (ax^2 + by^3)$$

alors $g_{\pm}(z) = (az^2 \pm b)$

On a bien en effet : $f(x,y) = |y|^3 \left[a \left(\frac{x}{|y|^{3/2}} \right)^2 \pm b \right]$

Un autre exemple est celui de $f(x,y) = axy + by^3$

On a alors :

$$f(x,y) = f(\lambda^{2/3} x, \lambda^{1/3} y).$$

Interprétation géométrique :

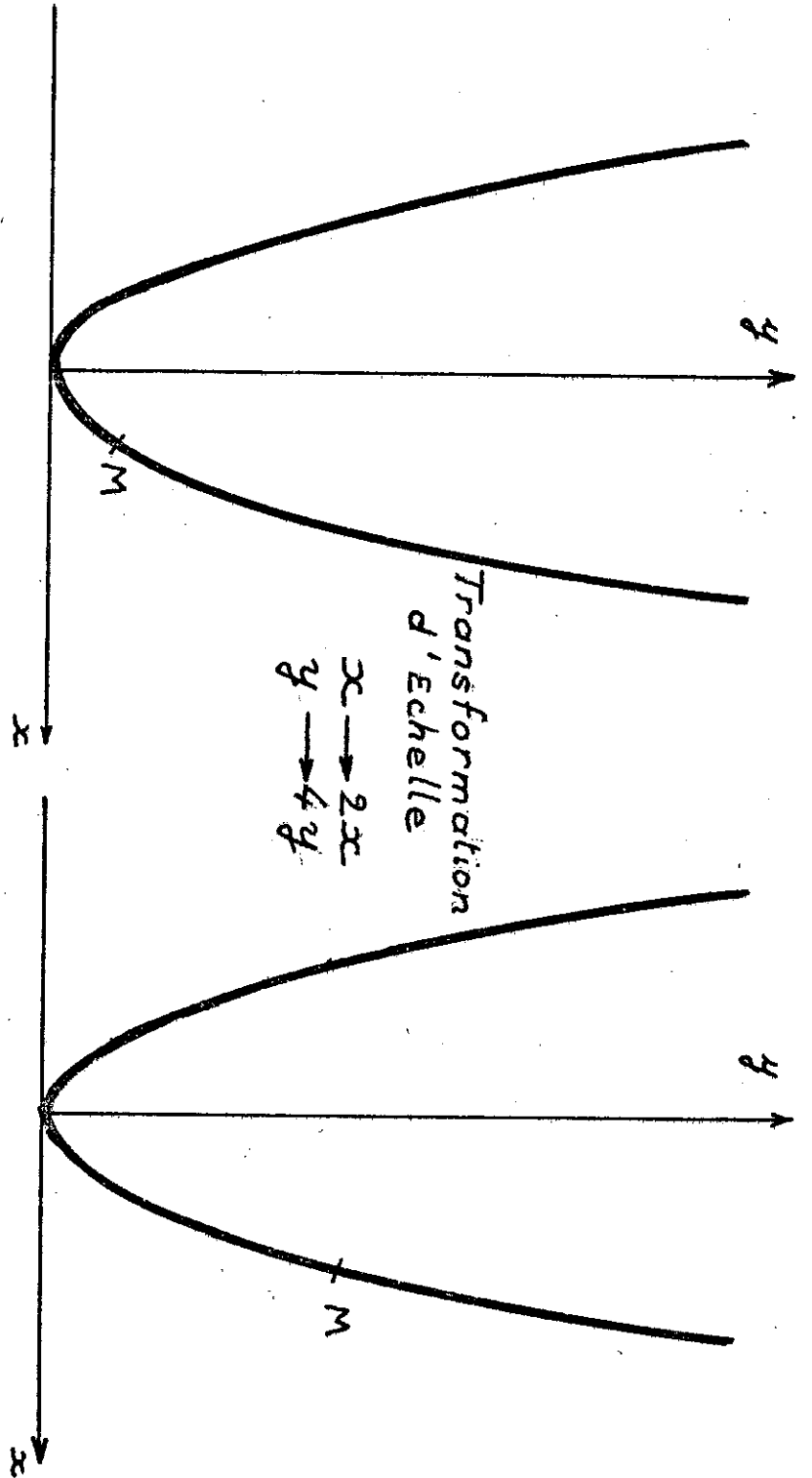


Fig. Invariance d'une figure géométrique au cours d'une transformation d'échelle.

Soit $f(x,y)$ une fonction homogène généralisée
Posons $z = f(x,y)$.

Considérons d'abord un point de coordonnées $x,y,z = f(x,y)$
puis un point $x' = \lambda^{a_1}x$ $y' = \lambda^{a_2}y$ $z' = \lambda z$.

La figure géométrique obtenue en dilatant de λ^{a_1} l'échelle
des x , de λ^{a_2} l'échelle des y , de λ l'échelle des z est identique
à la figure géométrique initiale. Il y a invariance d'échelle.

L'exemple le plus simple d'une telle propriété est la para-
bole : cf. figure.

Cette notion d'invariance par une transformation d'échelle est
extrêmement précieuse dans l'étude des phénomènes critiques.

APPENDICE B.

DIAGONALISATION D'UNE FORME QUADRATIQUE
PAR UNE TRANSFORMATION UNIMODULAIRE

Soit à diagonaliser la forme quadratique définie positive

$$Q(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} x_i x_j \quad \text{On peut opérer de la façon suivante :}$$

On isole x_1 :

$$\begin{aligned} Q(x, x) &= \alpha_{11} x_1^2 + x_1 \sum_{j=2}^n (\alpha_{1j} + \alpha_{j1}) x_j + \sum_{i,j \neq 1} \alpha_{ij} x_i x_j \\ &= \alpha_{11} \left(x_1 + \sum_{j=2}^n \frac{(\alpha_{1j} + \alpha_{j1})}{2\alpha_{11}} x_j \right)^2 - \sum_{\substack{j \neq 1 \\ k \neq 1}} \frac{(\alpha_{1j} + \alpha_{j1})}{2\alpha_{11}} \frac{(\alpha_{1k} + \alpha_{k1})}{2\alpha_{11}} x_j x_k + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ k \neq 1}} \alpha_{kj} x_k x_j \end{aligned}$$

$$x_j x_k + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ k \neq 1}} \alpha_{kj} x_k x_j$$

Or, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ la forme quadratique étant réelle.

On peut donc poser $X_1 = x_1 + \sum_{j=2}^n \frac{\alpha_{1j}}{\alpha_{11}} x_j$

$$Q(x, x) = \alpha_{11} X_1^2 + \sum \alpha_{kj} x_k x_j - \left(\sum \frac{\alpha_{1j}}{\alpha_{11}} x_j \right)^2$$

Si l'on note $\alpha_{ij}^{(1)} = \alpha_{ij} - \frac{\alpha_{1j} \alpha_{1i}}{\alpha_{11}} = \frac{1}{\alpha_{11}} \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{1j} \\ \alpha_{1i} & \alpha_{ij} \end{vmatrix}$

$$Q(x, x) = \alpha_{11} X_1^2 + \sum \alpha_{ij}^{(1)} x_i x_j$$

On pose alors

$$X_2 = x_2 + \sum_{j=3}^n \frac{\alpha_{2j}^{(1)}}{\alpha_{22}^{(1)}} x_j$$

$$\alpha_{ij}^{(2)} = \frac{1}{\alpha_{22}^{(1)}} \begin{vmatrix} \alpha_{22}^{(1)} & \alpha_{2j}^{(1)} \\ \alpha_{2i}^{(1)} & \alpha_{ij}^{(1)} \end{vmatrix} \quad \text{etc...}$$

finalement on obtient :

$$Q(x, x) = \sum_{k=1}^n \alpha_{kk}^{(k-1)} (X_k)^2 \quad X_k = x_k + \sum_{j=k}^n \frac{\alpha_{kj}^{(k-1)}}{\alpha_{kk}^{(k-1)}} x_j$$

$$\alpha_{ij}^{(k)} = \frac{1}{\alpha_{kk}^{(k-1)}} \begin{vmatrix} \alpha_{kk}^{(k-1)} & \alpha_{kj}^{(k-1)} \\ \alpha_{ki}^{(k-1)} & \alpha_{ij}^{(k-1)} \end{vmatrix}$$

Ceci à condition, bien sûr, que les $\alpha_{kk}^{(k-1)}$ ne soient pas nuls. Si l'un d'entre eux est nul, il suffit de choisir non $\alpha_{kk}^{(k-1)}$ mais le premier des $\alpha_{ii}^{(k-1)}$ différent de zero. Le problème qui peut se poser est que tous les $\alpha_{ii}^{(k-1)}$ soient simultanément nuls. On a donc au moins une sous matrice de forme $\begin{vmatrix} 0 & \alpha_{ij}^{(k-1)} \\ \alpha_{ji}^{(k-1)} & 0 \end{vmatrix}$ on pose alors

$$X_i = \frac{(x_i + x_j)}{\sqrt{2}}$$

$$X_j = \frac{(x_i - x_j)}{\sqrt{2}} \quad \text{alors on obtient des termes diagonaux d'ordre } k-1$$

et $k+1$ de forme $\alpha_{ij}^{(k-1)} (X_i^2 - X_j^2)$. Ceci est contraire à l'hypothèse que la forme quadratique Q est définie positive, donc que tous ses termes diagonaux soient positifs.

Par conséquent la diagonalisation proposée est toujours possible. La matrice de passage des x_i aux X_i est de forme

$$M = \begin{vmatrix} 1, & \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}, & \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{11}} & \dots & \frac{\alpha_{1n}}{\alpha_{11}} \\ 0, & 1, & \frac{\alpha_{23}(1)}{\alpha_{22}(1)} & \dots & \frac{\alpha_{2n}(1)}{\alpha_{22}(1)} \\ 0, & 0, & & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0, & 0, & \dots & & 1 \end{vmatrix}$$

Elle est triangulaire et tous ses éléments diagonaux sont égaux à +1 il s'agit donc bien d'une transformation unimodulaire.

Nous allons l'explicitier davantage. La transformation, étant unimodulaire, conserve le déterminant et l'on a :

$$D_n = \det(\alpha_{ij}) = \prod_{k=1}^n \alpha_{kk}^{(k-1)}$$

Etant donnée la nature de cette transformation, elle reste unimodulaire si on la restreint à un sous espace comprenant les k premiers vecteurs de base de l'espace des X_i . Soit D_k le déterminant de la forme quadratique restreinte à ce sous espace :

$$D_k = \det \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1k} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{k1} & \dots & \alpha_{kk} \end{vmatrix} = \prod_{j=1}^k \alpha_{jj}^{(j-1)}$$

Ceci est vrai quelque soit k

Par conséquent

$$\alpha_{kk}^{(k-1)} = \frac{D_k}{D_{k-1}} \quad (A)$$

Cas particulier où la forme quadratique est associée à la matrice D

Alors D_k s'écrit : $D(h_1, \dots, h_k)$ où $D(h_1, \dots, h_k)$ est le déterminant associé à la sous matrice de D construite sur les champs $(h_1 \dots h_k)$ et (A) s'écrit :

$$\alpha_{kk}^{(k-1)} = \frac{D(h_1, \dots, h_k)}{D(h_1, \dots, h_{k-1})}$$

La transformation unimodulaire s'écrit :

$$x_1 = x_1 + \sum_{i=2}^n \frac{\alpha_{1i}}{\alpha_{11}} x_i$$

$$\frac{\alpha_{1i}}{\alpha_{11}} = \frac{\frac{\delta \rho_1}{\delta h_i}}{\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}} \quad \text{or il existe des équations d'état pour le système dé-}$$

terminées par $\rho_k = - \frac{\delta G}{\delta h_k} (h_1, \dots, h_n)$

Par conséquent on peut écrire

$$(B) \quad \frac{\delta \rho_k}{\delta h_i} \frac{\delta h_n}{\delta \rho_k} \left(\frac{\delta h_1}{\delta h_m} \right)_{\rho_k} = -1 \quad (\text{Ceci nécessite simplement}$$

l'existence d'une équation d'état, et la continuité des dérivées secondes de la fonction de Gibbs G)

$$\text{Par conséquent} \quad \frac{\alpha_{1i}}{\alpha_{11}} = - \left(\frac{\delta h_1}{\delta h_i} \right)_{\rho_1}$$

$$\text{Par ailleurs } \alpha_{ij}^{(1)} = \alpha_{ij} - \frac{\alpha_{1i} \alpha_{1j}}{\alpha_{11}} =$$

$$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} - \frac{\delta \rho_1}{\delta h_j} \cdot \frac{\delta \rho_1}{\delta h_i} \frac{\delta h_1}{\delta \rho_1} = \frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} + \frac{\delta \rho_1}{\delta h_1} \frac{\delta h_1}{\delta h_i} \rho_1$$

d'après la même relation. Donc : $\alpha_{ij}^{(1)} = \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} \right)_{\rho_1}$ (i et j différents de 1)

$$\text{Et } \frac{\alpha_{21}^{(1)}}{\alpha_{22}^{(1)}} = \frac{\left(\frac{\delta \rho_2}{\delta h_1} \right)_{\rho_1}}{\left(\frac{\delta \rho_2}{\delta h_2} \right)_{\rho_1}}$$

Mais on peut également obtenir une équation d'état en écrivant

$\rho_n = - \frac{\delta G}{\delta h_n}$ (h_1, \dots, h_n) et, au lieu de maintenir fixes tous les h_i , sauf h_l et h_m , on peut les maintenir fixes sauf h_l, h_m, h_n ; h_n variant de façon que ρ_n reste constant. On obtient alors, sous les mêmes conditions que (B), une relation analogue.

$$(B') \quad \left(\frac{\delta \rho_k}{\delta h_l} \right)_{\rho_n} \left(\frac{\delta h_m}{\delta \rho_k} \right)_{\rho_n} \left(\frac{\delta h_l}{\delta h_m} \right)_{\rho_k \rho_n} = - 1$$

Le raisonnement vaut encore en maintenant constantes deux densités ρ_n, ρ_p , etc...

$$\text{Donc } \frac{\alpha_{21}^{(1)}}{\alpha_{22}^{(1)}} = - \left(\frac{dh_2}{dh_1} \right)_{\rho_1 \rho_2}$$

On peut étendre ces résultats par récurrence et montrer que

$$\alpha_{ij}^{(k-1)} = \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} \right)_{\rho_1 \dots \rho_{k-1}} \quad \frac{\alpha_{ki}^{(k-1)}}{\alpha_{kk}^{(k-1)}} = - \left(\frac{\delta h_k}{\delta h_i} \right)_{\rho_1 \dots \rho_{k-1}}$$

$$\text{On retrouve de plus que } \alpha_{un}^{(u-1)} = \left(\frac{\delta \rho_k}{\delta h_k} \right)_{\rho_1 \dots \rho_{k-1}} = \frac{D(h_1 \dots h_k)}{D(h_1 \dots h_{k-1})}$$

On obtient donc

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1, & -\left(\frac{dh_1}{dh_2}\right)_{\rho_1} & \dots & -\left(\frac{dh_1}{dh_n}\right)_{\rho_1} \\ 0 & 1 & -\frac{dh_2}{dh_3} \rho_1, \rho_2 & \dots & -\left(\frac{dh_2}{dh_n}\right)_{\rho_1 \rho_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\left(\frac{dh_{n-1}}{dh_n}\right)_{\rho_1 \dots \rho_{n-1}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}$$

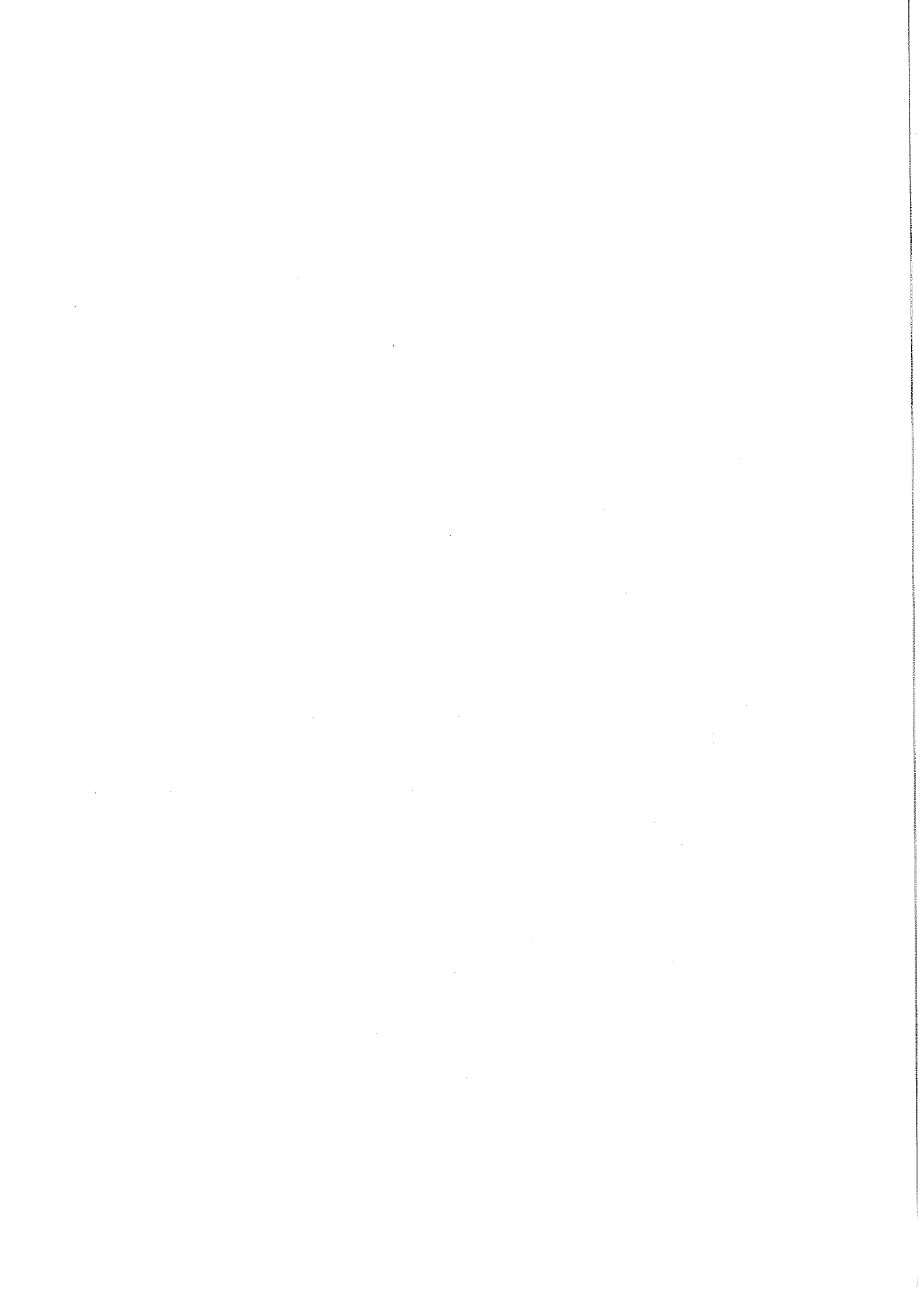
et :

$$\begin{aligned}
 Q(\delta h) = D(h_1) & \left[\delta h_1 - \left(\frac{dh_1}{dh_2}\right)_{\rho_1} \delta h_2 + \dots - \left(\frac{dh_1}{dh_n}\right)_{\rho_1} \delta h_n \right]^2 \\
 + \frac{D(h_1, h_2)}{D(h_2)} & \left[\delta h_2 - \left(\frac{dh_2}{dh_3}\right)_{\rho_1 \rho_2} \delta h_3 + \dots - \left(\frac{dh_2}{dh_n}\right)_{\rho_1 \rho_2} \delta h_n \right]^2 \\
 + \dots
 \end{aligned}$$

par conséquent :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d^2G}{dh_1^2} = D(h_1) & \left[1 - \left(\frac{\delta h_1}{\delta h_2}\right)_{\rho_1} \frac{dh_2}{dh_1} + \dots - \left(\frac{\delta h_1}{\delta h_n}\right)_{\rho_1} \frac{dh_n}{dh_1} \right]^2 \\
 + \frac{D(h_1, h_2)}{D(h_1)} & \left[\frac{dh_2}{dh_1} - \left(\frac{\delta h_2}{\delta h_3}\right)_{\rho_1 \rho_2} \frac{dh_3}{dh_1} + \dots - \left(\frac{\delta h_2}{\delta h_n}\right)_{\rho_1 \rho_2} \frac{dh_n}{dh_1} \right]^2 \\
 + \dots + \frac{D(h_1, \dots, h_{n-1})}{D(h_1, \dots, h_{n-2})} & \left[\frac{dh_{n-1}}{dh_1} \right]^2 + \frac{D(h_1, \dots, h_n)}{D(h_1, \dots, h_{n-1})}
 \end{aligned}$$

(On peut établir d'autres formules analogues par permutation des h_i , le champ h_1 ne jouant ici aucun rôle privilégié.)



CHAPITRE II

LE POINT CRITIQUE ORDINAIRE

Dans ce chapitre nous nous proposons de déterminer le comportement des quantités thermodynamiques d'équilibre à l'approche du point critique, de mettre en évidence les plus importantes d'entre elles, de définir les exposants critiques correspondants. Nous introduirons pour cela une notation préservant une certaine symétrie entre les exposants liés à des grandeurs physiques analogues. Nous verrons que les relations obtenues permettent de condenser un grand nombre de propriétés critiques. Nous examinerons le problème des "zones de croisement" qui traduisent le passage d'un type d'exposant à un autre. Nous présenterons en fin de chapitre quelques applications de ces méthodes.

A) COMPORTEMENT DE DIFFERENTES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES PRES DU POINT CRITIQUE : RELATIONS FONDAMENTALES

Pour déterminer ce comportement nous devons séparer partie régulière et partie singulière de G . Par "partie régulière" nous entendons une fonction Φ dont les dérivées, jusqu'en 2ème ordre sont régulières, telle que $G = \Phi + G_{\sigma}$. Nous imposons en outre $G_{\sigma}(0) = 0$ au point critique, et $\left(\frac{\delta G_{\sigma}}{\delta h}\right)_{h=0} = 0$

Notre hypothèse fondamentale, dans cette étude, est que G_{σ} est fonction homogène généralisée des "champs rélevants". Dans le cas d'un point critique ordinaire, il n'y a que deux "champs rélevants" tels que :

(1) $G_{\sigma}(h_1^0, h_2^0) = \lambda G_{\sigma}(\lambda^{a_1} h_1^0, \lambda^{a_2} h_2^0)$ pour toute valeur de λ , h_1^0 et h_2^0 étant des fonctions régulières des h_i champs physiques, et s'annulant sur la surface critique. Nous supposons $a_1 \geq a_2$.

Les densités sont données par

$$\rho_1 = - \left(\frac{\delta G_{\sigma}}{\delta h_1} + \frac{\delta \Phi}{\delta h_1} \right)$$

Pour que les hypothèses $G_\sigma(0) = 0$ et $\left(\frac{\delta G_\sigma}{\delta h}\right)_{h=0} = 0$ soient vérifiées, il est nécessaire que $1 \geq a_1 \geq a_2 > 0$

Dans ces conditions :

$$\lim_{h_i \rightarrow 0} \frac{\delta \Phi}{\delta h_i} = \rho_i^c$$

En outre $\frac{\delta G_\sigma}{\delta h_i}$ s'annule au point critique comme $h_k^{\beta_i}$ $\beta_i < 1$ alors que

$\frac{\delta \Phi}{\delta h_i} \sim \rho_i^c + ah_i + bh_i^{1+\epsilon} + \dots$ (puisque Φ doit être régulière au moins jusqu'au 2ème ordre)...

Le comportement de $\rho_i - \rho_i^c$ est donc dominé, tout près du point critique, par celui de $\frac{\delta G_\sigma}{\delta h_i}$ et : $\lim_{h_i \rightarrow 0} \rho_i - \rho_i^c = - \frac{\delta G_\sigma}{\delta h_i}$.

Mais nous sommes en présence d'un système à deux phases. Que représente alors ρ_i ? La seule manière simple de faire correspondre à une seule expression deux valeurs de ρ est d'écrire

$$\lim_{h_i \rightarrow 0} |\rho_i - \rho_i^o| = - \frac{\delta G_\sigma}{\delta h_i} \quad (2) \text{ en désignant par } \rho_i^o(h_i) = - \frac{\delta \Phi}{\delta h_i}$$

alors $\rho_i^o(0) = \rho_i^c$.

Ceci traduit le fait que la courbe $\rho_i(h)$ est symétrique par rapport à la valeur ρ_i^o au moins tout près du point critique. La fonction $\rho_i^o(h_i)$ étant régulière s'écrit

$$\rho_i^o(h_i) = \rho_i^c + \sum_k a_k^i h_k + \sum_{jk} a_{jk}^i h_j^{1+\epsilon}$$

Si h_j n'est pas trop petit, $\rho_i^o(h_i)$ est très voisin d'une droite. Ce résultat est connu comme "loi des diamètres rectilignes". Des calculs récents (1)(2) ont montré, et l'expérience (3) a confirmé qu'il y avait un léger écart à cette loi, avec $\epsilon = -\alpha$, au moins pour les mélanges binaires ; dans les milieux magnétiques, par symétrie $a_{jk}^i = a_k^i = 0$.

Pendant, dans tous les cas, la formule (2) demeure valable et tout près du point critique l'approximation

$$\boxed{|\rho_i - \rho_i^{(c)}| \sim - \frac{\delta G_\sigma}{\delta h_i}} \quad (2') \text{ sera tout à fait suffisante.}$$

Les susceptibilités seront données par les relations

$$\chi_{ij} = \frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} = - \frac{\delta^2 G}{\delta h_j \delta h_i} = \chi_{ji}$$

$$\chi_{ij} = - \frac{\delta^2 G_\sigma}{\delta h_i \delta h_j} - \frac{\delta^2 \Phi}{\delta h_i \delta h_j}$$

Nous verrons que $\frac{\delta^2 \Phi_\sigma}{\delta h_i \delta h_j}$ diverge au point critique donc le terme régulier sera totalement négligeable.

Par conséquent

$$\lim_{h \rightarrow 0} \chi_{ij} = - \frac{\delta^2 G}{\delta h_i \delta h_j} = - \frac{\delta^2 G}{\delta h_i \delta h_j} \quad (3)$$

et tout près du point critique, la matrice \mathcal{D} sera aussi bien obtenue par double dérivation de G_σ que de G .

En principe, les relations (1), (2'), (3) suffisent pour préciser tous les comportements critiques. En fait (3) est d'usage mal commode pour préciser les susceptibilités à densités constantes par exemple. C'est pourquoi nous allons y ajouter des relations utilisant le fait que \mathcal{D} est une matrice jacobienne, et les équations d'état pour les ρ_i .

$$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\substack{\rho_j = \text{cte } (j \neq i) \\ h_k = \text{cte } (k \neq i) \\ \neq j}} \text{ sera écrit } \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\rho_j} = \frac{\delta(\rho_i, \rho_j)}{\delta(h_i, \rho_j)} = \frac{\delta(\rho_i, \rho_j)}{\delta(h_i, h_j)} \cdot \frac{\delta(h_i, h_j)}{\delta(h_i, \rho_j)}$$

$$\text{donc : } \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\rho_j} = \frac{D(h_i, h_j)}{D(h_j)} \quad (4)$$

$$\text{De même } \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\rho_k, \rho_\ell} = \frac{D(h_i, h_k, h_\ell)}{D(h_k, h_\ell)} \quad (5)$$

Une application immédiate de ceci est la relation :

$$(5') \left(\frac{\delta \rho_j}{\delta h_j} \right) \left[\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} - \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\rho_j} \right] = \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} \right)^2 = \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)^2 \text{ obtenue en écrivant}$$

$$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} - \left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right)_{\rho_j} = + D(h_i) - \frac{D(h_i, h_j)}{D(h_j)} = \frac{1}{D(h_j)} |D(h_i) D(h_j) - D(h_i, h_j)|$$

etc...

Ceci est la généralisation directe de $K_T(C_p - C_v) = TV\alpha_T^2$ pour un fluide pur ; une autre exploitation conduit à $C_p(K_T - K_S) = TV\alpha_T^2$.

Rappelons également les relations B et B' obtenues au chapitre I appendice B.

$$(6) \quad \left(\frac{\delta \rho_k}{\delta h_1} \right)_{\rho_1 \rho_2 \rho_p} \left(\frac{\delta h_m}{\delta \rho_k} \right)_{\rho_1 \rho_2 \rho_p} \left(\frac{\delta h_1}{\delta h_m} \right)_{\rho_k \rho_1 \rho_2 \rho_p} = -1$$

N.B. : dans tout ce chapitre comme dans le précédent nous raisonnons en champs sans dimensions de façon à n'avoir aucun problème lors du changement de base dans l'espace des champs.

Les relations valent aussi bien dans le référentiel des "champs propres" h_i^0 que dans celui des h_i , à condition d'associer aux h_i^0 les "densités propres" définies par $\rho_i^0 = - \frac{\delta G}{\delta h_i^0}$.

B) PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DANS LE REFERENTIEL PROPRE

1) Généralités

(Nous entendons par là les propriétés des $\rho_i^0 = - \frac{\delta G}{\delta h_i^0}$ (densités propres et de leurs dérivées).

Dans ce repère, asymptotiquement près du point critique, les vecteurs propres de \mathcal{D} tendront vers les h_i^0 . Ceci ne permet pas d'affirmer que \mathcal{D} sera diagonale dans cette base. Il en résulte cependant que, si k_i^0 est la valeur propre associée au champ h_i^0 $D(h_i^0) = K_i^0$ $D(h_i^0 h_j^0) = K_i^0 K_j^0$

$$\text{Par conséquent } \frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} = \frac{D(h_i h_j)}{D(h_j)} = K_i^0 = \left(\frac{\delta \rho_i^0}{\delta h_i^0} \right)_{\rho_j} = 0$$

Les dérivées à champ constant et à densité constante sont identiques. Ceci traduit le fait que $h_1^0 = 0$ détermine la surface de coexistence (puisque'un chemin à densité globale constante décrit une partie au moins de la surface de coexistence -(voir chapitre 1-), ce que nous allons démontrer.

Parmi les p champs propres de \mathcal{D} 2 seulement sont associés à des valeurs propres divergentes. Celles-ci traduisent des susceptibilités χ_{ij} également divergentes.

Soient $\chi_{kk}^0 = - \frac{\delta^2 G}{\delta h_k^0 \delta h_k^0}$ les parties diagonales de ces susceptibilités. Considérons une approche oblique quelconque au point critique définie par $h_i^0 = \alpha_i u$.

$$\chi_{kk}^0(u) = \lambda^{2ak-1} \chi_{kk}^0(\lambda^{a_1} \alpha_1 u, \lambda^{a_2} \alpha_2 u) + \text{terme régulier}$$

choisissons $\lambda = |u|^{-\frac{1}{a_1}}$

$$\chi_{kk}^0(u) = |u|^{-\left(\frac{2a_k-1}{a_1}\right)} \chi_{kk}^0(\alpha_1, |u|^{1-\frac{a_2}{a_1}} \alpha_2) + \text{terme régulier}$$

$$\lim_{u \rightarrow 0} \chi_{kk}^0(u) = |u|^{-\left(\frac{2a_k-1}{a_1}\right)} \chi_{kk}^0(\alpha_1, 0) + \text{terme régulier}$$

La susceptibilité la plus divergente correspond donc à $k = 1$.

Par conséquent, le champ propre h_1^0 associé à la valeur propre de la plus divergente est celui qui dans l'équation (1) correspond au plus grand des a_i .

L'équation $h_1^0 = 0$ est alors celle de la surface de coexistence
L'ensemble $h_1^0 = 0$ $h_2^0 = 0$ est l'équation de la surface critique.

Dans le cas d'un système magnétique la fonction de Gibbs est telle que

$$G_\sigma \left(\frac{T-T_c}{T_c}, \frac{H}{H_0} \right) = G_\sigma(t, h) = \lambda G_\sigma(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_k} h)$$

avec $a_t = \frac{1}{2}$ $a_k = \frac{5}{6}$ la surface de coexistence, ici une ligne, est déterminée par $h = 0$, la surface critique, un point, est donnée par $h = 0$ $t = 0$; le référentiel propre se confond ici avec le référentiel physique.

2) exposants critiques :

Nous allons maintenant définir les exposants critiques α, β, \dots caractérisant le comportement singulier des quantités thermodynamiques. L'idée qui nous guide ici est que toutes les densités jouent des rôles symétriques, de même tous les champs. Dans le cas du système magnétique, le moment magnétique et l'entropie jouent des rôles similaires, par conséquent nous devons définir des exposants β et δ pour chacun d'eux. Nous verrons alors que l'on condense en quelques relations un grand nombre de lois d'échelle.

Nous définirons α_1 de telle sorte que :

$$\lim_{\substack{h_1^0 \rightarrow 0 \\ h_2^0 = 0}} \frac{\delta \rho_1^0}{\delta h_1^0} = \text{cte} \cdot |h_1^0|^{-\alpha_1} \quad (7) \text{ de même } \lim_{\substack{h_2^0 \rightarrow 0 \\ h_1^0 = 0}} \frac{\delta \rho_2^0}{\delta h_2^0} = \text{cte} \cdot |h_2^0|^{-\alpha_2} \quad (7')$$

Les δ vérifient

$$\lim_{\substack{h_1^0=0 \\ h_2^0 \rightarrow 0}} \rho_2^0 = \text{cte} \cdot |h_2^0|^{\frac{1}{\delta_1}} \quad (8)$$

$$\lim_{\substack{h_2^0=0 \\ h_1^0 \rightarrow 0}} \rho_1^0 = \text{cte} |h_1^0|^{\frac{1}{\delta_2}} \quad (8')$$

Les β sont tels que :

$$\lim_{\substack{h_1^0 \rightarrow 0 \\ h_2^0=0}} \rho_2^0 = \text{cte} \cdot |h_1^0|^{+\beta_1} \quad (9)$$

$$\lim_{\substack{h_2^0 \rightarrow 0 \\ h_1^0=0}} \rho_1^0 = \text{cte} \cdot |h_2^0|^{+\beta_2} \quad (9')$$

Les γ vérifient :

$$\lim_{\substack{h_1^0 \rightarrow 0 \\ h_2^0=0}} \frac{\delta \rho_2^0}{\delta \rho_2^0} = \text{cte} \cdot |h_1^0|^{-\gamma_1} \quad (10)$$

$$\lim_{\substack{h_2^0 \rightarrow 0 \\ h_1^0=0}} \frac{\delta \rho_1^0}{\delta \rho_1^0} = \text{cte} \cdot |h_2^0|^{-\gamma_2} \quad (10')$$

Dans le cas de l'aimant isotrope ρ_2^0 est l'entropie d'aimantation $h_2^0 = \frac{T-T_c}{T_c}$, ρ_1^0 est le moment magnétique et $h_1^0 = \frac{H}{H_0}$.

$$\frac{\delta(\rho_2^0)}{\delta h_2^0} = \frac{\delta S}{\delta T} \cdot T_c = \frac{C_v T_c}{T} \sim C_v \sim \text{cte} \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\alpha_2}$$

Donc notre exposant α_2 s'identifie à α . $\gamma_2 = \gamma$ $\delta_2 = \delta$ β_1 correspond à la définition de Ψ ($S \propto H^\Psi$ si $T = T_c$) $\gamma_1 = (C_H \propto H^{-\gamma_1}$ si $T = T_c$) $\beta_2 = \beta$

En outre on définit des exposants η et ν liés aux corrélations entre densités. Soit la fonction de corrélation :

$$\Gamma_{ij}(r, h_i) = \langle \rho_j(r) \rho_j(0) \rangle - \langle \rho_j(0) \rangle \langle \rho_j(0) \rangle$$

On définit la longueur de corrélation ξ_{ij} associée à $\Gamma_{ij}(r, h_i)$ comme le pôle complexe de $S(q, h_i)$ $S(q, h_i)$ étant la transformée de Fourier de Γ_{ij} .

$$\left[S \quad (i\xi_{ij}^{-1} h_i) \right]^{-1} = 0 \quad (11)$$

Par conséquent, près de ce point $S_{ij} \sim \frac{C}{i\xi_{ij}^{-1-q}} + \frac{C}{i\xi_{ij}^{-1+q}}$
 $S_{kk}(q) \sim \frac{C}{q^2+1} \frac{1}{\xi^2}$ autrement dit à longue distance $\Gamma_{ij}(h_k) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}$

L'exposant ν est alors tel que :

$$\lim_{\substack{h_1^0 \rightarrow 0 \\ h_2^0 = 0}} \xi_2^0 = \text{cte} |h_1^0|^{-\nu_1} \quad (12)$$

$$\lim_{\substack{h_2^0 \rightarrow 0 \\ h_1^0 = 0}} \xi_1^0 = \text{Cte} |h_2^0|^{-\nu_2} \quad (12')$$

L'exposant η est tel que :

$$\lim_{q \rightarrow 0} S_{kk}(q) = \frac{\text{Cte}}{q^{2-\eta_k}} \quad \text{pour } \begin{matrix} h_1^0 = 0 \\ h_2^0 = 0 \end{matrix} \quad (13)$$

Ces définitions peuvent paraître complexes. Elles ne sont nullement arbitraires. Elles représentent la généralisation la plus directe des exposants critiques classiques qui permette de préserver cette symétrie entre tous les champs et toutes les densités indispensable à une étude géométrique entre des phénomènes critiques...

3) relations entre exposants :

L'utilisation de la relation (1) permet de déterminer β .

$\rho_2^0(h_1^0, h_2^0) = \lambda^{a_2-1} \rho_2^0(\lambda^{a_1} h_1^0, \lambda^{a_2} h_2^0)$. En posant $\lambda = |h_1^0|^{-\frac{1}{a_1}}$ on a

$\rho_2^0(h_1^0, 0) = |h_1^0|^{\frac{1-a_2}{a_1}} \times \rho_2^0(1,0)$. Donc $\beta_1 = \frac{1-a_2}{a_1}$, de même $\beta_2 = \frac{1-a_1}{a_2}$;

$$\gamma_1 = \frac{2a_2-1}{a_1} ; \gamma_2 = \frac{2a_1-1}{a_2} ; \alpha_1 = \frac{2a_1-1}{a_1} ; \alpha_2 = \frac{2a_2-1}{a_2} ; \frac{1}{\delta_1} = \frac{1-a_2}{a_2} ; \frac{1}{\delta_2} = \frac{1-a_1}{a_1}$$

Il est facile de vérifier que $\alpha_i + 2\beta_i + \gamma_i = 2$ (14)

$$(15) \frac{1}{\delta_i} = 1 - \alpha_i \quad i \neq j \text{ et que } \beta_i (1+\delta_i) = 2 - \alpha_i \quad (16)$$

$$\beta_j = \frac{\delta_i + 1}{\delta_i(\delta_j + 1)} \quad (17) \quad \text{Etc...}$$

La relation (16) possède une interprétation physique intéressante. En effet, dans le référentiel propre on peut en général écrire :

$$G = U - \sum \rho_i^0 h_i^0 \quad \text{étant l'énergie interne du système.}$$

$\rho_i^0 h_i^0 \sim \rho_i^0 \times \text{Cte} \times \rho_i^0$ pour les densités singulières au point critique
si $h_j^0 : 0$ pour $j \neq i$.

Admettons que ce résultat se généralise même si h_j^0 varie
alors $\rho_i^0 h_i^0 \sim \text{cte} \times \rho_i^{0(1+\delta_j)}$ or $\rho_i^0 \sim h_j^0 \beta_j$

Donc $\rho_i^0 h_i^0 \sim (h_j^0) \beta_j^{(1+\delta_j)}$. Mais par ailleurs $\rho_j^0 h_j^0 \sim h_j^{0(2-\alpha_j)}$.

La relation (16) s'interprète donc en disant que les deux termes singuliers de la fonction de Gibbs ont même comportement auprès du point critique.

Pour illustrer ceci, reprenons l'exemple de l'aimant isotrope. Nous avons vu que le référentiel propre, était le référentiel physique. Nos résultats seront donc directement vérifiables.

Dans ce cas on dénomme les exposants

$$\begin{array}{ll} \alpha_2 & \rightarrow \alpha \\ \beta_2 & \rightarrow \beta \quad \beta_1 \rightarrow \psi \\ \gamma_2 & \rightarrow \gamma \quad \gamma_1 \rightarrow \varphi \\ \delta_2 & \rightarrow \delta \end{array}$$

alors $\alpha_1 = (1 - \frac{1}{\delta})$ La relation (14) donne :

$$\begin{array}{l} \underline{\alpha + 2\beta + \gamma = 2} \\ \underline{-\frac{1}{\delta} + 2\varphi + \psi = 1} \end{array}$$

La relation (16) s'écrit :

$$\begin{array}{l} \underline{\beta(1 + \delta) = 2 - \alpha} \\ \underline{(2 - \alpha)\psi = (1 + \frac{1}{\delta})(1 - \alpha)} \text{ ou, sachant que l'on peut écrire} \\ \zeta = \psi\delta - 1 \quad \underline{(2 - \alpha)\zeta + 1 = \delta(1 - \alpha)}. \end{array}$$

Ces relations sont bien connues ⁽⁴⁾. Etant donné la manière dont nous les avons obtenues elles sont indépendantes du signe des champs. Elles sont donc valables aussi bien pour $T < T_c$ que pour $T > T_c$. Seul le préfacteur change, celui-ci étant, par exemple, pour ρ_2 , tel que

$$\rho_2(h_1, 0) = \rho_2^0 (\pm 1, 0) |h_1|^{\beta_1}$$

Il s'annule pour $T > T_c$ ce qui fait que β n'a plus de sens alors.

Mais α et γ gardent leur sens, et ont même valeur pour $T < T_c$ et pour $T > T_c$

Un exemple d'aimant est $C_r Br_3$. Les mesures ont donné (5)

$$\beta \sim 0,368 \pm 0,05 \qquad \gamma' \sim 1,215 \pm 0,015 \text{ pour } T > T_c$$

$$\delta \sim 4,28 \pm 0,10$$

$$\beta(1 + \delta) = 2 - \alpha \text{ donne } \alpha = 0,05 \pm 0,07$$

mais par ailleurs $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = \beta(\delta - 1)$ donne $\gamma = 1,24 \pm 0,05$ pour $T < T_c$
 $\gamma = \gamma'$ avec une bonne précision, ce qui montre la cohérence des relations précédentes. Celles-ci ont, jusqu'à présent, toujours été vérifiées expérimentalement. A chaque fois que l'on a cru observer un désaccord, la critique a montré ensuite une erreur dans la mesure, ou dans la conception.

4) Exposants des fonctions de corrélation

Restent à étudier les relations d'échelle associant les η_i et ν_i aux autres exposants critiques.

L'idée de base pour obtenir ces relations est que, près du point critique, les caractéristiques dimensionnelles propres du système (pas du réseau pour un matériau magnétique, rayon des atomes pour un fluide etc...) perdent leur importance, dans la statistique des phénomènes.

Les seules unités de longueurs du problème sont les longueurs de corrélation ξ_1 et ξ_2 définies plus haut.

Par conséquent, les fonctions de corrélations seront sous la forme $\Gamma_k(r/\xi_k, h_i)$ (éventuellement fonction en outre des h_i). Si l'on multiplie les longueurs par μ $r \rightarrow r\mu$, $\xi_x \rightarrow \xi \mu$ et $h_i \rightarrow h_i \mu^{a'_i}$ où a'_i est un nouveau nombre différent de a_i .

Dans la transformée de Fourier de Γ on aura en outre $q \rightarrow q/\mu$
Alors la fonction de Gibbs G du système, définie par unité de volume devra être multipliée par μ^{-d} pour décrire le même système.

$G(\mu^{a_i} h_i)$ décrit en effet un système où l'unité de longueur est μ fois plus grande.

$$\text{Donc } G(h_i \dots) = \mu^{-d} G(\mu^{a'_i} h_i)$$

$$\rightarrow a'_i = -a_i d \text{ et } \xi_k \text{ étant fonction des champs si } h_i \rightarrow h_i \mu^{-a_i d}$$

$$\xi_k \rightarrow \xi_k \mu.$$

$$\text{Autrement dit } \xi_k(\mu^{-a_i d} h_i, \dots) = \mu \xi_k(h_i, \dots)$$

$$\text{et } \xi_k(h_i \dots) = \mu^{-1} \xi_k(\mu^{-a_i d} h_i, \dots)$$

Ce résultat est indépendant de l'indice k. Par conséquent, bien que les grandeurs ρ_1 et ρ_2 soient thermodynamiquement indépendantes, (car elles se déduisent de champs qui diagonalisent \mathcal{D}), elles ont des longueurs de corrélation proportionnelles près du point critique.

On obtient alors facilement, par les définitions :

$$v_1 = \frac{1}{da_1} \quad v_2 = \frac{1}{da_2}$$

$$\text{ou } dv_i = \frac{1}{a_i} = 2 - \alpha_i$$

$$\boxed{dv_i = 2 - \alpha_i} \quad (18)$$

Reprenons notre exemple de l'aimant isotrope. Les deux densités sont l'entropie et le moment magnétique. En dehors du point critique

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Gamma(r) \sim \Gamma_k(0) e^{-r/\xi_k} \\ \sim \text{Cte} \times \chi_k e^{-r/\xi_k}$$

Pour l'entropie on a $\Gamma_2(r) \sim \text{Cte} \times C_H e^{-r/\xi_2}$ (en effet $\Gamma_1(0) = \text{Cte} \cdot \chi_T$)

Parce que $\chi_T(q)$ est la transformée de Fourier de $\Gamma(r)$ à une constante multiplicative près (voir Landau, Mécanique Statistique chapitre 12-)

C_H diverge faiblement et χ_T fortement. Mais bien que la grandeur de la corrélation soit infiniment plus grande pour le moment magnétique que pour l'entropie, la distance sur laquelle celle-là diminue de moitié est la même pour les deux densités.

On obtient que $\xi_1 \sim \text{Cte} \times t^{-\nu}$ à $h = 0$ et $\xi_1 \sim \text{Cte} \times h^{-\frac{\delta+1}{d\delta}}$ à $t=0$
 $\xi_2 \sim \text{Cte} \times h^{-\frac{\delta+1}{d\delta}}$ à $t = 0$ et $\xi_2 \sim \text{Cte} \times t^{-\nu}$ à $h=0$

Comme précédemment la valeur des v_i reste la même pour $T > T_c$ et pour $T < T_c$ dans les aimants

La transformée de Fourier de la fonction de corrélation est $S(q, \xi, h_1 \dots)$ On doit avoir :

$S_k(q, \xi, h_1 \dots) = \mu^u S_k(q/\mu, \mu\xi, h_1 \mu^{-da_1})$ où u est une constante à trouver.

Sachant que :

$$S_k(0, \xi, h_1 \dots) = \text{Cte} \times \chi_k(h_1 \dots)$$

On a $\mu^{-d(2a_k-1)} \times \text{Cte } \chi_k (\mu^{-a_i d} h_i \dots) = \chi_k(h_i \dots) = \mu^u S_k(q/\mu, \mu\xi, h_i \mu^{-da_i})$
 donc $u = -d(2a_k-1)$

$$S_k(q, \xi, h_i \dots) = \mu^{-d(2a_k-1)} S_k(q/\mu, \mu\xi, h_i \mu^{-da_i})$$

On choisit le cas limite $h_i = 0 \quad \mu \rightarrow \infty$

$$S(q, \infty, 0 \dots) = q^{-d(2a_k-1)} S_k(1, \infty, 0)$$

$$\text{Donc } 2 - \eta_k = d(2a_k-1) = d \cdot \gamma_k a_i = \frac{\gamma_k}{\nu_k}$$

$$\boxed{2 - \eta_k = \frac{\gamma_k}{\nu_k}} \quad (19)$$

Dans le cas, précédemment évoqué, de l'aimant $C_r \text{ Br}_3$

$$\begin{aligned} dv = 2 - \alpha \quad d = 3 \quad \alpha = 0,05 &\rightarrow \nu_2 \sim 0,65 \pm 0,02 \\ 2 - \eta_2 \sim \frac{1,24}{0,65} \sim 1,91 &\quad \nu_1 \sim 0,41 \\ \eta_2 \sim 0,09 \pm 0,07 \end{aligned}$$

En pratique, et dans les différents modèles existants, η_2 est toujours très faible. η_1 et η_2 sont toujours positifs...

Il n'est pas sans intérêt de revenir sur la signification physique des relations (18) et (19), en utilisant des arguments analogues à ceux de Widom⁽⁶⁾.

Considérons une fluctuation de la densité de ρ_i . Son "rayon moyen" est de l'ordre de ξ_1 . Si F_i est l'énergie libre par unité de volume la quantité d'énergie supplémentaire associée à cette fluctuation est alors de l'ordre de $F_i \xi_i^d \sim k_B T$. Chaque fluctuation représentant un degré de liberté du système (principe d'équipartition de l'énergie). Comme $F_i \sim \text{Cte} \times (h_i)$ si $h_j = 0$.

On a bien :

$$k_B T \sim \text{Cte} \times (h_i)^{2-\alpha_i} \times (h_i^0)^{-\nu_i d}$$

ou $d\nu_i = 2 - \alpha_i$. L'identique comportement de ξ_1 et ξ_2 au point critique est donc étroitement lié au fait que les parties singulières $\rho_1 h_1$ et $\rho_2 h_2$ de G ont même comportement au point critique, comme nous l'avons remarqué à propos de la relation (19).

La relation (19) possède une grande importance parce qu'elle relie le comportement de $S_k(q)$ au point critique à des exposants précisant un type d'approche à celui-ci.

$2 - \eta_k$ sera pour une fonction de corrélation donnée indépendant de l'approche au point critique puisque défini en ce même point. Conséquemment, le rapport γ/v d'exposants critiques liés à une grandeur sera indépendant du type d'approche au point critique de la grandeur considérée. Cette remarque jouera un rôle dans l'étude du point tricritique.

5) Approche oblique au point critique : "zone de croisement"

Nous avons vu que le comportement des quantités thermodynamiques était radicalement différent pour une approche au point critique à $h_2^0 = 0$ ou à $h_1^0 = 0$. Nous avons signalé en outre, que, le long de tout chemin vers le point critique pour lequel $h_1^0 \neq 0$, il était le même que si l'on avait $h_2^0 = 0$. Il est donc maintenant indispensable pour passer au référentiel physique de comprendre comment se fait la transition de l'un de ces comportements à l'autre, et d'étudier le cas de l'approche oblique au point critique.

Nous allons faire cette étude dans le cas de ρ_1^0 mais le raisonnement serait analogue pour les autres dérivées.

Il est commode pour cela d'utiliser une représentation paramétrique analogue à celle de Schofield ⁽⁷⁾.

$$\begin{aligned} \text{On pose } h_1 &= a r^{a_1/a_2} \theta(1-\theta^2) \\ h_2 &= r(1-2\theta^2) \end{aligned}$$

La courbe de coexistence est alors donnée par $\theta = \pm 1$, la ligne $h_1 = h_1^c$ par $\theta = 0$. La partie singulière de la fonction de Gibbs s'écrit alors

$$G = r^{1/a_2} p(\theta) \text{ où } p(\theta) \text{ est une fonction régulière de } \theta.$$

De même :

$$\rho_1 = r^{1/a_2} g(\theta), \text{ } g(\theta) \text{ étant également régulière.}$$

Considérons une approche oblique au point critique définie

par :

$$\begin{aligned} h_1 &= u \cos \alpha \\ h_2 &= u \sin \alpha \end{aligned}$$

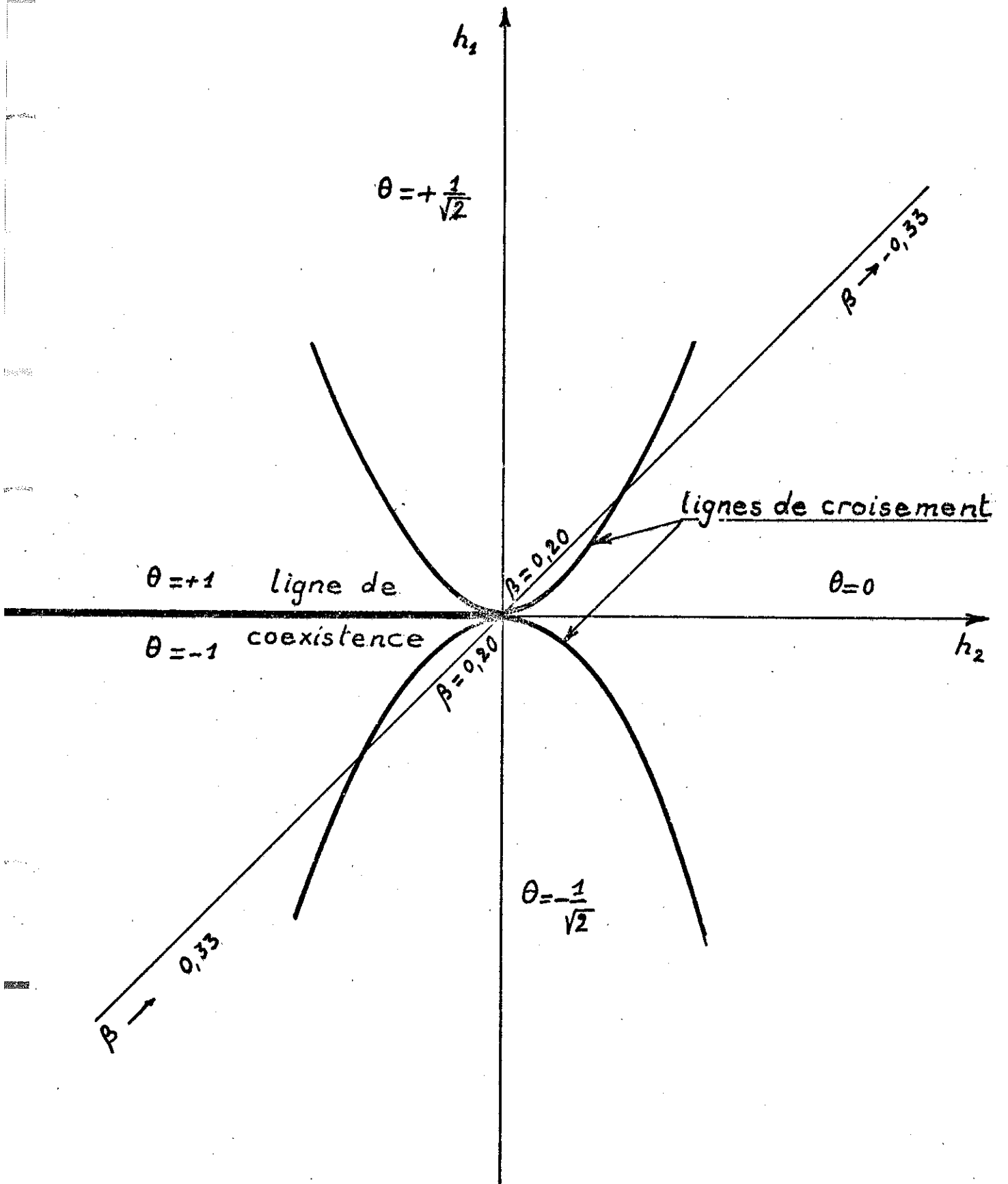


Fig. 1 - Approche oblique au point critique
Zone de croisement

L'exposant β_{eff}^2 de ρ_1 est défini comme :

$$\beta_{\text{eff}}^2 = \frac{d \text{Log } \rho_1}{d \text{Log } u}$$

Tous calculs faits, on obtient : (si l'on admet, comme le montrent Ho et Lister⁽⁸⁾, que $g(\theta) = K\theta$)

$$\beta_{\text{eff}}^2 = \frac{\frac{1-a_1}{a_1 a_2} \left(\frac{2\theta^2}{1-\theta^2} - \frac{4\theta^2}{1-2\theta^2} - 1 \right) + 1}{\frac{a_1}{a_1 - a_2} \left(\frac{2\theta^2}{1-\theta^2} - \frac{4\theta^2}{1-2\theta^2} - 1 \right) + 1} - \frac{2\theta^2}{1-\theta^2}$$

Par conséquent β_{eff}^2 ne dépend que de θ , ou, ce qui revient au même du rapport

$$h_1/|h_2|^{a_1/a_2} = \frac{\theta(1-\theta^2)}{(1-2\theta^2)^{a_1/a_2}}$$

Les lignes d'égal exposant critique sont définies par

$$|h_1| = \text{Cte} \times |h_2|^{a_1/a_2}$$

Nous avons schématisé (figure 1) les résultats ci-dessous :

- Si $\theta \rightarrow +1$, ce qui correspond à $h_1 \gg 1$ et $h_2 \ll -1$, on trouve

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \beta_{\text{eff}}^2 = \frac{1-a_1}{a_2} = \beta_2$$

L'exposant critique assez loin de $T = T_C$ est donc le même que le long de la courbe de coexistence si $T < T_C$.

- La limite $\theta \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}$ correspond à l'approche linéaire tout près du point critique. Dans cette zone on obtient $\beta_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{\delta_2}$. C'est le même exposant que dans une approche à $h_2 = 0$.

- La limite $\theta \rightarrow 0$ correspond à une approche au point critique pour $T > T_C$; on obtient $\lim_{\theta \rightarrow 0} \beta_{\text{eff}}^2 = 1 - \gamma_2$, donc un exposant négatif.

Peut-on s'en étonner ? Il faut remarquer que l'exposant critique effectif est défini localement, et que $\beta_{\text{eff}}^2 < 0$ ne traduit pas pour autant une divergence de M ! Cela signifie simplement que le moment magnétique (par exemple) s'accroît lorsque l'on diminue la température.

Dans le cas de l'aimant :

$\frac{dm}{dh} = \frac{\delta m}{\delta h} + \frac{\delta m}{\delta t} \frac{dT}{dh}$; ici $\frac{dT}{dh} = \text{tg } \alpha$ $\frac{\delta m}{\delta t}$ diverge moins vite près du point critique que $\frac{\delta m}{\delta h} \propto \frac{T-T_C}{T_C}^{-\gamma}$.

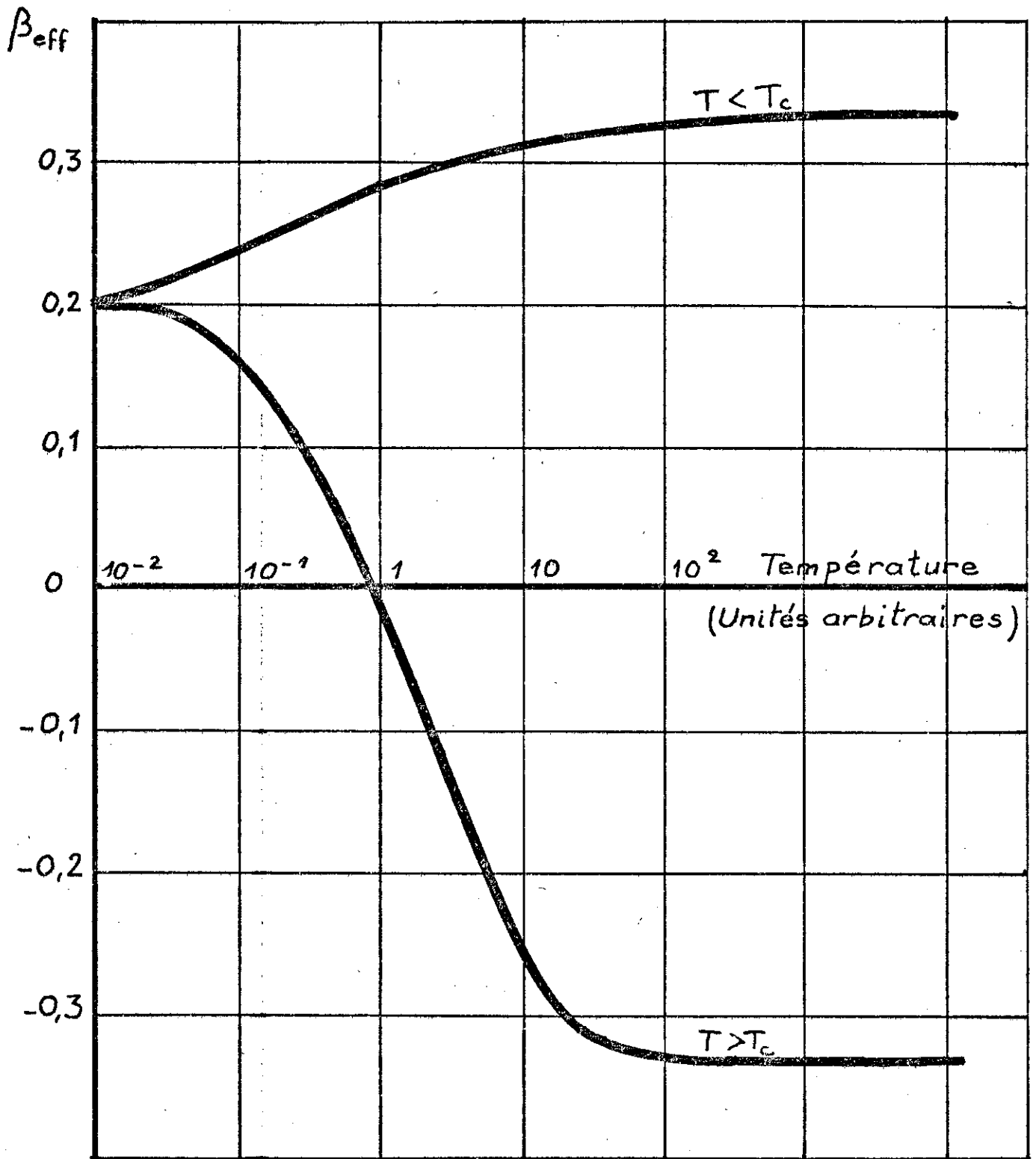


Fig. 2 - Exposant β_{eff} en fonction de la température pour $\alpha = 500$

Donc $\frac{dm}{dh} \propto \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$ et $m \propto \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{1-\gamma}$.

Ce résultat est vrai si $\frac{T-T_c}{T_c} \ll 1$ pour que l'on soit dans la zone critique mais il faut néanmoins que $\frac{T-T_c}{T_c}$ ne soit pas trop petit pour que l'on puisse écrire $\frac{\delta m}{\delta h} \sim \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$ pour $H \neq 0$.

Le résultat précédent est donc compréhensible.

Nous avons tracé (figure 2) la courbe représentative de β_{eff}^2 en fonction de h_2 dans le cas $a_1 = \frac{5}{6}$ $a_2 = \frac{1}{2}$.

Nous constatons que les zones de croisement sont sensiblement placées de la même façon pour $T < T_c$ et pour $T > T_c$.

La longueur de ces zones est de l'ordre de deux décades en h_2 donc de l'ordre de $u = (10^2)^{-\frac{a_2}{a_1-a_2}}$

La largeur de la zone de croisement est de l'ordre de $\frac{\delta u}{u}$
 $\sim 10^{-\frac{2a_2}{a_1-a_2}}$ u étant le point de croisement.

(On définit le point de croisement de façon à ce que $\beta_{eff}^2 \sim \frac{\beta_2 + 1/\delta_2}{2}$)

L'équation des lignes de croisement est :
 $h_1 = |h_2|^{a_1/a_2}$ autrement dit $\theta = Cte$

Si les unités de $h_1 = \frac{H_1}{H_1^0}$ et de $h_2 = \frac{H_2}{H_2^0}$ sont convenablement choisies.

Nous avons établi ces résultats pour une approche oblique au point critique ; d'autres types d'approche sont possibles, qui conduisent à une expression différente de β_{eff} ; les ordres de grandeur resteraient cependant les mêmes et les zones de croisement conserveraient sensiblement même position.

A titre d'exemple, signalons les résultats de Ho et Lister (5) pour le ferromagnétique isolant $CrBr_3$.

Dans ce cas il obtiennent $\gamma = 1,215 \pm 0,015$
 $\beta = 0,368 \pm 0,005$
 $\delta = 4,28 \pm 0,1$

on en déduit $\alpha_1 = 0,812 \pm 0,01$; $\alpha_2 \sim 0,510 \pm 0,05$

L'équation de la ligne de croisement est alors

$$H \sim 1,1 \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{1,57} \cdot \frac{k_B T_c}{g \mu_B} \sim 10^4 \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{1,57} \text{ oersted}$$

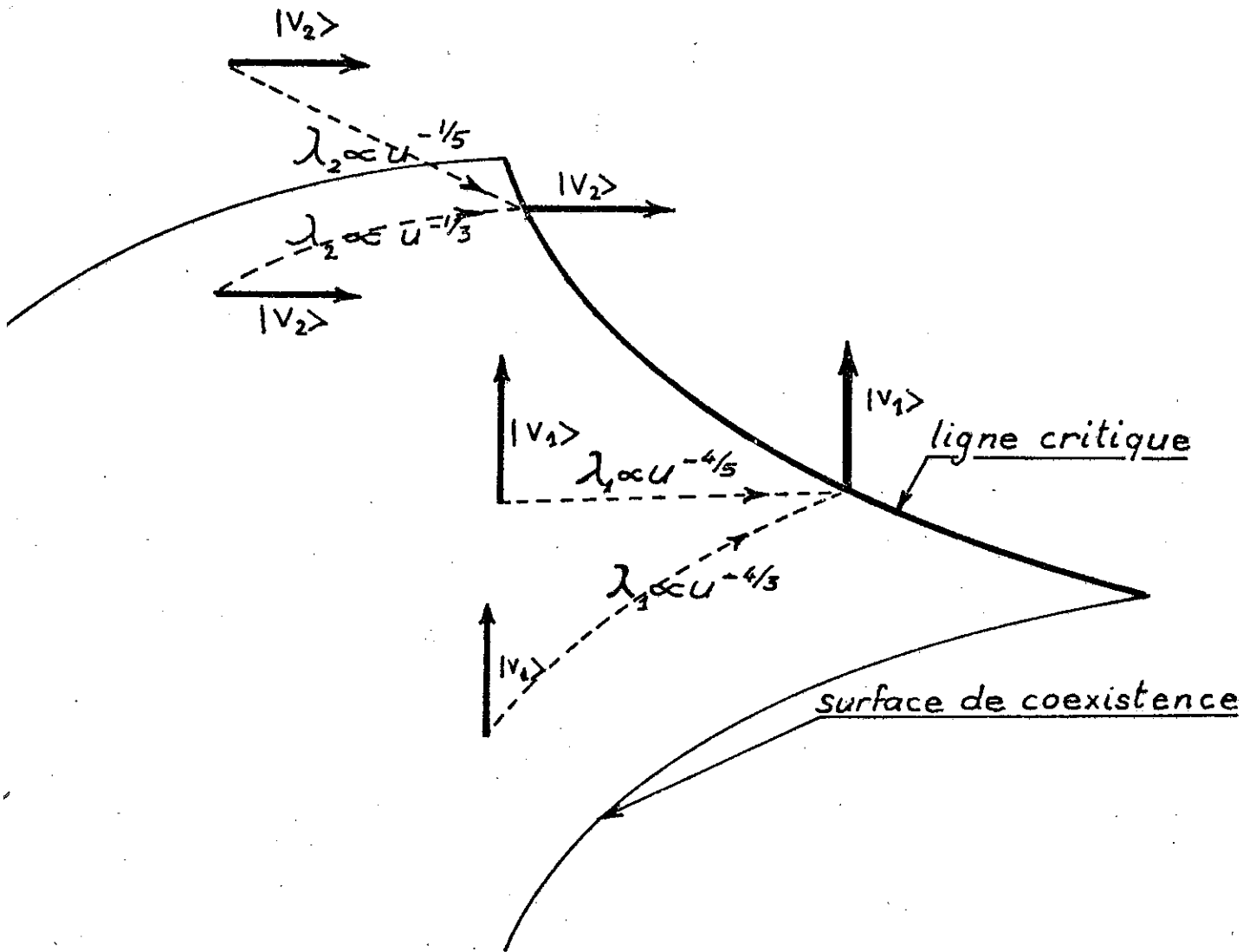


Fig. 3 - La valeur propre associée à un vecteur propre donné diverge plus fortement le long de la surface de coexistence CXS qu'en dehors. Le long d'un chemin donné la valeur propre associée à un vecteur de la surface de coexistence diverge moins fortement que celle correspondant au vecteur perpendiculaire à celle-ci.

En pratique, il est impossible d'obtenir dans un matériau un champ rigoureusement nul. Il sera très difficile d'obtenir mieux que $H < 0.01$ oersted. Il faudra alors que $\frac{T-T_c}{T_c} \gg 10^{-4}$ pour que l'on mesure effectivement $\beta_2 \sim 0,36$.

Remarque :

On voit bien ici qu'il faut distinguer deux choses bien différentes. La première est le caractère de divergence des valeurs propres de D . D est une matrice fonction de point, qui est singulière au point critique. En chaque point, D admet des vecteurs propres et des valeurs propres. Près du point critique ces vecteurs propres seront l'un tangent à la surface de coexistence (C.X.S.) l'autre perpendiculaire à elle. Les valeurs propres associées divergent pour toute approche au point critique. Celle correspondant au vecteur propre tangent à la surface de coexistence divergera faiblement, l'autre plus fortement. La deuxième chose à considérer est le comportement d'une valeur propre donnée lorsque l'on change le chemin d'approche au point critique. Celle-ci divergera plus vite le long de la surface de coexistence qu'elle ne diverge en dehors (figure 3).

$|V_1\rangle \perp$ C.X.S associé à λ_1

$|V_2\rangle \parallel$ C.X.S associé à λ_2

λ_1 diverge plus vite que λ_2

λ_1 diverge plus vite \parallel C.X.S qu'en dehors.

λ_2 diverge également plus vite le long de la C.X.S. qu'en dehors

En général dans l'étude des points critiques, on se borne à la détermination des exposants critiques dans le référentiel propre. Dans le cas des aimants cela suffit, comme nous l'avons montré parce que la ligne de coexistence se confond avec l'un des axes. Ce n'est plus aussi simple pour un fluide pur, ni à fortiori pour un mélange binaire compressible, etc...

Dans ces cas, il faut étudier ce que deviennent les divergences dans le "référentiel physique". Le plus souvent, les champs propres n'ont aucune relation particulière avec les axes de coordonnées et toutes les

"densités physiques" ont un comportement singulier. Il en résultera, en principe, un grand nombre d'exposants critiques que nous réduirons à ceux du référentiel propre. Nous obtiendrons différents cas lorsque le système d'axes propres aura un ou plusieurs vecteurs parallèles aux champs physiques ou à des "plans physiques". Nous avons donné un exemple de cette situation (point critique liquide-vapeur du mélange azote ammoniac sous pression) au chapitre précédent. Nous en donnerons d'autres à la fin de celui-ci.

C) COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DANS LE "REFERENTIEL PHYSIQUE

Il s'agit donc d'étudier les densités :

$\rho_i = - \frac{\delta G}{\delta h_i}$ (les h_i étant les champs physiques) et leurs dérivées.

Par comportement asymptotique nous entendons le comportement assez près du point critique pour que l'on puisse négliger tous phénomènes de croisement. Nous considérons d'abord le cas où :

1) aucun vecteur propre n'est parallèle à un sous espace des axes physiques :

Alors les théorèmes 3) et suivants du chapitre I s'appliquent. En particulier $D(h_i)$ a même comportement que $\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}$. (h_i, h_j) a des valeurs propres dont l'une se comporte comme $\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}$, l'autre comme $\frac{\delta \rho_2}{\delta h_2}$ ($h_i, h_j, h_k \dots$) a des valeurs propres de même comportement que les précédentes, les autres valeurs propres étant finies.

Nous avons montré que, dans le "cas oblique" par rapport aux vecteurs propres h_i^0 , $\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}$ varie en $|h|^{1-2a_1}$.

Par conséquent, toutes les susceptibilités diagonales $\frac{\delta \rho_k}{\delta h_k}$ ont même comportement en fonction de tous les champs h_i du problème et quels

que soient k , et l,

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{\delta \rho_k}{\delta h_k} (h_i) = \text{Cte} \times |h_1|^{\frac{1-2a_1}{a_1}} \sim \text{Cte} \times |h_1|^{-\alpha_1}$$

Appliquons ce résultat au fluide pur. Les densités sont la chaleur latente $S - S_c = L$ et la masse volumique $\rho - \rho_c$, les champs conjugués sont la température et la pression. Les susceptibilités diagonales sont :

C_p et χ_T qui doivent diverger en $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\frac{2\alpha_1-1}{\alpha_1}} \sim \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-0,8}$ le long d'un chemin où la pression est maintenue constante. De la même façon à température constante, on obtient une divergence en $\left(\frac{P-P_c}{P_c}\right)^{-0,8}$. (Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de ce résultat).

Les susceptibilités non diagonales se comportent de la même façon. En effet $D(h_i, h_j) = \frac{\delta\rho_i}{\delta h_i} \frac{\delta\rho_j}{\delta h_j} - \frac{\delta\rho_i}{\delta h_j} \frac{\delta\rho_j}{\delta h_i}$ ou $D(h_i)D(h_j) - D(h_i, h_j)^2 = \frac{\delta\rho_i}{\delta h_j} D(h_i) \times D(h_j)$ se comporte comme $D(h_i, h_j)$ comme $\frac{\delta\rho_1}{\delta h_1} \cdot \frac{\delta\rho_2}{\delta h_2}$

Donc :

quels que soient	k, l, m	$\lim_{h_l \rightarrow 0} \frac{\delta\rho_k}{\delta h_m}(h_l) = cte \times h_l ^{-\alpha_1}$	avec $\alpha_1 = 1 + \frac{1}{\delta_2}$
------------------	-----------	--	--

Les susceptibilités à une densité constante se comportent comme :

$$\frac{\delta\rho_i}{\delta h_i} \rho_k = \frac{D(h_i, h_k)}{D(h_k)} \text{ et varie donc comme } \frac{\delta\rho_2}{\delta h_2}$$

quels que soient	i, j, k	$\lim_{h_k \rightarrow 0} \frac{\delta\rho_i}{\delta h_i}(h_k) = Cte \times h_k ^{\frac{1-2\alpha_2}{\alpha_1}} = Cte \times h_k ^{-\gamma_1}$
------------------	-----------	--

Par exemple, dans le cas du fluide pur, les susceptibilités à une densité constante sont χ_S et C_V . Elles divergent donc de la même façon, en $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\alpha_2}$ où $\left(\frac{P-P_c}{P_c}\right)^{-\alpha_2}$ selon que l'on exprime l'écart au point critique en fonction de T ou de P (α_2 est de l'ordre de 0,1 pour CO_2).

Les susceptibilités à deux densités constantes lorsqu'elles existent, restent régulières au point critique. Les densités ρ_i varient comme :

quels que soient	i, k	$\lim_{h_k \rightarrow 0} \rho_i(h_k) = Cte h_k ^{\beta_2}$	le long de la courbe de coexistence.
------------------	--------	--	--------------------------------------

Par conséquent, dans un fluide pur, la chaleur latente de vaporisation et la différence de masses volumiques entre liquide et vapeur s'annulent en $(T-T_c)^{1/3}$ ou $(P-P_c)^{1/3}$ le long de la courbe liquide vapeur, tandis qu'à $T = T_c$ $S - S_c$ et $\rho - \rho_c$ varient en $(P - P_c)^{2/5}$.

Toutes les densités ont donc même comportement critique, qu'il s'agisse de la densité de masse par exemple, ou d'entropie.

Pour ce qui est des longueurs de corrélation, la relation (J) permet de résoudre le problème. En effet, elle nous dit que Si

$$\xi_k \sim (h)^{-a} \text{ et } \frac{\delta\rho_k}{\delta h_k} \sim (h)^{-b}$$

Le rapport a/b est indépendant du chemin d'approche au point critique.

Puisque $2 - \eta_k = d(2a_k - 1)$,

on obtient que
$$\lim_{h \rightarrow 0} \xi_k = (h)^{-\frac{1}{da_1}} = (h)^{-\frac{1}{d}(2-\alpha_1)} = |h|^{-\nu_2},$$
 dans une approche à champ constant.

Tous ces résultats sont asymptotiques, valables uniquement très près du point critique.

On peut s'étonner du résultat $\chi_T \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\alpha_1} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-0,8}$.

La littérature indique en effet (*) $\chi_T \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-1,32}$. Ce désaccord n'est qu'apparent puisque nous considérons une approche au point critique à champ constant, alors que χ_T est usuellement mesuré le long de la surface de coexistence (ou de son prolongement si $T > T_c$).

En résumé, si nul vecteur propre n'est parallèle à un sous espace des champs physiques, toutes les susceptibilités divergent de la même façon

- à champ constant, et sur un chemin à champ constant $\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} \sim |h_k|^{-\alpha_1}$
- à champ constant, sur un chemin à densité constante (le long de la surface de coexistence $\rho_1 = \rho_1^c$) $\frac{\delta \rho_i}{\delta h_j} \sim |h_k|^{-\gamma_2}$
- à densité constante, sur un chemin à champs constants $\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_{j\rho_k}} \right) \sim |h_l|^{-\gamma_1}$
- à densité constante, sur un chemin à densité constante $\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_{j\rho_k}} \right) \sim |h_l|^{-\alpha_2}$

En outre, s'il y a plus de deux champs, on peut définir les dérivés à 2 densités constantes qui sont régulières.

(*) cf. par exemple Stanley "Phase Transitions and critical phenomena" table 3.2 p.44, table 3.4 p.47.

Ces résultats demeurent exacts pour toute valeur des indices i, j, k .

Toutes les densités varient également de la même façon. Sur un chemin à champs constants $\rho_i \sim |h_k|^{\frac{1}{\delta_2}}$

Sur un chemin à densité constante $\rho_i \sim |h_k|^{\beta_2}$

Le cas exprimé ci-dessus est le plus fréquent, mais d'autres sont possibles. Nous n'examinerons ici que ceux dont nous connaissons une réalisation physique.

2) Autres cas :

a) La surface de coexistence est parallèle à un plan physique (h_1, h_2)

Alors, d'après les théorèmes généraux du chapitre I, $D(h_1)$ et $D(h_2)$ divergent comme λ_2 , valeur propre associée à h_2^0 et $D(h_1, h_2)$ diverge de la même façon.

Par conséquent $\chi_{11} = D(h_1)$, χ_{12} , χ_{22} divergent faiblement (comme $h^{-\alpha_2}$ le long de la surface de coexistence comme $h^{-\gamma_1}$ en dehors).

$\frac{D(h_1 h_2)}{D(h_2)} = \left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_2}, \left(\frac{\delta \rho_2}{\delta h_1}\right)_{\rho_2}, \left(\frac{\delta \rho_2}{\delta h_2}\right)_{\rho_1}$ sont finis mais $\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_1}$ ou $\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_2}$ diverge fortement (comme $h^{-\gamma_2}$ ou $h^{-\alpha_1}$ respectivement)).

Une réalisation physique de ce cas est le ferromagnétique compressible, la surface de coexistence étant le plan (T, P) d'équation $H=0$. Donc $\left(\frac{\delta \rho}{\delta P}\right)_{T, H} = K_{T, H}$ et $C_{P, H}$ divergent faiblement (si $H \neq 0$ comme $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-0,05}$ environ) $K_{S, H}$ et $C_{V, H}$ restent finis, et $\chi_{T, P}$ susceptibilité magnétique, diverge en $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-1,3}$ si $H = 0$, si $H \neq 0$ comme $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-0,8}$ environ), de même que $\chi_{T, \rho}$, $\chi_{S, P}$ etc...

b) La surface de coexistence est parallèle à l'axe physique h_1

Par conséquent $D(h_1)$ diverge comme λ_2 (cf. théorème 3 chapitre I), les autres déterminants ne changeant pas par rapport au cas général.

Donc, les seules divergences modifiées ici sont celles de $\chi_{11} = \frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}$ qui variera comme λ_2 et de $\chi_{ii} \rho_1 = \left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_1} = \frac{D(h_1, h_1)}{D(h_1)}$ qui variera

CAS GENERAL			
Quantités	Comportement sur la CXS à champ c		Dérivées Thermodynamiques (Cas du mélange binaire)
$\frac{\partial p_i}{\partial h_j}$	$ h ^{-\gamma_2}$	$ h ^{-\alpha_1}$	$C_{p\mu}, K_{T\mu}, -\frac{\partial c}{\partial \mu}_{T,P}, \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right _{T,\mu}, \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _{P,\mu}$ etc....
$\left. \frac{\partial p_i}{\partial h_j} \right _{p_k}$	$ h ^{-\alpha_2}$	$ h ^{-\gamma_1}$	$C_{p\mu}, K_{T\mu}, C_{v\mu}, K_{S\mu}, -\frac{\partial c}{\partial \mu}_{S,P}, \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right _{T,P}$ etc....
$\left. \frac{\partial p_i}{\partial h_j} \right _{p_k, p_l}$	fini, régulier		$C_{v\mu}, K_{S\mu}, -\frac{\partial c}{\partial \mu}_{S,V}$
p_i	$ h ^{\beta_2}$	$ h ^{\frac{1}{\beta_1}}$	$c, \rho, \Delta S = L/T$
Quantités modifiées	Comportement		Dérivées dont le comportement change par rapport au cas général
SURFACE DE COEXISTENCE PARALLELE AU PLAN (T, P)			
$D(h_1), D(h_2), D(h_1, h_2)$	$ h ^{-\alpha_2}$	$ h ^{-\gamma_1}$	$K_{T\mu}, C_{p\mu}$
$\left. \frac{\partial p_1}{\partial h_1} \right _{p_2}, \left. \frac{\partial p_2}{\partial h_2} \right _{p_1}$	fini, régulier		$K_{S\mu}, C_{v\mu}$
$\left. \frac{\partial p_i}{\partial h_i} \right _{p_1, p_2}$	$ h ^{-\gamma_2}$	$ h ^{-\alpha_1}$	$-\frac{\partial c}{\partial \mu}_{S,V}$
SURFACE DE COEXISTENCE PARALLELE A L'AXE μ			
$D(h_1)$	$ h ^{-\alpha_2}$	$ h ^{-\gamma_1}$	$-\frac{\partial c}{\partial \mu}_{T,P}$
$\left. \frac{\partial p_i}{\partial h_i} \right _{p_1}$	$ h ^{-\gamma_2}$	$ h ^{-\alpha_1}$	$K_{T\mu}, C_{p\mu}$
LIGNE CRITIQUE PARALLELE AU PLAN (P, μ)			
$\left. \frac{\partial p_1}{\partial h_1} \right _{p_2}, \left. \frac{\partial p_2}{\partial h_2} \right _{p_1}$	fini, régulier		$-\frac{\partial c}{\partial \mu}_P, K_{T\mu}$
$\left. \frac{\partial p_i}{\partial h_i} \right _{p_1, p_2}$	$ h ^{-\gamma_2}$	$ h ^{-\alpha_1}$	$C_{v\mu}$

comme λ_1 .

Un exemple de cette situation est le cas de l'azéotrope critique (cas des mélanges $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_2$ etc...) où la surface de coexistence est parallèle à l'axe μ . Par conséquent $D(\mu) = \left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P}$ diverge faiblement $D(T) = C_{p,\mu}$ et $D(P) = K_{T\mu}$ divergent fortement... de même que $\frac{D(\mu,T)}{D(\mu)} = \left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{S,P}$ et $\frac{D(\mu,P)}{D(\mu)} = \left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P}$. (Ce résultat a été établi pour la première fois par Griffiths et Wheeler) (8).

c) La ligne critique présente un extremum :

Dans ce cas elle est parallèle au plan (h_1, h_2) par exemple. Alors $D(h_1, h_2)$ diverge comme λ_1 tandis que $D(h_1, h_j)$ continuent à diverger comme λ_1, λ_2 $D(h_1)$ et $D(h_2)$ divergent toujours comme λ_1 . Par conséquent les changements par rapport au cas général résident dans le caractère fini de $\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_2}$ et $\left(\frac{\delta \rho_2}{\delta h_2}\right)_{\rho_1} = \frac{D(h_1, h_2)}{D(h_1)}$ et la divergence de $\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_1}\right)_{\rho_1, \rho_2}$

Une réalisation de ce cas est le mélange azote ammoniac que nous avons examiné au chapitre I.

Résumons ces résultats dans un tableau, qui s'appliquera aux mélanges binaires... D'autres cas sont possibles qui ne figurent pas dans celui-ci. Le lecteur les obtiendra facilement en utilisant les théorèmes du chapitre I pour rechercher les modifications qui s'ensuivent pour les $D(h_i)$, $D(h_i, h_j)$, etc... Les conséquences concernant les quantités thermodynamiques s'en déduisent aisément.

Un problème reste posé : comment se fait la transition entre l'azéotrope critique, par exemple et le comportement critique ordinaire ? Nous examinerons cette question en appendice, selon une méthode qui peut être facilement généralisée à d'autres cas...

Sur ces quelques exemples, nous avons pu constater la grande variété des comportements critiques. Dans certains cas, une grandeur, qui usuellement diverge fortement, pourra, en un point particulier, avoir une divergence faible ou même devenir totalement régulière. Au contraire, une grandeur normalement finie pourra acquérir un comportement fortement singulier. Ces caractères ne dépendent que de la forme de la surface de

coexistence, de la ligne critique et des axes physiques, au point considéré.

La plupart des exemples cités ici sont empruntés aux mélanges binaires, dont les surfaces d'équilibre liquide vapeur et mes surface de démixtion sont assez tourmentées pour présenter un grand nombre de possibilités. Jusqu'ici, l'étude de ces mélanges a été effectuée surtout d'un point de vue physico-chimique. Des mesures de compressibilité, de chaleur spécifique, de vitesse du son dans ces mélanges pourraient confirmer la validité du point de vue géométrique dans l'étude des phénomènes critiques et contrôler les critères dont dépend l'étendue des "zones de croisements" telles que nous les avons déterminés...

R E F E R E N C E S

- (1) M.S. GREEN, M.J. COOPER, J.M.H. LEVELT SENGERS
Phys. Rev. Letters 26, 492 (1971)
- (2) N.D. MERMIN, J.J. REHR, Phys. Rev. Letters 26, 1155 (1971)
- (3) E.S.R. GOPAL, R. RAMACHANDRA, P. CHANDRA SEKHAR, K. GOVINDARAJAN,
S.V. SUBRAMANYAM, Phys. Rev. Letters 32, 284 (1974)
- (4) Cf. STANLEY "Introduction to phase transitions and critical phenomena"
Ces relations y sont présentées sous forme d'inégalités p. 61, et vérifiées comme égalités p. 185 (référence déjà citée au chapitre I)
- (5) J.I. HO et J.D. LISTER Phys. Rev. Letters 22 603 (1969)
- (6) B. WIDOM : Surface tension in fluids. "Phase transitions and critical phenomena" (Domb et Green édit.)
- (7) P. SCHOFIELD Phys. Rev. Letters 22, 606 (1969)
- (8) R.B. GRIFFITHS, J.C. WHEELER Phys. Rev. A 2, p. 1047 (1970)
- (9) M. PAPOULAR J. Chem. Phys. 59, p. 979 (1973)

APPENDICE

ZONE DE CROISEMENT POUR UN AZÉOTROPE CRITIQUE

Nous avons étudié dans le paragraphe précédent l'azéotrope critique. Nous avons vu notamment que dans ce cas la divergence de $\left(-\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P}$ y devenait faible. (On s'attend alors à une atténuation acoustique dominée par la diffusion et variant en $\alpha_D \sim \left|\frac{T-T_c}{T_c}\right|^{-2,4}$ alors qu'elle diverge dans le cas d'un mélange binaire ordinaire en $\alpha_D \sim \left|\frac{T-T_c}{T_c}\right|^{-0,66}$ (g).)

Nous allons examiner maintenant le problème de l'exposant critique de $\left(-\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P}$. En dehors de l'azéotrope critique la compressibilité osmotique varie en $|h_k|^{-\gamma_2}$ et au voisinage de l'azéotrope critique, en $|h_k|^{-\alpha_2}$ (h_k pouvant être $\frac{T-T_c}{T_c}$, $\frac{P-P_c}{P_c}$, $\frac{\mu-\mu_c}{\mu_c}$ selon le chemin choisi, le long de la surface de coexistence).

Nous voulons examiner le changement de régime, et l'étendue de la zone de transition, que nous avons appelée zone de croisement.

Pour ce faire, nous supposerons que la surface de coexistence est analytique au voisinage du point d'azéotrope critique, de la même façon que la ligne critique est analytique dans l'espace (T,p,μ) . Alors l'équation du plan tangent à la surface de coexistence au point défini par (T_0, p_0, μ_0) est $K_1(T-T_0) + K_2(p-p_0) + K_3(\mu-\mu_0) = 0$ avec $K_1(T,p,\mu)$ et $K_2(T,p,\mu)$ finis à l'azéotrope critique $g(T,p,\mu) \sim (\mu-\mu_A) C_1 + (p-p_A) C_2 + (T-T_A) C_3$ K_3 s'annule au point d'azéotropie critique.

Appelons h_1^0, h_2^0 et h_3^0 les champs propres. h_1^0 (normal à la surface de coexistence) a pour composantes $h K_1, h K_2$ et $h K_3$. h_2^0 a des composantes $h'K_1, h'K_2, h'K_3$ h_3^0 des composantes $h''K_1, h''K_2, h''K_3$ avec $K_1 K_1' + K_2 K_2' + K_3 K_3' = 0$ $K_1 K_1'' + K_2 K_2'' + K_3 K_3'' = 0$
 $K_1' K_1'' + K_2' K_2'' + K_3' K_3'' = 0$

on aura :

$$\left(-\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P} = \frac{\delta^2 G}{\delta h_1^0{}^2} \cdot \left[\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta \mu}\right)_{T,P}\right]^2 + 2 \frac{\delta^2 G}{\delta h_1^0 \delta h_2^0} \frac{\delta h_1^0}{\delta \mu} \frac{\delta h_2^0}{\delta \mu} + \frac{\delta^2 G}{\delta h_2^0{}^2} \left[\left(\frac{\delta h_2^0}{\delta \mu}\right)_{T,P}\right]^2$$

$$+ 2 \frac{\delta^2 G}{\delta h_1^0 \delta h_3^0} \frac{\delta h_1^0}{\delta \mu} \frac{\delta h_3^0}{\delta \mu} + 2 \frac{\delta^2 G}{\delta h_2^0 \delta h_3^0} \frac{\delta h_2^0}{\delta \mu} \frac{\delta h_3^0}{\delta \mu} + \frac{\delta^2 G}{\delta h_3^0{}^2} \left[\left(\frac{\delta h_3^0}{\delta \mu}\right)_{T,P}\right]^2$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T,P} = A_1 \times |h| \frac{1-2a_1}{a_2} \times K_3^2 + A_2 |h| \frac{1-a_1-a_2}{a_2} K_3 K_3' + A_3 |h| \frac{1-2a_2}{a_2} K_3'^2 + A_4 |h| \frac{1-a_1}{a_2} K_3 K_3'' + A_5 |h| \frac{1-a_2}{a_2} K_3' K_3'' + A_6 K_3''^2$$

(On choisit en effet une approche oblique au point critique le long de la surface de coexistence). h peut être ici $\frac{\mu-\mu_c}{\mu_c}$, $\frac{p-p_c}{p_c}$ ou $\frac{T-T_c}{T_c}$

Eliminant les termes réguliers et ceux qui s'annulent

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T,P} = A_1 |h| \frac{1-2a_1}{a_2} K_3^2 + A_2 |h| \frac{1-a_1-a_2}{a_2} K_3 K_3' + A_3 |h| \frac{1-2a_2}{a_2} K_3'^2$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(-\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T,P} = A_1 |h| \frac{1-2a_1}{a_2} (\mu-\mu_A) C_1 + (P-P_A) C_2 + (T-T_A) C_3 +$$

$$A_2 |h| \frac{1-a_1-a_2}{a_2} \times K_3' \times (\mu-\mu_A) C_1 + (P-P_A) C_2 + (T-T_A) C_3 + A_3 |h| \frac{1-2a_2}{a_2} K_3'^2$$

Cette expression résout le problème. Etudions par exemple le problème de la ligne de croisement.

$$\text{Elle est telle que } |h| \frac{1-a_1}{a_2} K_3 (A_1 |h| \frac{a_1}{a_2} K_3 + |h|^{-1} K_3' A_2) = |h| \frac{1-2a_2}{a_2} A_3 (K_3')^2$$

On opère selon une approche oblique ; donc $\frac{\mu-\mu_A}{\mu_A} = \delta\mu = K_\mu h$

Comme, en outre, on approche le point critique selon la surface de coexistence, on peut écrire $K_3 = K_1^0 \delta\mu + K_2^0 \delta t$ où $\delta\mu = \frac{\mu-\mu_A}{\mu_A}$ et $\delta t = \frac{T-T_c}{T_c}$

Sachant que $a_1 < 2a_2$ et négligeant les termes les moins divergents, et posant $x = \frac{\delta t}{\delta \mu} a_1/a_2$ on obtient $K_1 K_2^0 K_\mu^{2a_1/a_2} x^2 (\delta\mu)^2 + K_2 K_3' K_2^0 K_\mu \frac{a_1+a_2}{a_2} x \delta\mu - K_3 K_3' K_\mu = 0$

C'est une équation du 2ème degré ; si elle admet des racines elles sont au nombre de 2 $x\delta\mu = r_1$ et $x\delta\mu = r_2$

Donc les deux lignes de croisement sont données par

$$\delta t = r_1 (\delta\mu) \frac{a_1-a_2}{a_2} \quad \text{et} \quad \delta t = r_2 (\delta\mu) \frac{a_1-a_2}{a_2}$$

à l'extérieur de ces lignes on mesure l'exposant γ_2 entre elles, on mesure l'exposant α_2 .

On peut en principe déterminer r_1 et r_2 à partir de la connaissance de la courbe de coexistence et des chemins qui permettent de calculer K_μ ,

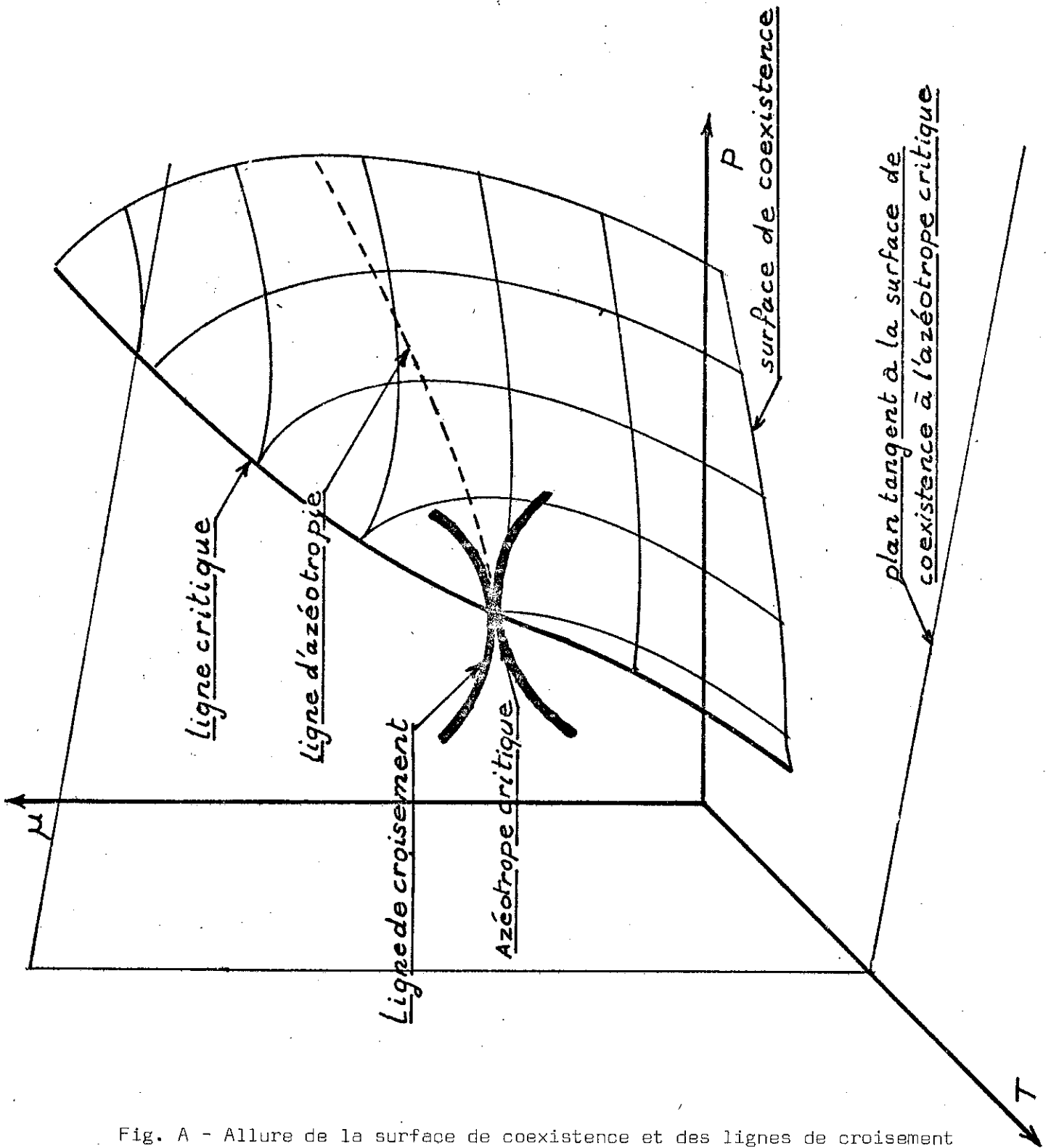


Fig. A - Allure de la surface de coexistence et des lignes de croisement dans le cas d'un azéotrope critique.

K_2^0, K_3' , et de la mesure de $\left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,p}$ au voisinage du point d'azéotropie, qui donne A_1, A_2, A_3 .

Cependant le résultat important est que l'étendue relative de la zone de croisement dépend essentiellement du rapport a_1/a_2 , comme dans le cas étudié plus haut d'une approche oblique au point critique.

Comme $a_1 > a_2$ les lignes de croisement sont tangentes au point d'azéotropie et la tangente est parallèle au plan p, T (figure A). Une analyse identique pourrait être faite pour une approche au point critique hors de la surface de coexistence.

On obtiendrait (pour $\delta p = 0$)

$$\delta t = r_1' (\delta \mu) \frac{a_1 - a_2}{a_1} \quad \text{et} \quad \delta t = r_2' (\delta \mu) \frac{a_1 - a_2}{a_1}$$

L'analyse aurait été la même en partant d'autres quantités thermodynamiques et aurait conduit à des résultats analogues (toutefois avec des coefficients r_1' et r_2' différents).

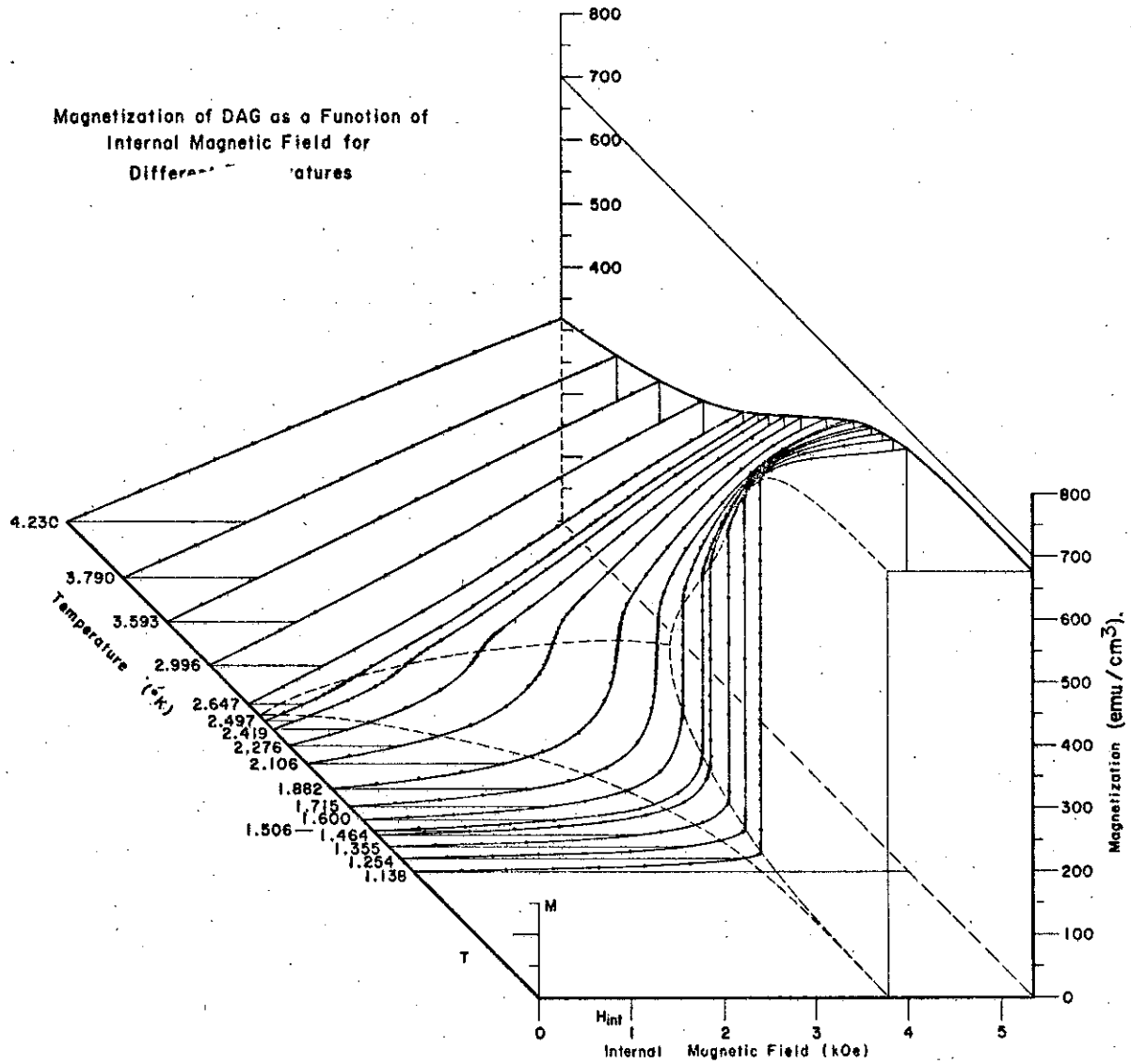


Fig. 1 - Aimantation du grenat de Dysprosium et d'Aluminium en fonction du champ et de la température (Tiré de l'article de Landau et Al.⁽¹²⁾)

CHAPITRE III

A - GENERALITES :

1) Définition :

A la suite de Griffiths ⁽¹⁾ (1970), on définit un point tricritique comme le point de rencontre de trois lignes critiques.

On observe un point critique ordinaire dans un système caractérisé par deux grandeurs d'état intensives indépendantes ; il faudra donc sauf cas spécial, au moins trois variables d'état intensives indépendantes pour caractériser un système admettant un point tricritique.

Dans certains cas, le troisième "champ" (selon la terminologie employée plus haut) n'aura pas d'interprétation physique simple. Certains auteurs l'ont alors appelé d'une manière assez discutable "champ non physique".

Des points tricritiques ont été observés dans le mélange $^3\text{He}-^4\text{He}$, dans certains matériaux magnétiques, dans les mélanges ternaires. Bien qu'historiquement le premier cas connu soit celui du mélange isotopique d'hélium ⁽¹⁾, l'exemple le plus simple est celui des métamagnétiques.

2) Exemples :

a) La transition métamagnétique :

Un composé est dit métamagnétique si, antiferromagnétique en champ faible, il devient paramagnétique au dessus d'un certain champ critique H_C qui dépend de la température.

En pratique, si l'on trace les courbes de moment magnétique M en fonction du champ H total (champ appliqué et champ démagnétisant), on observe une discontinuité dans les courbes $M(H)$. (Voir figure 1). Le champ critique correspondant varie bien sûr avec la température. Expérimentalement en fonction du champ appliqué, on observera, non pas une véritable discontinuité mais une pente très importante de la courbe $M(H)$.

Des composés comme Fe Cl_2 , Fe Br_2 ⁽⁴⁾ le grenat de dysprosium et d'aluminium ⁽¹²⁾ présentent de telles propriétés.

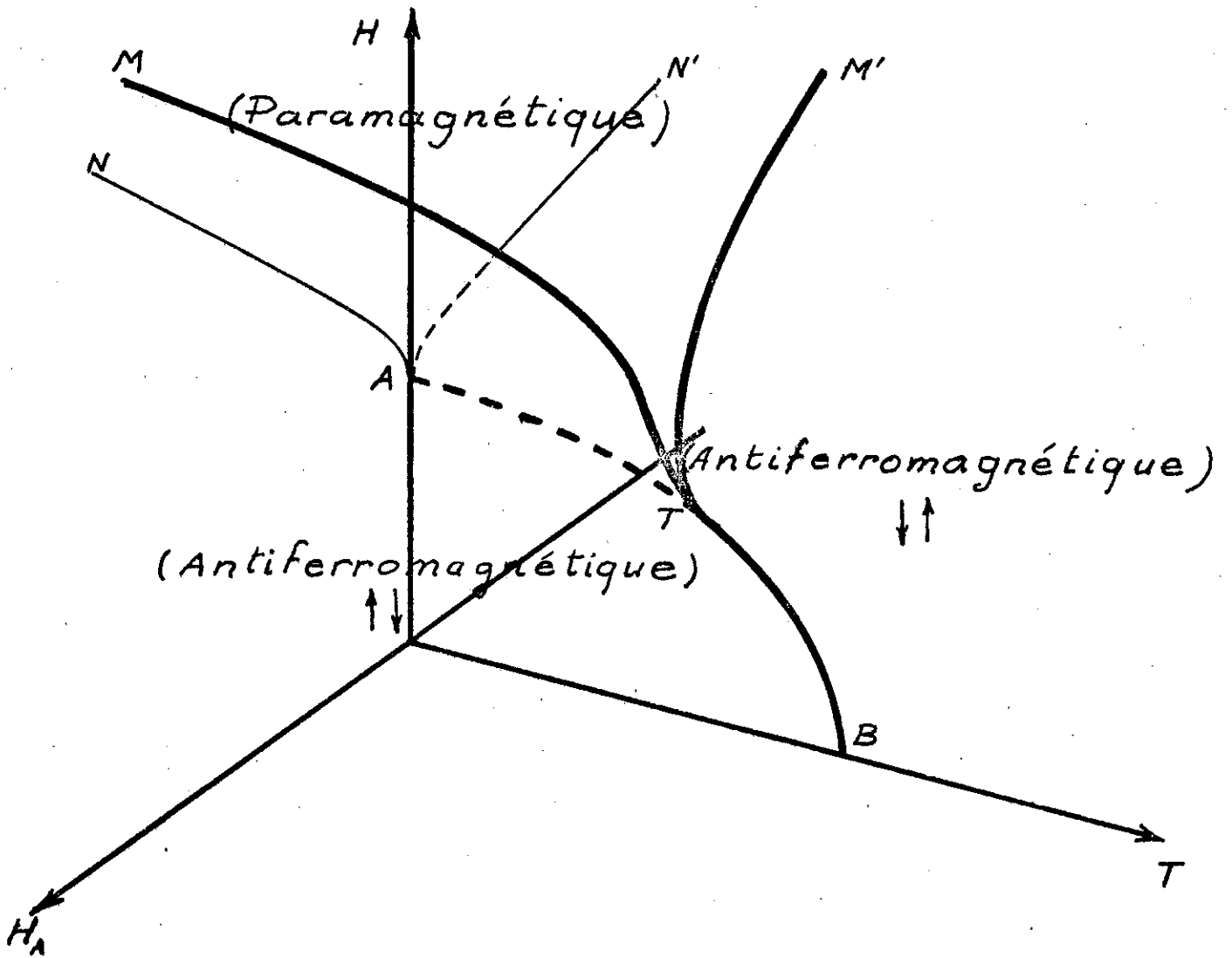


Fig. 2 - Diagramme de phase d'un métamagnétique

Ces corps ont une structure formée de deux sous-réseaux magnétiques, dans chacun desquels les spins des atomes magnétiques ont même direction moyenne, les deux sous-réseaux ayant des aimantations résultantes qui s'opposent.

Il y a donc deux densités qui interviennent : ce sont les aimantations par unité de volume des deux sous-réseaux. On préfère choisir l'aimantation totale et celle d'un sous-réseau.

Les champs conjugués de ces quantités sont alors le champ magnétique résultant H et celui au niveau d'un sous-réseau ou champ alterné H_A . Les modèles du métamagnétisme montrent (figure 2) que les systèmes possèdent trois surfaces de coexistence ayant une ligne commune. Cette dernière est la ligne de premier ordre AT ; elle est située dans le plan $H_A = 0$, comme la surface de coexistence ATB, et s'arrête au point tricritique T. La surface ATB est surface de coexistence entre deux états antiferromagnétiques où les deux réseaux ont des aimantations opposées. Les surfaces NATM et N'ATM' sont symétriques par rapport au plan $H_A = 0$ et correspondent à la coexistence de domaines antiferromagnétiques et paramagnétiques. Elles sont limitées par les lignes critiques TM et TM'.

La ligne TB est également une ligne critique. Le long de celle-ci la transition antiferromagnétique-paramagnétique est du deuxième ordre si $H_A = 0$.

En général, on opère donc dans le plan $H_A = 0$ et l'on observe que la transition passe du premier au deuxième ordre. Dans le cas du grenat de dysprosium et d'aluminium (DAG) il semble maintenant que,

le champ extérieur appliqué ait une composante H non nulle. On ferait donc les mesures dans un plan oblique par rapport à $H_A = 0$ et l'on n'aurait pas réellement accès au point tricritique.

Dans le cas de $FeCl_2$ et $FeBr_2$, la transition est en outre sensible à la pression hydrostatique et il existe non plus un point, mais une ligne tricritique...

b) Mélange 3He . 4He (2)

Au dessus de $T_t = 0,87^\circ K$ les isotopes 3He et 4He sont miscibles en toutes proportions. Mais, si le mélange est assez dilué en 3He , il peut de

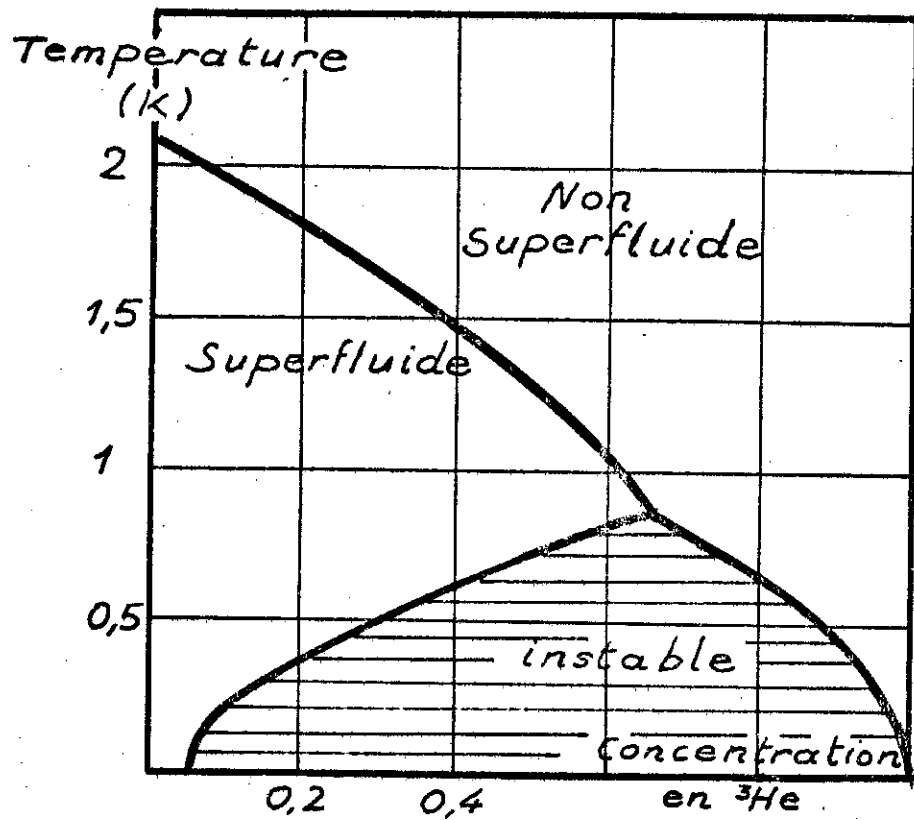


Fig. 3 - Courbe de démixtion et ligne λ du mélange ^3He ^4He

plus être superfluide, au-dessus d'une certaine température τ_λ , qui diminue lorsque la concentration en He augmente, et qui est de 2,17 K pour l'hélium pur.

A une température inférieure à T_t le mélange se sépare en deux phases, dont celle pauvre en ^3He est superfluide (fig. 3).

Ici les densités importantes sont outre l'entropie par unité de volume, la concentration en ^3He et le paramètre d'ordre superfluide $(\rho_s/\rho)^2$. Les champs conjugués sont la température, le potentiel chimique réduit $\mu = \frac{\mu_3}{m_3} - \frac{\mu_4}{m_4}$, et le champ ζ conjugué au paramètre d'ordre superfluide.

Le modèle d'Ising de spin 1 permet de traiter qualitativement les propriétés du mélange au voisinage du point tricritique. $S_i^2 = 0$ décrit un atome ^3He situé au point i , $S_i = \pm 1$ décrit un atome ^4He . Si $\langle S \rangle = 0$, le système est normal ; si $\langle S \rangle \neq 0$ le système est superfluide.

Les résultats font apparaître trois surfaces de coexistence, comme dans le cas précédent. L'une de ces surfaces est la portion ATB du plan $\xi = 0$. Les deux autres MTAN et M'TAN' sont symétriques par rapport à ce plan. Les lignes TB, TM et TM' sont les lignes critiques, la ligne AT est du 1er ordre. Les résultats sont donc analogues aux précédents. Cependant la surface OATB n'est pas ici une vraie surface de coexistence. Elle représente en effet la coexistence de domaines où $\langle S \rangle$ a même module mais signe opposé. Or la grandeur physiquement significative est $\rho_s/\rho = |\langle S \rangle|^2$ qui est identique entre ces domaines. Il n'y a donc pas lieu de les distinguer.

Par contre les surfaces ACN et ACN' décrivent la coexistence entre états de même potentiel chimique mais de composition chimique différente. Ce sont des surfaces de démixtion, dont le sens physique est clair et adapté au problème étudié.

Expérimentalement, les régions $\zeta \neq 0$ ne sont pas accessibles et l'on observera pour $\zeta = 0$ une transition superfluide du 2ème ordre qui, pour une certaine température et une certaine concentration du mélange cessera d'être du 2ème ordre pour devenir du 1er et sera accompagnée de la démixtion du mélange.

c) mélanges ternaires

Rappelons tout d'abord comment on représente le diagramme de phase d'un mélange ternaire (fig. 4).

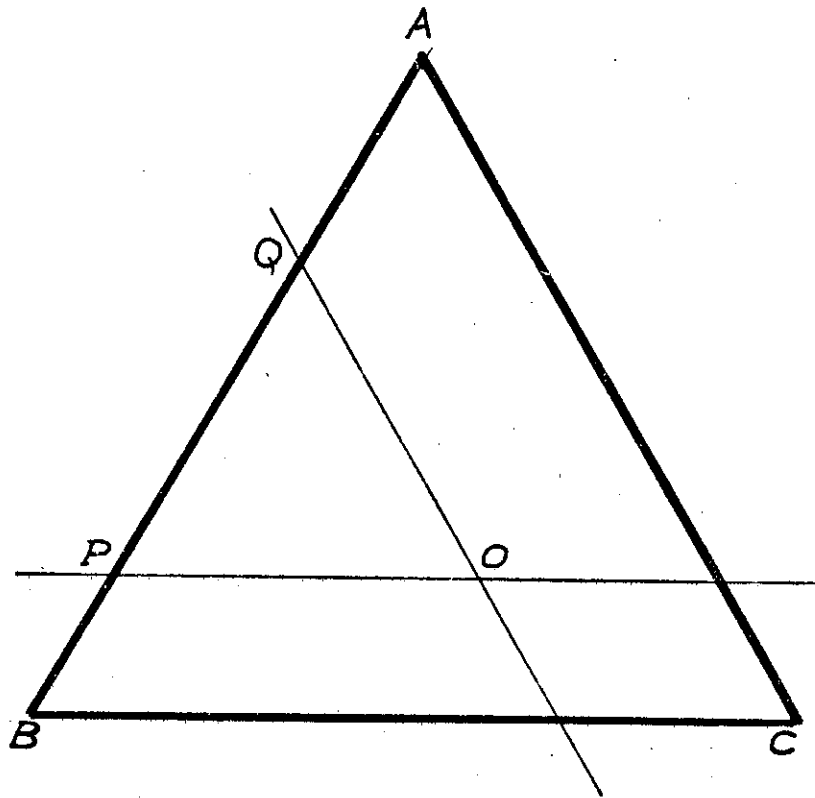


Fig. 4 - Construction du diagramme de phases d'un mélange ternaire

Soit ABC, un triangle équilatéral. Si CQ est la concentration du mélange le composant A, soit P le point du côté AB tel que $\frac{PB}{AB} = C_a$. Soit Q tel que $\frac{QA}{BA} = C_b$, C_b étant la concentration dans le mélange du composant B.

$C_c = \frac{PQ}{AB}$ est alors la concentration du composant C. Traçons par P la parallèle à BC par Q la parallèle à AC. Leur intersection en O est le point représentatif du mélange.

Le point A représente le composant A pur, le côté AB le mélange binaire (A+B). On peut donc représenter dans ce triangle, le diagramme de phase du mélange à une température donnée, et dans un prisme dont la base est ce triangle, on peut l'obtenir à toute température.

Considérons un système ternaire formé de composants partiellement miscibles. Le mélange AB possède un point critique C_1 , le mélange BC un point critique C_2 , le mélange AC le point critique C_3 . Lorsque l'on fait varier dans ces mélanges la concentration du troisième composant on engendre une ligne critique.

Les trois lignes critiques obtenues se couperont alors au point tricritique T.

Nous avons représenté le diagramme du mélange sur la figure 5 et des sections de celui-ci par des plans $T = Cte$ dans la figure 6.

Un modèle voisin de celui de Blume Emery et Griffith⁽³⁾ utilisé pour traiter le cas de $^3He-^4He$ a servi à décrire ces mélanges⁽¹³⁾.

Dans ce cas, on obtient en général des diagrammes de phases analogues à la figure 2, lorsqu'il existe un point tricritique.

Pour certaines valeurs des paramètres, on peut en obtenir trois, le diagramme de phase ayant l'aspect de la figure 7, le point B étant le lien de coexistence de quatre phases différentes...

Remarque : une publication récente de Griffiths⁽⁹⁾ signale que l'on a pu observer des points tricritiques dans les mélanges ternaires suivants :

- acide acétique, butane, eau à 191°C
- méthanol, eau, dioxyde de carbone (87 Atm 44°C)
- Ethanol, eau, dioxyde de carbone (91 Atm 47°C)
- méthanol, éthane, dioxyde de carbone (76,5 Atm 33°C)
- Ethane, n-hexadécane, n-eikosane (55 Atm, 40°C)

(mélange homogène)

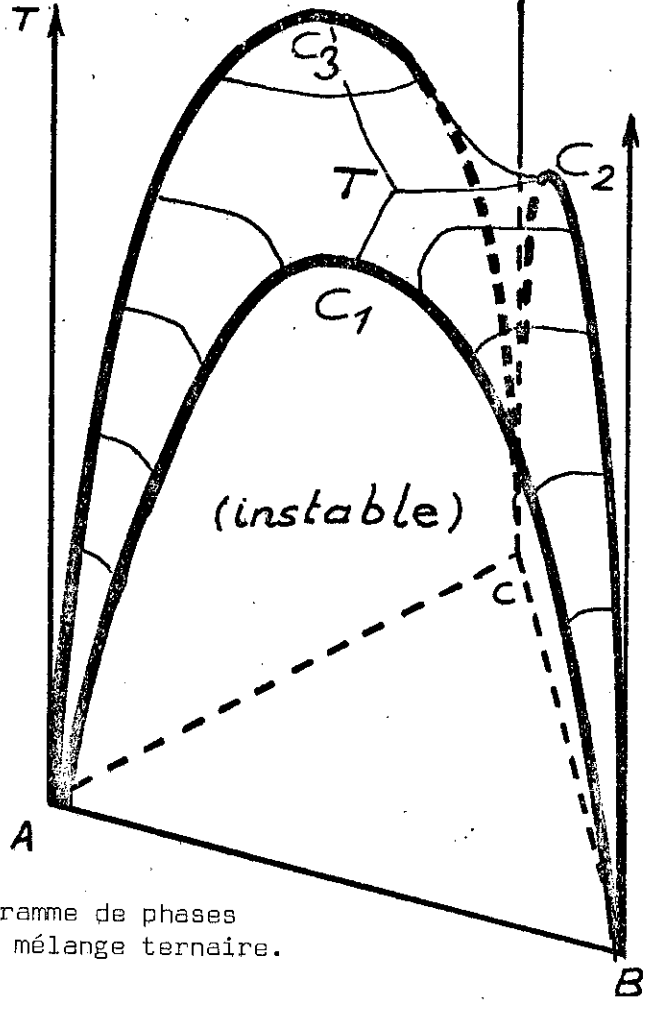


Fig. 5 - Diagramme de phases d'un mélange ternaire.

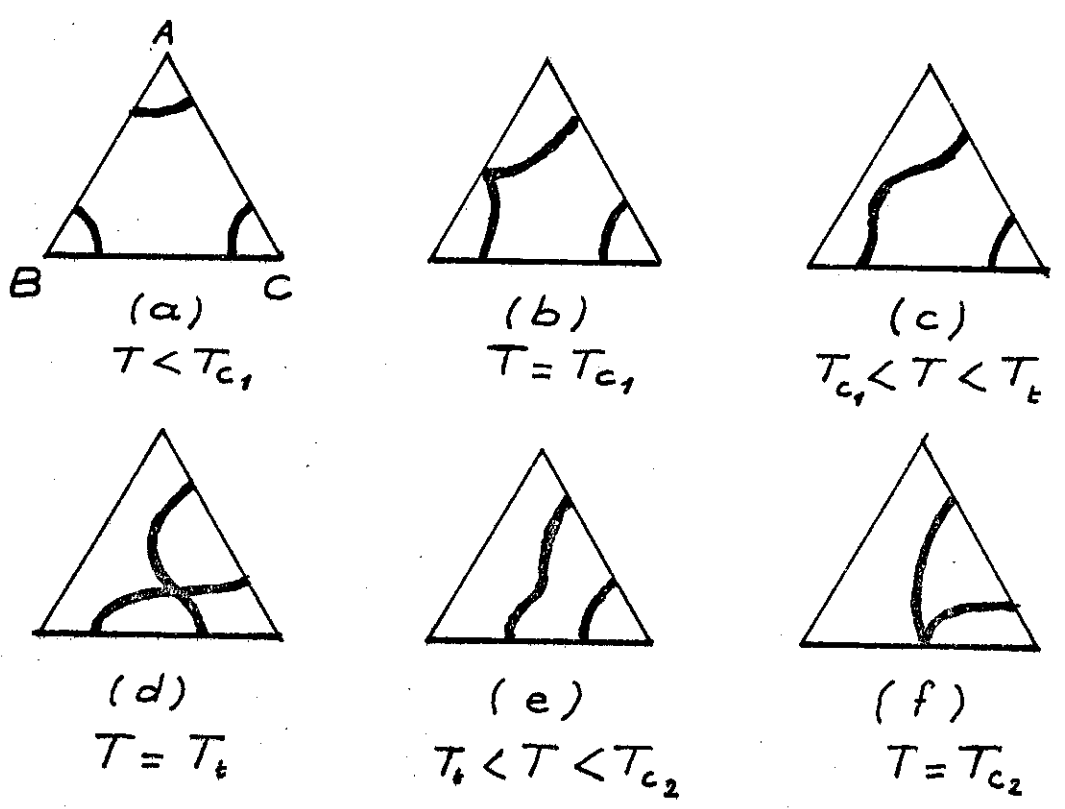


Fig. 6 - Sections du diagramme de phase par des plans $T = Cte$

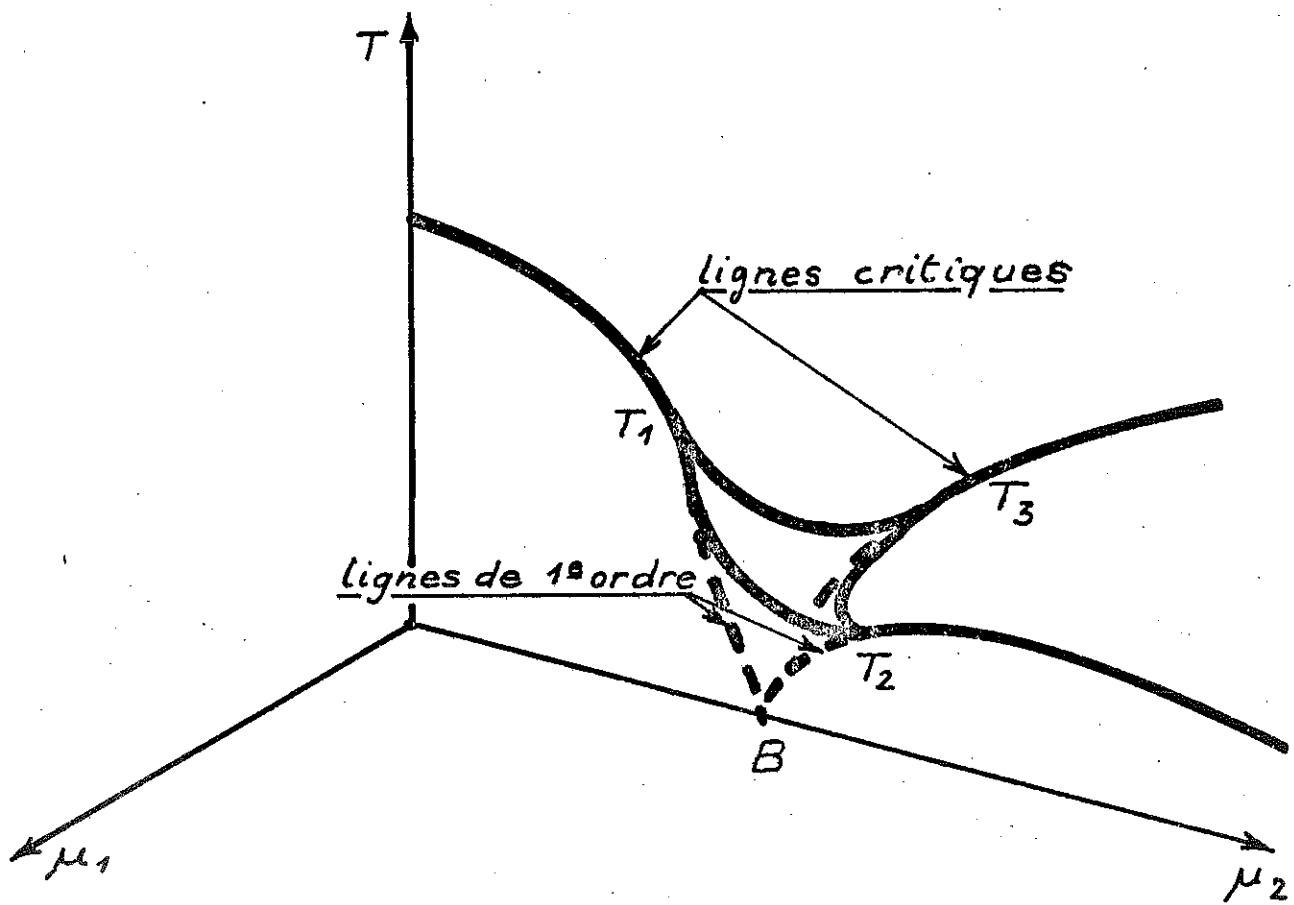


Fig. 7 - Diagramme de phase pour certains mélanges ternaires (d'après Mukamel et Blume (13))

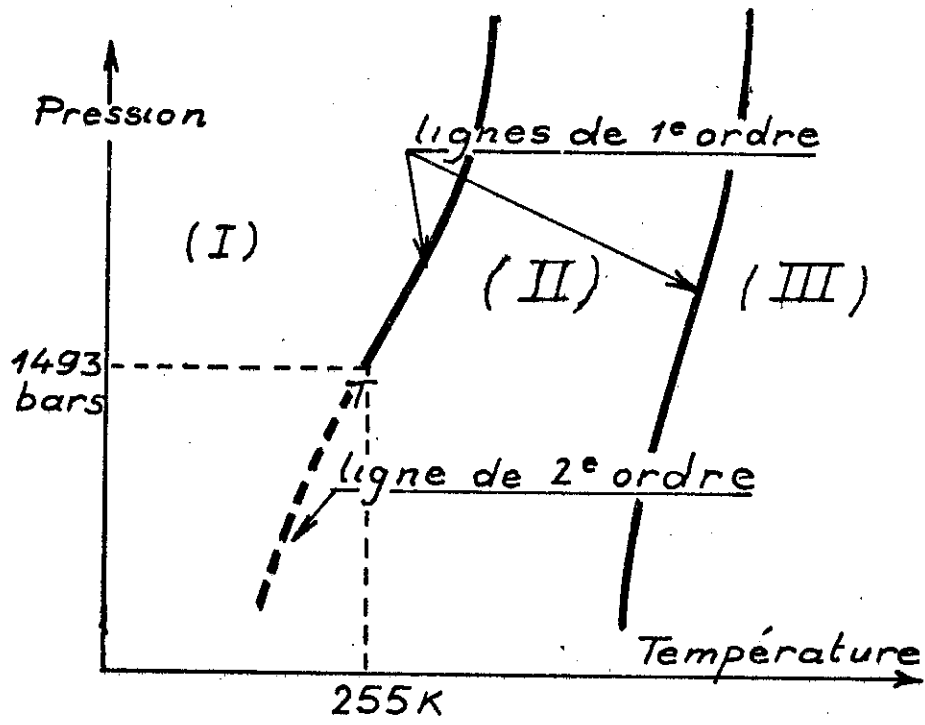


Fig. 8 - Diagramme de phase de NH_4Cl

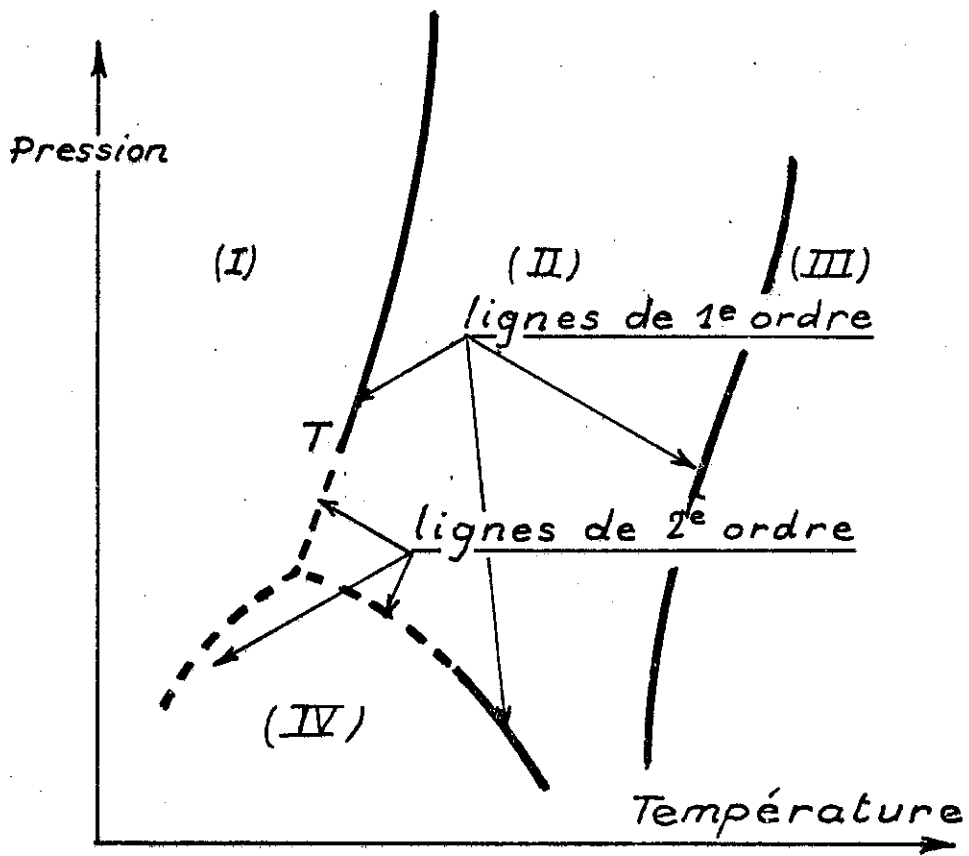


Fig. 9 - Diagramme de phase de NH_4Br

et dans les mélanges quaternaires

eau, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, C_6H_6 (1 Atm, 49°C)

H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, Pyridine, hexane normal

CH_2OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2O , CO_2 (87 à 91 Atm, 44 à 47°C) selon la pression)

Mentionnons encore le cas des transitions ordre désordre, comme dans NH_4Cl et NH_4Br .

c) NH_4Cl et NH_4Br (5)(6)

Dans NH_4Cl à l'état solide les tétraèdres NH_4 peuvent être orientés de façon différente, à l'intérieur d'un réseau de type CoCl (phase I et II) ou de type NaCl (phase III) (cf. figure 8).

Dans la phase (I) les tétraèdres (NH_4) sont orientés dans la même direction.

Dans la phase (II) ils sont orientés dans les directions (1,1,1) et (-1,-1,-1).

Dans la phase (III) (Structure NaCl), leur orientation est libre.

Si la pression est assez basse, la transition (I) \rightarrow (II) est de 2ème ordre sinon elle est de 1er ordre.

Pour $p = 1493$ bar, et $T \sim 255$ K on a un point tricritique.

Dans ce problème, la pression ne joue pas exactement le rôle d'un "champ" thermodynamique mais elle modifie la force de l'interaction entre les tétraèdres (NH_4).

Le cristal NH_4Br présente les mêmes propriétés, mais de plus une quatrième phase, tétragonale où les tétraèdres sont orientés anti-parallèlement. On a un 2ème point tricritique (fig. 9).

3) Caractéristiques communes des points tricritiques

On observe donc des points tricritiques dans des composés très différents, mais tous ont des caractéristiques communes. Existence de 3 surfaces de coexistence ayant en commun une ligne de premier ordre, convergence au point critique de 3 lignes critiques, nécessité de trois champs au moins pour décrire le voisinage d'un point tricritique. Souvent l'une des surfaces a une relation simple avec les axes de coordonnées ($H_A = 0$ pour les métamagnétiques ; $\zeta = 0$ pour le mélange ^3He ^4He) mais ce n'est pas toujours le cas (D.A.G. et mélanges ternaires) aussi la description géométrique que nous avons déjà utilisée pour les points critiques ordinaires paraît

nécessaire à une description générale des phénomènes tricritiques.

Pour simplifier, nous nous limiterons à l'étude des points tricritiques, bien que des lignes tricritiques soient connues chez certains composés, et que l'on puisse s'attendre à des résultats analogues à ceux obtenus pour les lignes critiques ordinaires.

Deux approches sont possibles pour les phénomènes tricritiques. On peut les étudier selon le point de vue des lois d'échelle ou rechercher la valeur des exposants tricritiques selon la méthode du groupe de renormalisation.

La première méthode ne donne que des relations entre exposants ; la seconde conduit, au moins en principe, aux valeurs exactes de ceux-ci, à condition de connaître le hamiltonien du système. Nous allons indiquer brièvement les résultats apportés par ces deux méthodes avant d'exposer notre point de vue.

B - LES THEORIES ACTUELLES

1) Le groupe de renormalisation :

Riedel et Wegner ⁽¹⁸⁾ ont proposé un modèle présentant un point tricritique, en partant d'un Hamiltonien

$$\mathcal{H} = - J \sum_{R, \delta} \delta(\vec{R}) \delta(\vec{R} + \vec{\delta}) - \sum_R (r' \delta^2(\vec{R}) + u' \delta^4(\vec{R}) + v' \delta^6(\vec{R})) \quad (A)$$

$\delta(\vec{R})$ étant une variable de spin continue. Les deux paramètres d'ordre sont $m = \langle \delta \rangle$ et $n = 1 - \langle \delta^2 \rangle$.

Avec ce modèle, ils ont montré que les exposants tricritiques étaient les mêmes que dans l'approximation du champ moléculaire, avec des corrections logarithmiques, pour un système à trois dimensions (Nous avons un résultat analogue pour un point critique ordinaire, dont les exposants sont ceux du champ moléculaire à $d \geq 4$. On peut, de même, se demander si, pour un point quadricritique, les exposants sont ceux du champ moléculaire pour $d \geq 2$).

Le problème des point tricritiques n'en est pas résolu pour autant, parce que nous ne savons pas si la forme (A) décrit tous les points tricritiques possibles.

Elle ne tient pas compte de la portée de l'interaction, dont nous

savons qu'elle joue un rôle fondamental dans le cas du point critique ordinaire (cf. discussion du rôle de σ dans l'introduction).

C'est pourquoi nous allons nous intéresser à la méthode des lois d'échelle, moins restrictive.

2) Les lois d'échelle ; la théorie de Griffiths

Griffiths ⁽⁸⁾ faisant la synthèse d'une publication de 1970 ⁽¹⁾ et des travaux de Riedel ⁽¹⁹⁾ a proposé une présentation des points tricritiques et une notation de leurs exposants.

Considérons le cas d'un matériau métamagnétique. Ici les champs sont T , H et ζ le champ alterné (champ magnétique au niveau d'un sous réseau). Les paramètres d'ordre considérés sont M et Ψ conjugués de H et ζ .

Dans le plan (T,H) la direction privilégiée est celle de la tangente à la ligne critique et à la ligne de 1er ordre au point tricritique. (On suppose donc que ces deux lignes ont une direction commune). Soit $H_1(T)$ l'équation de cette droite, Griffiths propose d'exprimer la relation d'homogénéité sous la forme $F(\lambda, g, \zeta) = \lambda^{(2-\alpha_t)} F(\lambda, g, \zeta)$ où $\lambda = T - T_t$
 $g = H - H_1(T)$.

Il définit alors deux familles d'exposants tricritiques, les uns obtenus à champs constants, et indicés t ; Les autres mesurés le long de la ligne de 1er ordre (en considérant alors le point tricritique comme point terminal de cette ligne). Les exposants correspondants sont indicés u .

Ces exposants sont définis de la façon suivante

a) exposants indicés t

à $T = T_t$ $\Psi \sim |H_t - H|^{\beta_t}$, $\frac{\delta \Psi}{\delta \zeta} \sim |H - H_t|^{-\gamma_t}$, $\frac{\delta M}{\delta H} \sim |H - H_t|^{-\alpha_t}$
 $\xi \sim |H - H_t|^{-\nu_t}$, ξ étant associé à la fonction Γ : $\Gamma(r) = \langle \Psi(0) \Psi(\vec{r}) \rangle - \langle \Psi(0) \rangle \langle \Psi(\vec{r}) \rangle$ de façon que $\Gamma(r) \sim e^{-r/\xi} / |r|^{-|d-2+\eta_t|}$ et si $H = H_t$ et $T = T_t$ $\zeta \sim \Psi^{\delta_t}$.

b) exposants indicés u

Soit M la discontinuité de M à travers la courbe de coexistence $\Delta M \sim (T_t - T)^{\beta_u}$ $\frac{\delta M}{\delta H} \sim |T - T_t|^{-\gamma_u}$ $\frac{CM}{T} = \frac{\delta S}{\delta T} \sim |T - T_t|^{-\alpha_u}$
 $|H - H_t| \sim |M - M_t|^{\delta_u}$ on définit $\Gamma(r) = \langle M(\vec{r}) M(\vec{0}) \rangle - \langle M(\vec{r}) \rangle \langle M(\vec{0}) \rangle$
 $\xi \sim |T - T_t|^{-\nu_u}$;

On peut désirer préserver une asymétrie entre les exposants au-dessus de la transition et au dessous en définissant M_+ comme valeur de M dans la phase désordonnée $\Psi = 0$ et M_- comme la valeur dans la phase ordonnée $\Psi > 0$

$$\Delta M_+ = M_+ - M_t \sim (T_t - T)^{\beta_+} \quad \Delta M_- = M_t - M_- \sim (T_+ - T)^{\beta_-}$$

etc...

Pour établir les relations entre exposants critiques Griffiths propose de considérer la tangente à la ligne de premier ordre au point tricritique. Soit $H_1(T)$ son équation. On pose :

$$g = H - H_1(T)$$

$$\lambda = T - T_t$$

Alors, l'hypothèse d'homogénéité prend la forme :

$$F(\ell\lambda, \ell^\phi g, \ell^{\phi\Delta} \zeta) = \chi^{\phi(2-\alpha_t)} F(\lambda, g, \zeta)$$

Φ est appelé l'exposant de croisement. Si $\Phi > 1$ les relations entre exposants sont indépendantes du choix :

$$g = H - H_1(T)$$

$$\lambda = T - T_t$$

ou

$$g = H - H_t$$

$$\lambda = T - T_1(H)$$

En conséquence de l'équation d'homogénéité, l'équation de la ligne critique et de la ligne de 1er ordre est :

$$g = Cte \times \lambda^\phi$$

Si $\phi > 1$ ces deux lignes ont une tangente commune. Les exposants critiques sont reliés, moyennant ces hypothèses, par les relations :

$$\gamma_t = 2 - \alpha_t - 2\beta_t$$

$$\delta_t = -1 + (2-\alpha_t)\beta_t$$

$$\Delta_t = \beta_t \quad t = 2 - \alpha_t - \beta_t$$

$$\phi_t = 1/\phi$$

$$\alpha_u = 2 - \phi(2-\alpha_t)$$

$$\beta_u = \beta_+ = \beta_- = \phi(1-\alpha_t)$$

$$\gamma_u = \gamma'_+ = \gamma'_- = \phi\alpha_t$$

$$\delta_u = \delta_+ = \delta_- = 1/(1-\alpha_t)$$

$$\Delta_u = \phi$$

$$2 - \eta = (2-\alpha_t - 2\beta_t)/\gamma_t$$

$$\gamma_u = \gamma'_+ = \gamma'_- = \phi\gamma_t$$

$$2 - \eta_u = \alpha_+/ \gamma_t$$

Les lois d'homogénéité usuelles sont d'ailleurs valables pour chaque série d'exposants (par exemple :

$$\alpha_u + 2\beta_u + \gamma_u = 2 = \alpha_t + 2\beta_t + \gamma_t, \text{ etc...}$$

Les aspects essentiels de cette théorie sont donc les suivants : au point tricritique on peut définir 2 classes essentiellement différentes d'exposants tricritiques. (Il en existe une troisième, loin du point tricritique, les exposants correspondants étant ceux d'un point critique ordinaire). Si les lois d'échelle s'appliquent, il existe un seul exposant de la série indiquée u qui ne se déduit pas de la série indiquée t, l'exposant de croisement ϕ . Cet exposant est de nature géométrique et traduit la forme de la ligne critique près du point tricritique.

Cette théorie est parfaitement complète dans le cas du mélange isotopique d'hélium puisqu'on n'a accès qu'au plan $\xi = 0$. Elle est en outre bien vérifiée expérimentalement.

C - LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR LE POINT TRICRITIQUE $^3\text{He } ^4\text{He}$

Graff Lee et Reppy ⁽²⁾ ont été les premiers à montrer que, dans le plan X,T, la courbe de démixtion du mélange $^3\text{He } ^4\text{He}$ avait un sommet anguleux, au point où elle rencontrait la ligne λ .

Ceci indiquait, selon la terminologie de Griffiths, un exposant $\beta_u = 1$.

Alvesalo et Al. ⁽²⁾ ont montré que la chaleur spécifique C_{px} à concentration constante était non-singulière au point tricritique, ce qui prouve alors $\alpha_u < 0$. En outre ils ont obtenu $\gamma'_+ = 0,95 \pm 0,1$ $\gamma'_- = 1,05 \pm 0,1$

Goellner et Meyer ⁽¹¹⁾ ont repris ces mesures par une méthode utilisant les pressions de vapeur saturantes. Ils obtiennent

$\gamma'_+ = \gamma'_- = 1,0 \pm 0,1 = \gamma_+$ $\delta_+ = \delta_- = 2,0 \pm 0,25$, en utilisant la relation

$$\frac{\delta c}{\delta \mu}_T \sim \frac{RT}{1-c} \frac{\delta}{\delta c} \left(\text{Log} \frac{P \text{ sat}(c)}{P \text{ sat}(\text{He}^3)} \right)_T$$

Leiderer, Watts et Webb ⁽¹⁴⁾ ont, en outre pu récemment mesurer par diffusion de la lumière la longueur de corrélation ξ (qui serait ξ_u dans la nomenclature de Griffiths).

L'intensité diffusée est :

$$I = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{(4\pi\alpha N_0)^2}{6\pi} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\delta v}{\delta c} \right)_{T,P} - \frac{\delta v}{\delta p} \right]_{T,P} - \frac{1}{V} \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_{T,C} \frac{1}{R^2} \times \frac{1}{\xi^2 + q^2}$$

où α_{N_0} est la polarisabilité de l'hélium par unité de volume, q_0 le moment transféré, λ la longueur d'onde. On peut en déduire v et η Leiderer et Al obtiennent $v_U = \eta_U = 1$.

Tous ces résultats sont compatibles avec les relations établies par Griffiths. En effet $\beta_U = \gamma_U = 1$ conduit à $\alpha_t = \frac{1}{2}$ $\phi = 2$ (en utilisant $\beta_U = \phi(1-\alpha_t)$ et $\gamma_U = \phi\alpha_t$) alors $\delta_U = 2$ ce que confirme l'expérience ; $\alpha_U = -1$ ce qui vérifie la relation $\alpha_U + 2\beta_U + \gamma_U = 2$, $v_t = \frac{1}{2}$ ce qui conduit à $v_U = 1$, $\eta_U = 1$, ... toutes relations vérifiées par l'expérience.

Par conséquent, la théorie de Griffiths rend compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux. Mais elle est incomplète. Dans le cas de l'hélium, aucun exposant ne décrit, le long de la ligne de 1er ordre la variation de $|\psi| = \frac{\rho\Delta^3}{\rho}$ (voir Josephson ⁽¹⁶⁾) bien que des mesures aient pu être faites. Ahlers et Greywall ⁽¹⁵⁾ ont pu montrer, par des mesures de 2ème son, que, le long de la courbe de démixtion : ρ_s/ρ variait en $|\frac{T_t-T}{T_t}|$ et donc $|\psi| \approx \text{Cte} |\frac{T_t-T}{T_t}|^2$.

D'un autre côté, cette théorie ne rend compte que des comportements critiques dans une des surfaces de coexistence.

Or nous savons qu'il existe des cas (D.A.G., , mélanges ternaires) où l'on peut étudier l'approche au point tricritique hors de celles-ci. Dans ce cas, il est à prévoir que le comportement des dérivées thermodynamiques à l'approche du point tricritique dépendra uniquement de la géométrie des surfaces de coexistence et des lignes critiques. Une extension des idées de Griffiths et Wheeler ⁽¹⁷⁾ au point tricritique s'impose donc, en même temps qu'une généralisation de la théorie de Griffiths. C'est ce que nous nous proposons de faire ci-dessous.

D - GENERALISATION

Dans le cas d'un point critique ordinaire, la géométrie du problème, et les vecteurs propres dépendaient essentiellement de la surface de coexistence et de la ligne critique.

Dans le cas présent, nous avons trois lignes critiques et trois surfaces de coexistence ; le problème est donc beaucoup plus compliqué. Nous allons cependant faire l'hypothèse que, comme dans le cas du point critique ordinaire, la partie singulière de la fonction de Gibbs du problème est fonction homogène généralisée de trois champs propres (il en fallait deux pour un point critique ordinaire).

Autrement dit, il existe trois fonctions h_1^0, h_2^0, h_3^0 des champs physiques régulières au point tricritique, et s'y annulant, telles que :
pour toute valeur de λ :

$$\boxed{G_\sigma(h_1^0, h_2^0, h_3^0) = \lambda G_\sigma(\lambda^{a_1} h_1^0, \lambda^{a_2} h_2^0, \lambda^{a_3} h_3^0)} \quad (1)$$

Comme dans le cas du point critique ordinaire, nous obtiendrons les propriétés des dérivées thermodynamiques à partir de la matrice D, dont les vecteurs propres sont au nombre de (nombre de champs physiques du problème) ; les trois premiers sont associés à des valeurs propres divergentes, les autres à des valeurs propres finies. Comme pour le point critique ordinaire, nous commencerons par l'étude dans le référentiel propre.

I - ETUDE DANS LE REFERENTIEL PROPRE

1) Aspects géométriques du problème

a) surfaces de coexistence

Par commodité, nous désignerons par h_1^0 le champ propre associé à a_1 (dans l'expression (1)) a_1 étant le plus grand des a_i . De même h_2^0 est associé à a_2 et h_3^0 à a_3 , de sorte que $a_1 \geq a_2 \geq a_3$. Nous rechercherons tout d'abord l'interprétation géométrique des champs propres. Pour déterminer les surfaces de coexistence, il est commode d'utiliser l'identité

$$\left(\frac{dh_i}{dh_j}\right)_{\rho_2^0} = C^t, \quad h_k^0 = C^t \text{ si } k \neq i, j, l = - \frac{\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_j}\right)}{\left(\frac{\delta \rho_1}{\delta h_i}\right)}$$

Nous avons montré en effet que la surface $\rho_1 = C^t$ contient un domaine d'extension finie de la surface de coexistence (Chap. I). Donc $\left(\frac{dh_i}{dh_j}\right)_{\rho_1} = C^t$ représente, si $\rho_1 = \rho_1^{(t)}$ au point tricritique, la pente de la surface de coexistence. Ceci est vrai dans n'importe quel référentiel et en particulier dans le référentiel propre. Paramétrons par $u = \sum h_i^0 \alpha_i$ une approche oblique quelconque au point critique. Alors d'après la relation (1) on obtient $\left(\frac{\delta h_i^0}{\delta h_j^0}\right)_{\rho_1} = C^t \times$

$$|u| \frac{1-a_i-a_j}{a_1} - \frac{1-a_i-a_j}{a_1}$$

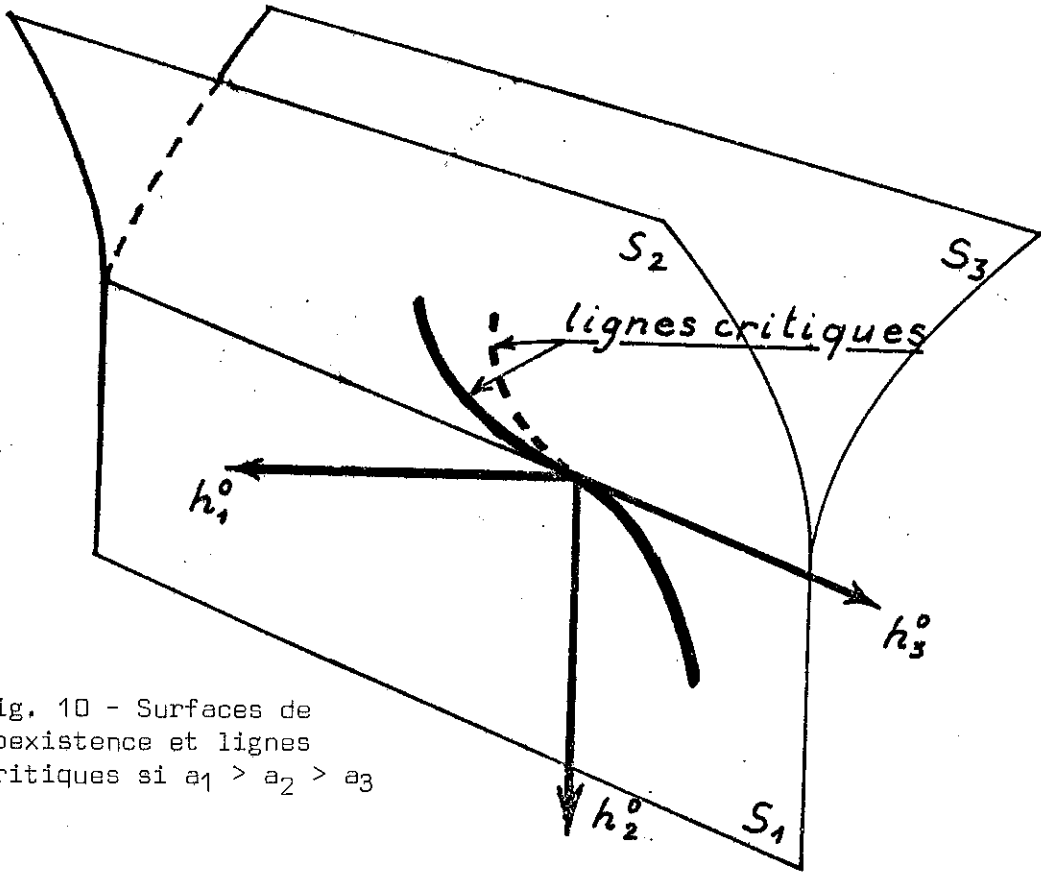


Fig. 10 - Surfaces de coexistence et lignes critiques si $a_1 > a_2 > a_3$

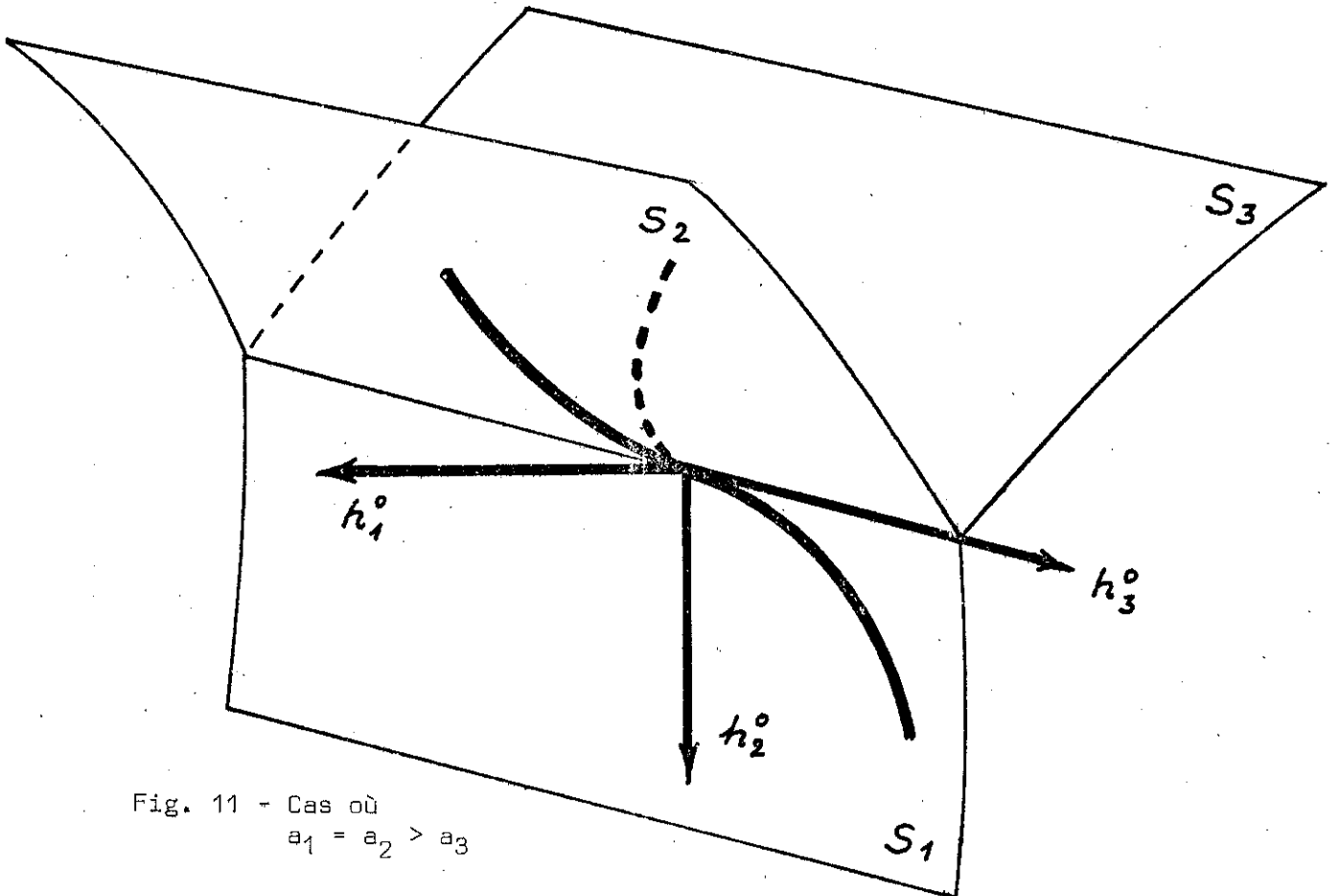


Fig. 11 - Cas où $a_1 = a_2 > a_3$

Quatre cas sont possibles :

$\alpha)$ $a_1 > a_2 > a_3$

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_1^0, h_3^0} \rightarrow 0 \text{ au point critique } \left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_1^0, h_2^0} \rightarrow 0$$

$$\left(\frac{\delta h_2^0}{\delta h_1^0}\right)_{\rho_2^0, h_3^0} \rightarrow \infty \left(\frac{\delta h_2^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_2^0, h_1^0} \rightarrow 0$$

$$\left(\frac{\delta h_3^0}{\delta h_1^0}\right)_{\rho_3^0, h_2^0} \rightarrow \infty \left(\frac{\delta h_3^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_3^0, h_1^0} \rightarrow \infty$$

Les trois surfaces de coexistence contiennent alors l'axe h_3^0 , et sont perpendiculaires à l'axe h_1^0 . Elles sont donc toutes trois tangentes à l'axe h_3^0 (figure 10)

$\beta)$ $a_1 = a_2 > a_3$

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_1^0, h_3^0} \rightarrow \text{fini} \left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_1^0, h_2^0} \rightarrow 0$$

définit (S_1)

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_2^0, h_3^0} \rightarrow \text{fini} \left(\frac{\delta h_2^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_2^0, h_2^0} \rightarrow 0$$

définit (S_2)

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_3^0, h_3^0} \rightarrow \text{fini} ; \left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_3^0, h_2^0} \rightarrow 0$$

définit (S_3)

Les trois surfaces contiennent l'axe h_3^0 (près du point tricritique) et forment entre elles des angles dièdres finis. (figure 11).

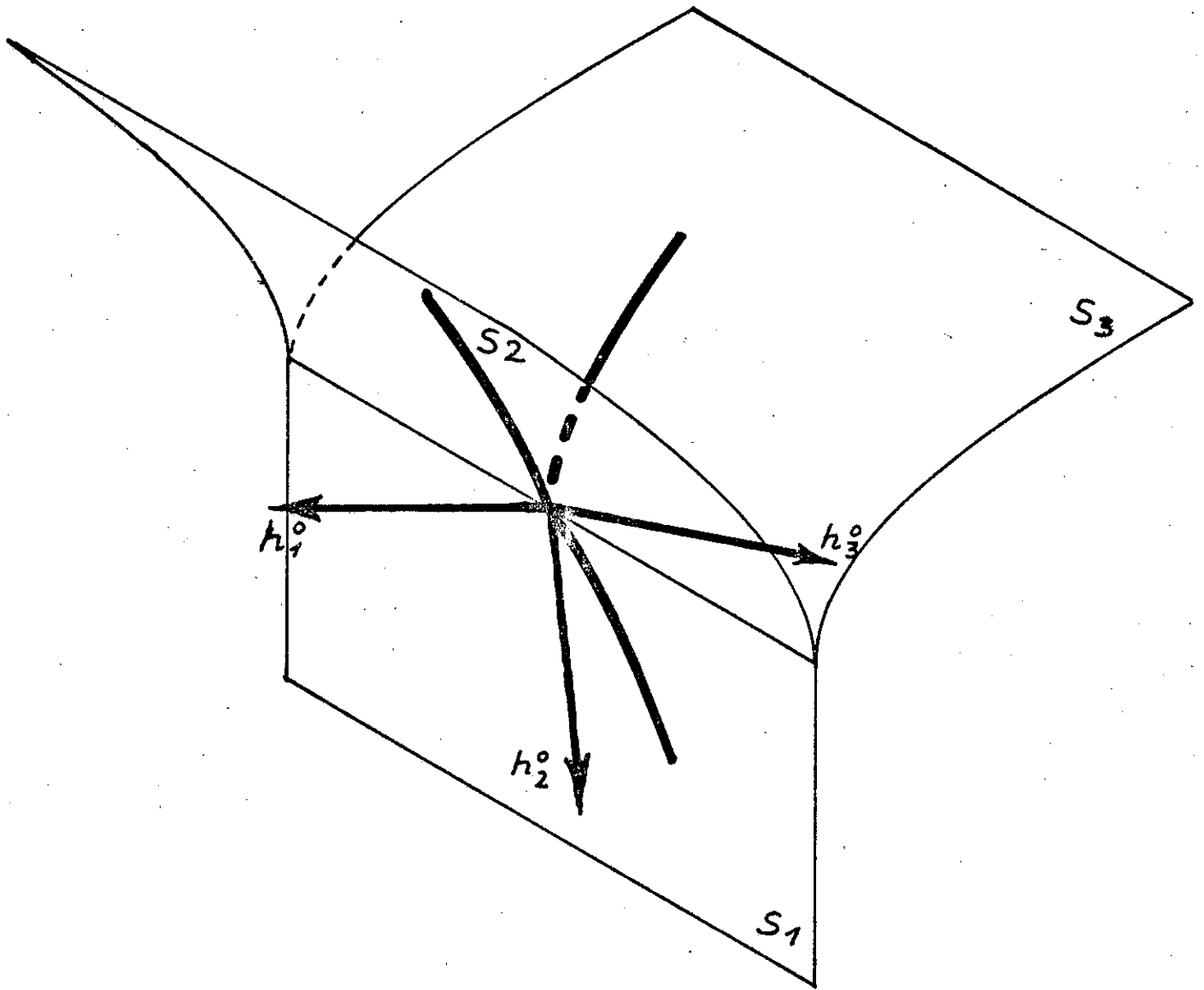


Fig. 12 - Surfaces de coexistence et lignes critiques si $a_1 > a_2 = a_3$

$\gamma) \underline{a_1 > a_2 = a_3}$

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_1^0 h_3^0} \rightarrow 0 \quad \left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_1^0 h_2^0} \rightarrow 0 \text{ définit } (S_1)$$

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_2^0 h_3^0} \rightarrow \left(\frac{\delta h_2^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_2^0 h_1^0} \rightarrow \text{Cte définit } (S_2)$$

$$\left(\frac{\delta h_1^0}{\delta h_3^0}\right)_{\rho_3^0 h_2^0} \rightarrow \left(\frac{\delta h_3^0}{\delta h_2^0}\right)_{\rho_3^0 h_1^0} \rightarrow \text{Cte définit } (S_3)$$

Les trois surfaces sont perpendiculaires à l'axe h_1^0 , elles admettent donc un plan tangent commun au point tricritique, la ligne d'intersection de ces 3 surfaces étant oblique par rapport à h_2^0 et h_3^0 (figure 12)

$\delta) \underline{a_1 = a_2 = a_3}$

A ce moment, le sous espace associé à des valeurs propres divergentes est complètement dégénéré. Les 3 surfaces de coexistence font des angles dièdres finis entre elles.

(Une étude analogue a été proposée par Hankey Stanley et Al (20)

b) Lignes critiques

On obtient les lignes critiques en annulant la partie singulière $G_\sigma(h_1^0, h_2^0, h_3^0)$ de la fonction de Gibbs.

Il y a 3 lignes critiques donc trois triplets de valeurs de h_1^0, h_2^0, h_3^0 qui annulent G_σ .

Soient (r_1, r_2, r_3) (r'_1, r'_2, r'_3) (r''_1, r''_2, r''_3) ces triplets ;
comme $G_\sigma(h_1^0, h_2^0, h_3^0) = \lambda G(\lambda^{a_1} h_1^0, h_2^0 \lambda^{a_2}, h_3^0 \lambda^{a_3}) = 0$

On doit avoir :

$$\begin{array}{lll} \lambda^{a_1} h_1^0 = r_1 & \lambda^{a_2} h_2^0 = r_2 & \lambda^{a_3} h_3^0 = r_3 \text{ (ligne critique n°1)} \\ \lambda^{a_1} h_1^0 = r'_1 & \lambda^{a_2} h_2^0 = r'_2 & \lambda^{a_3} h_3^0 = r'_3 \text{ (ligne critique n°2)} \\ \lambda^{a_1} h_1^0 = r''_1 & \lambda^{a_2} h_2^0 = r''_2 & \lambda^{a_3} h_3^0 = r''_3 \text{ (ligne critique n°3)} \end{array}$$

L'équation des lignes critiques est donc :

Pour la ligne n°1
$$h_1^0 = \frac{r_1}{r_3} \frac{1}{a_3} \times |h_3^0|^{a_1/a_3} \quad h_2^0 = \frac{r_2}{r_3} \frac{1}{a_3} |h_3^0|^{a_2/a_3}$$

Pour la ligne n°2
$$h_1^0 = \frac{r_1'}{r_3'} \frac{1}{a_3} \times |h_3^0|^{a_1/a_3} \quad h_2^0 = \frac{r_2'}{r_3'} \frac{1}{a_3} |h_3^0|^{a_2/a_3}$$

Pour la ligne n°3
$$h_1^0 = \frac{r_1''}{r_3''} \frac{1}{a_3} \times |h_3^0|^{a_1/a_3} \quad h_2^0 = \frac{r_2''}{r_3''} \frac{1}{a_3} |h_3^0|^{a_2/a_3}$$

Dans les cas a et b les trois lignes critiques sont donc tangentes au point tricritique à l'axe h_3^0 .

Dans le cas c elles sont perpendiculaires à l'axe h_1^0 et continues dans les surfaces de coexistence. Ceci indique finalement qu'elles sont tangentes au point tricritique à l'intersection commune des trois plans.

Dans le cas d, on ne peut conclure. Nous nous limiterons dans cette étude aux trois premiers cas.

Le point tricritique du mélange ^3He ^4He , celui de NH_4Cl et NH_4Br correspondent au premier cas, comme nous le verrons plus loin. On a quelques raisons de penser qu'il en est de même pour les métamagnétiques. Mais nous entendons ne pas exclure les autres cas "a priori".

Nous obtenons donc le résultat suivant :

Au moins pour les points tricritiques de ^3He ^4He , pour NH_4Cl et NH_4Br , les trois lignes critiques sont tangentes entre elles et à la ligne de 1er ordre au point tricritique ; en outre, les trois surfaces de coexistence y admettent un plan tangent commun.

Dans tous les cas nous choisissons les vecteurs propres h_1^0 perpendiculaire à une au moins des surfaces de coexistence h_2^0 dans cette surface et perpendiculaire à la ligne de 1er ordre h_3^0 contenu dans cette ligne. Ce choix est toujours possible sauf dans le cas (d), pour lequel tous les chemins d'approche au point tricritique seraient équivalents...

2) Exposants tricritiques ; relations entre exposants

Dans le cas du point critique ordinaire, nous avons deux coefficients a_1 a_2 , et nous avons été conduits à introduire deux séries d'exposants critiques ; ceci dans le but de conserver le maximum de symétries entre le rôle des différentes densités. Ici nous allons être conduits à

définir trois séries d'exposants. Nous devons autant que possible préserver l'analogie entre ces derniers et ceux du point critique ordinaire. Dans le référentiel propre, on les définira par :

$$\lim_{h_i^0 \rightarrow 0} \frac{\delta \rho_i^0}{\delta h_1^0} = \text{Cte} \times |h_i^0|^{-\alpha_i} \quad \text{pour les } \alpha_i \quad (2)$$

$$h_k^0 = 0 \quad \text{si } k \neq i$$

$\delta_1 \delta_2 \delta_3$ par

$$\lim_{h_i^0 \rightarrow 0} \rho_i^0 = \text{Cte} \times |h_i^0|^{1/\delta_i} \quad (3)$$

$$h_k^0 = 0 \quad \text{si } k \neq i$$

Les β_j^i devront ici porter deux indices. L'indice du haut indiquera la densité considérée, Celui du bas le champ que l'on fait varier.

$$\lim_{h_j^0 \rightarrow 0} \rho_i^0 = \text{Cte} \times |h_j^0|^{\beta_j^i} \quad (4)$$

$$h_k^0 = 0 \quad \text{si } k \neq j$$

On définira les indices γ_j^i selon le même principe :

$$\lim_{h_j^0 \rightarrow 0} \frac{\delta \rho_i^0}{\delta h_i^0} = \text{Cte} \times |h_j^0|^{\gamma_j^i} \quad (5)$$

$$h_i^0 = 0 \quad \text{si } k \neq j$$

On définit en outre les exposants de corrélation de la façon suivante :
Soit ξ_i la longueur de corrélation associée à la fonction de corrélation.

$$\Gamma_{ii}(\vec{r}) = \langle \rho_i(\vec{r}) \rho_i(\vec{0}) \rangle - \langle \rho_i(\vec{r}) \rangle \langle \rho_i(\vec{0}) \rangle$$

de sorte que

$$\Gamma_{ii}(r) \sim \text{Cte} \frac{e^{-r/\xi_i}}{r^{d-2+\eta_i}} \quad (6)$$

Ceci nous définit l'exposant η_i

En outre $\lim_{h_j^0 \rightarrow 0} \xi_i = \text{Cte} |h_j^0| v_j^i$
 $h_k^0 = 0$ si $k \neq j$

A titre d'exemple, on obtient dans le cas du mélange ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ (voir plus loin)
 $\alpha_1 = 4/5; \alpha_2 = 1/2; \alpha_3 = -1; \delta_1 = 5; \delta_2 = 2; \delta_3 = 1/2; \beta_3^2 = 1; \beta_2^3 = 1;$

$\beta_1^3 = 4/5; \beta_1^2 = 2/5; \beta_3^1 = 1/2; \beta_2^1 = 1/4; v_3^3 = 1; v_3^2 = 1/2; v_2^2 = 1/4; v_2^3 = 1/2; \eta_3 = 1.$

Mais dans ce cas, parce qu'on ne peut faire des mesures que dans le plan $\zeta = 0$ on ne peut mesurer que $\alpha_2, \alpha_3, \delta_2, \delta_3, \beta_3^1, \beta_2^1, \beta_3^2, \gamma_3^2 \dots$

Nous verrons plus loin la correspondance que l'on peut alors établir entre nos exposants et ceux de Griffiths (on a, par exemple $\alpha_3 = \alpha_U, \alpha_2 = \alpha_t, \beta_2^1 = \beta_t, \beta_3^2 = \beta_U, \dots$)

Revenons au cas général. En utilisant l'équation (1) on obtient facilement

$$\alpha_i = \frac{2a_i - i}{a_i}; \delta_i = \frac{a_i}{1 - a_i}; \beta_i^j = \frac{1 - a_j}{a_i}; \gamma_i^j = \frac{2a_j - 1}{a_i}$$

Ce qui conduit aux relations :

$$\alpha_i + 2\beta_i^j + \gamma_i^j = 2$$

(8) pour toute valeur de i et de j .

$$\beta_j^i (1 + \delta_i) = 2 - \alpha_j$$

(9)

$$\frac{1}{\delta_i} = 1 - \alpha_i$$

(10)

Pour établir les relations pour les exposants de corrélation on peut utiliser un raisonnement analogue à celui du chapitre II, et l'on obtient :

$$v_j^i = \frac{1}{da_j} \quad 2 - \eta_k = d(2a_k - 1)$$

ou $d v_j^i = 2 - \alpha_j$

(9)

$$2 - \eta_i = \gamma_j^i / \gamma_i^i$$

(10)

Nous montrerons plus loin qu'un cas particulier de ces relations coïncide avec les relations proposées par Griffiths.

3) Les zones de croisement : les deux problèmes de croisement

Examinons ce problème dans le cas (par exemple) du comportement

de ρ_1 dans une approche oblique au point tricritique paramétrée par u . Deux problèmes de croisement se posent : l'un, analogue à celui du point critique ordinaire, concerne le type d'approche au point tricritique.

Si l'on approche ce point hors des surfaces de coexistence, on obtiendra

$$\rho_1 \sim |u|^{\frac{1}{\delta_1}}$$

Dans une approche le long d'une surface de coexistence

$$\rho_1 \sim |u|^{\beta_2^1}$$

Dans une approche le long de la ligne de 1er ordre

$$\rho_1 \sim |u|^{\beta_3^1}$$

On peut montrer directement à partir de la relation (1) que les quantités caractéristiques du problème sont les rapports

$$r = h_1^0 / |h_2^0|^{a_1/a_2} \quad r' = h_1^0 / |h_3^0|^{a_1/a_3}$$

Si $r \gg 1$ et $r' \gg 1$ on obtient le 1er type de comportement $\rho_1 \sim |u|^{\frac{1}{5}}$ dans le cas du mélange isotopique d'Hélium.

Si $r \ll 1$ et $r/r' \gg 1$ on est dans le 2ème régime

$$\rho_1 \sim |u|^{\frac{1}{4}}$$

Si $r \ll 1$ et $r/r' \ll 1$ on est dans le 3ème régime

$$\rho_1 \sim |u|^{\frac{1}{2}}$$

Dans une approche oblique quelconque au point tricritique la dernière inégalité est d'abord vérifiée puis la seconde puis la première. La variation de β_{eff} en fonction de u doit donc avoir l'allure de la figure 13.

Un autre problème de croisement, de nature différent se pose également.

Fixons nous une approche à un point critique. Lorsque l'on examine les chemins parallèles à celui-ci conduisant à des point critiques de plus en plus proches du point tricritique, les exposants correspondants vont peu à peu changer et on passera de l'exposant ordinaire à l'exposant tricritique. Quelles sont les lois régissant ce passage ?

Nous indiquons en appendice une méthode due à Riedel et Wegner pour résoudre ce deuxième problème (10).

Fig non corrigée

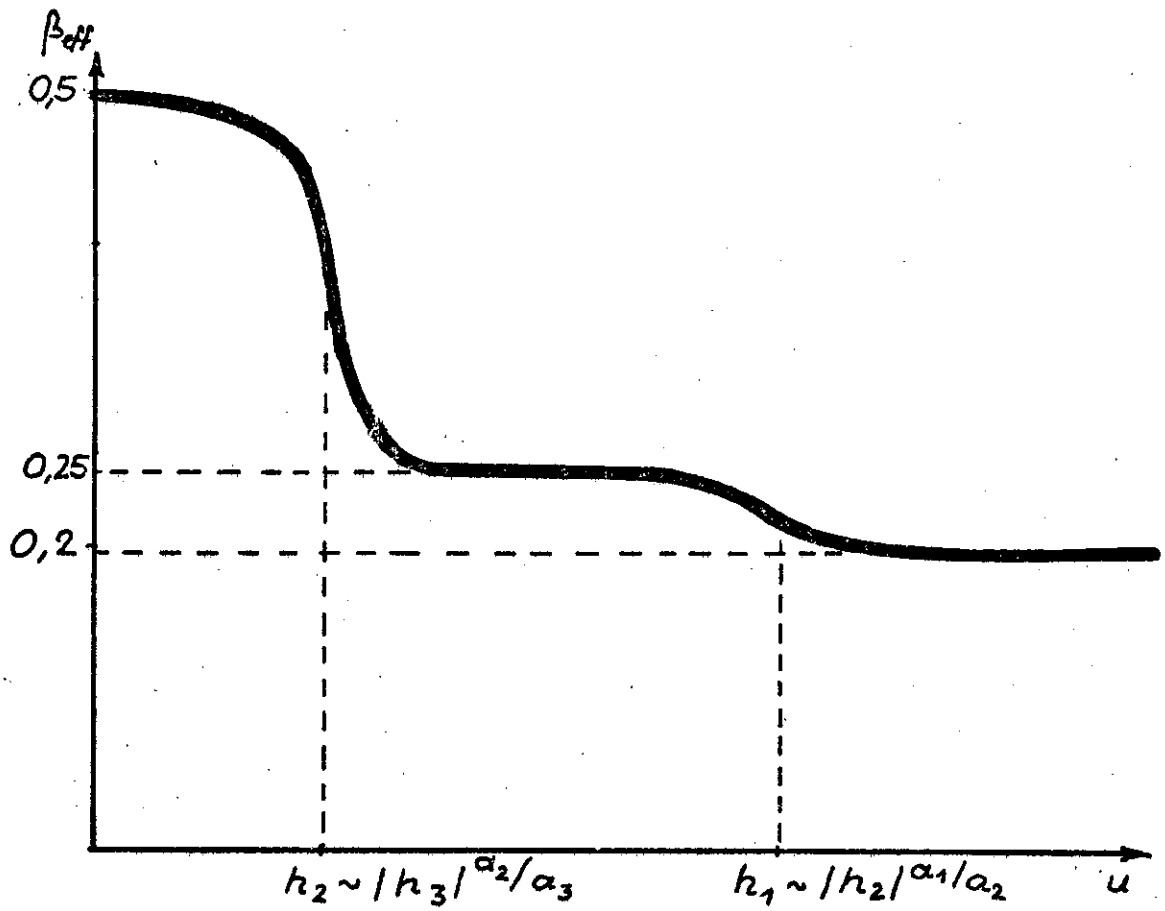


Fig. 13 - Variation de β_{eff}^1 (défini par $\rho_1 \propto |u|^{\beta_{eff}^1}$) dans une approche oblique au point tricritique $T \leq T_c$

Le critère obtenu pour observer les exposants tricritiques est :

$$h_1^0 \gg (h_3^0)^{a_1/a_3} \qquad h_2^0 \gg (h_3^0)^{a_2/a_3}$$

Par conséquent, au dessus de la température T_t , on n'observera plus l'exposant β_3^1 . Dans le cas de ρ_1 on observera à la place l'exposant critique ordinaire $\beta \sim 0,33$.

4) Les données expérimentales sur l'étendue des zones critiques

Les zones de croisement sont données par des équations de forme

$$|h_1^0| = Cte |h_2^0|^{a_1^t/a_2^t} \qquad |h_2^0| = Cte |h_3^0|^{a_2^t/a_3^t}$$

Dans le cas de l'Hélium on les détermine dans le plan $h_1^0 = 0$, et en outre, on le fait tout près de la ligne de 1er ordre.

Les résultats de Goellner et Meyer ⁽¹¹⁾ montrent que la zone critique est très étendue, le long de la ligne de 1er ordre.

Dans le cas de $\left(\frac{\delta c}{\delta \mu}\right)_{T,P}$, on trouve que si $\frac{|T-T_t|}{T_t} < 0,1$ ou $\frac{|\mu-\mu_t|}{\mu_t} \leq 5.10^{-2}$ on se trouve dans la zone critique. Ces résultats sont confirmés par ceux de Leiderer et Al ⁽¹⁹⁾ mais ne nous permettent pas une évaluation des zones de croisement.

Cette évaluation est fournie par Ahlers et Greywall ⁽¹⁵⁾ qui mesurent l'exposant β_{eff} du paramètre d'ordre superfluide.

Le long de la ligne de 1er ordre on obtient $\beta_{eff} \sim 1$ pour $\frac{|T-T_c|}{T_c} \leq 2.10^{-2}$ ce qui donne l'étendue de la zone tricritique pour cet exposant. La zone de croisement déterminée par la condition $h_2^0 = Cte |h_3^0|^{a_2^t/a_3^t}$ où l'on passe des exposants tricritiques aux exposants ordinaires correspond à $\frac{|T-T_t|}{T_t} \sim 5.10^{-3}$ pour une approche à concentration constante, au dessus du point tricritique. Ceci correspond à $\frac{|\mu-\mu(T)|}{\mu(T)} \sim 2.10^{-4}$.

L'équation de la zone de croisement pour le passage des exposants tricritiques aux exposants critiques simples serait alors :

$$\frac{\mu-\mu(T)}{\mu_c} \sim \frac{2.10^{-4}}{25.10^{-6}} \qquad \left(\frac{T-T_t}{T_t}\right)^2 \sim 8 \left(\frac{T-T_t}{T_t}\right)^2$$

$\mu(T)$ étant l'équation de la tangente à la ligne de 1er ordre au point tricritique. Ceci permet de déterminer la zone de passage exposants critique →

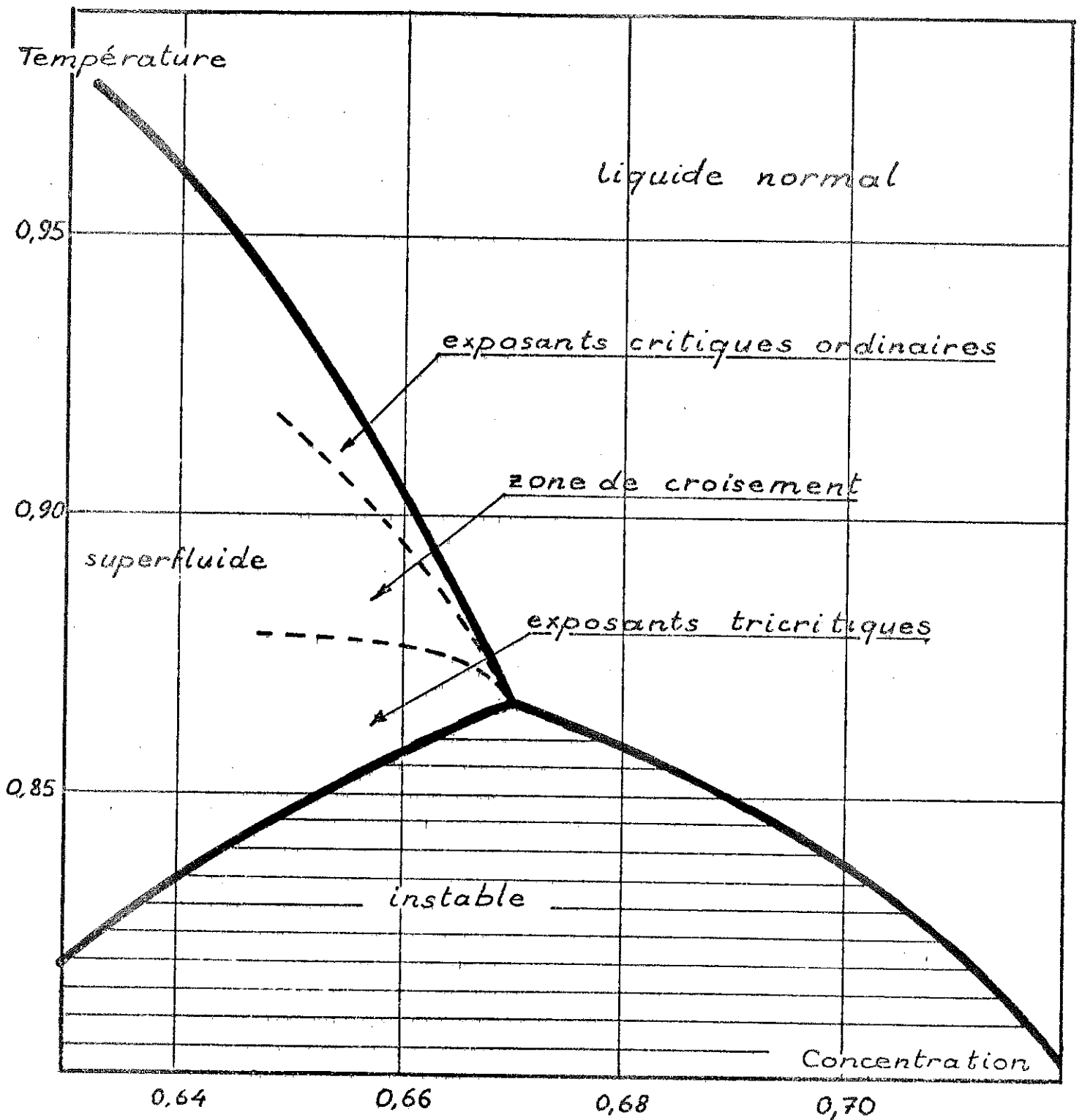


Fig. 14 - Zone de croisement pour l'exposant β_2^1 dans le mélange ^3He ^4He

exposants tricritiques.

On peut traduire les résultats précédents en fonction de la concentration à l'aide des données de Goellner et Meyer qui détermine $C(\mu)$.

On en tire le diagramme de la figure 14, qui ne doit être regardé que comme très grossier, et indiquant seulement les ordres de grandeur.

II.- ETUDE DANS LE REFERENTIEL PHYSIQUE

Nous nous limiterons au comportement asymptotique des exposants tricritiques dans une zone assez proche de ce point pour que l'on puisse négliger tous les phénomènes de croisement. Deux cas sont particulièrement intéressants :

1) Les surfaces de coexistence et lignes critiques sont "obliques" par rapport aux axes des champs

a) Application des résultats précédents

C'est la situation à laquelle on s'attend dans certains types de mélanges ternaires (points T_2 et T_3 voir le début de ce chapitre).

Appliquons les résultats du chapitre I. Pour tous les champs h_i $D(h_i)$ aura le comportement de la valeur propre la plus divergente de . Donc :

Donc

(A) De même

et

	$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \sim \text{Cte} \times h_k ^{\frac{1-2\alpha_1}{\alpha_1}}$	hors des surfaces de coexistence
	$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \sim \text{Cte} \times h_k ^{-\alpha_1}$	hors des surfaces de coexistence, pour toute valeur de i et de k.
	$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \sim \text{Cte} \times h_u ^{-\gamma_2}$	le long des surfaces de coexistence
	$\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \sim \text{Cte} \times h_u ^{-\gamma_3}$	le long de la ligne de premier ordre

Dans le cas d'un mélange ternaire où les densités choisies sont S , C_1 et C_2 , (S l'entropie par unité de volume C_1 et C_2 les concentrations de 2 des composés μ_1, μ_2 les potentiels chimiques conjugués) on obtient par exemple $C_{\mu_1, \mu_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T - T_t}{T_t} \right|^{-4/5}$ (si l'on admet que les exposants tricritiques sont ceux du modèle gaussien pour $d = 3$, comme l'affirme Riedel - voir chapitre III - II 1.)

$c_{\mu_1, \mu_2}, \frac{\delta c_1}{\delta \mu_1}, \frac{\delta c_2}{\delta \mu_2}$ varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-4/5}$ à l'approche au point tricritique hors des surfaces de coexistence

Ces quantités varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-1}$ si deux phases coexistent dans le mélange à l'approche du point tricritique

Elles varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-2}$ le long de la ligne de 1er ordre où coexistent trois phases.

De même $\frac{D(h_i, h_j)}{D(h_j)}$ variera comme la 2ème valeur propre de .

Par conséquent :

(B)	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \sim \text{Cte} h_k ^{-\gamma_1^2}$	hors des surfaces de coexistence
	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \sim \text{Cte} h_k ^{-\alpha_2}$	le long de ces surfaces
	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \sim \text{Cte} h_k ^{-\gamma_3^2}$	le long de la ligne de 1er ordre

Donc dans les mêmes hypothèses que précédemment :

$c_{c_1 \mu_2}, c_{\mu_1 c_2}, \frac{\delta c_1}{\delta \mu_1}, \frac{\delta c_2}{\delta \mu_2}, c_{c_1, T}, c_{c_2, T}, \frac{\delta c_1}{\delta \mu_1}, \frac{\delta c_2}{\delta \mu_2}, S, c_j$ varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-2/5}$ hors des surfaces de coexistence
 ces quantités varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-1/2}$ si 2 phases coexistent dans le mélange
 elles varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-1}$ si 3 phases coexistent.

On obtient également :

(C)	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \rho_k \sim \text{Cte} h_l ^{-\gamma_1^3}$	hors des surfaces de coexistence
	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \rho_k \sim \text{Cte} h_l ^{-\gamma_2^3}$	le long d'une de ces surfaces
	$\left(\frac{\delta \rho_i}{\delta h_i} \right) \rho_j \rho_k \sim \text{Cte} h_l ^{-\alpha_3}$	le long de la ligne de 1er ordre

Si nous nous référons au mélange ternaire dans les mêmes hypothèses que précédemment :

$c_{c_1 c_2}, \left(-\frac{\delta c_1}{\delta \mu_1} \right)_{c_2, S}, \left(-\frac{\delta c_2}{\delta \mu_2} \right)_{c_1, S}$ varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{+2/5}$ en phase homogène

elles varient en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{1/2}$ s'il y a deux phases, et en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|$ s'il y en a trois.

Les densités varient alors en :

(D)

$\rho_i \sim \text{Cte } h_u ^{1/\delta_1}$	en dehors des surfaces de coexistence
$\rho_i \sim \text{Cte } h_u ^{\beta_2^1}$	le long d'icelles
$\rho_i \sim \text{Cte } h_u ^{\beta_3^1}$	le long de la ligne de 1er ordre

Dans le cas du mélange ternaire, la chaleur latente de mélange et les concentrations varient en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{1/5}$ hors des surfaces de coexistence. Si le système présente deux phases A et B, $X_1^A - X_1^B \sim \text{Cte } \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{1/4}$

Si le système comporte simultanément les trois phases, on aura $X^A - X^B \sim \text{Cte } \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{1/2}$.

Examinons le cas des exposants de corrélation :

Posons $\rho_i = \sum_j \alpha_j^{(i)}$

$$\Gamma_{ii} = \sum_{kj} \langle \rho_k^0(r) \rho_j^0(o) \rangle - \langle \rho_u^0(r) \rangle \langle \rho_j^0(o) \rangle \quad \alpha_i^k \alpha_i^j$$

Cette fonction de corrélation sera dominée par le terme qui s'annule le moins vite, c'est-à-dire par $\langle \rho_1^0(r) \rho_1^0(o) \rangle - \langle \rho_1^0(r) \rangle \langle \rho_1^0(o) \rangle$

Par conséquent : $\Gamma_{ii}(r) = \text{Cte } \Gamma_{11}(r)$

et

(E)

$\xi_i \sim \text{Cte } h_u ^{-\nu_1^1}$	hors des surfaces de coexistence
$\xi_i \sim \text{Cte } h_u ^{-\nu_2^1}$	le long d'icelles
$\xi_i \sim \text{Cte } h_u ^{-\nu_3^1}$	le long de la ligne de premier ordre

et l'exposant η sera toujours η_1

Toutes les longueurs de corrélation, dans le cas d'un mélange ternaire obéissant aux mêmes hypothèses que précédemment varieront donc en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-2/5}$ dans le premier cas, en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-1/2}$ dans le deuxième, et en $\left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-1}$ dans le troisième.

Les résultats (A) (B) (C) (D) (E) peuvent constituer une

définition des exposants tricritiques dans le référentiel physique.

b) redéfinition des exposants tricritiques pour un mélange ternaire

On peut définir une première série d'exposants $\alpha_1, \gamma_1^2, \delta_1$

par

$$c_{\mu_1, \mu_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\alpha_1}$$

hors des surfaces de coexistence

$$\left(\frac{\delta c_1}{\delta \mu_1} \right)_{c_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\gamma_1^2}$$

$$(c_1)^{\delta_1} \sim \text{Cte} \times \mu_1 \text{ à } T = T_t \quad \mu_2 = \mu_2^t$$

Cette définition est très analogue à la définition correspondante pour les points critiques ordinaires.

On définit alors une deuxième série d'exposants, par :

$$\left(\frac{\delta c_2}{\delta \mu_2} \right)_{c_1} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\alpha_2}$$

le long de la surface de
démixtion

$$c_{\mu_1, \mu_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\gamma_2^1}$$

$$c_2 \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\beta_2^1} \text{ le long de la surface de démixtion}$$

La 3ème série est définie par

$$c_{c_1 c_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\alpha_3}$$

$$\left(\frac{\delta c_1}{\delta \mu_1} \right)_{c_2} \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\gamma_3^1}$$

le long de la ligne de premier
ordre

$$c_1 \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\beta_3^1}$$

c) Propriétés des exposants obtenus ; exposants de croisement :

Que peut-on dire de ces séries d'exposants ? Elles sont toutes incomplètes : il manque soit un β , soit un δ . Elles vérifient, chacune pour leur compte, les lois d'échelle.

Les relations générales s'écrivent ici :

$$\alpha_2 + 2\beta_2^1 + \gamma_2^1 = 2 \qquad \beta_2^1(1+\delta_1) = 2 - \alpha_2$$

$$\alpha_3 + 2\beta_3^1 + \gamma_3^1 = 2 \qquad \beta_3^1(1+\delta_1) = 2 - \alpha_3$$

En outre :

$$d v_1^1 = 2 - \alpha_1$$

$$d v_2^1 = 2 - \alpha_2$$

$$d v_3^1 = 2 - \alpha_3$$

$$(2 - \eta_1) v_1^1 = \gamma_1^1 \quad (2 - \eta_1) v_2^1 = \gamma_2^1 \quad (2 - \eta_1) v_3^1 = \gamma_3^1$$

Nous obtenons trois séries d'exposants tricritiques

$$(\alpha_1, v_1^1, \eta_1, \delta_1)$$

$$(\alpha_2, \beta_2^1, \gamma_2^1, v_2^1, \eta_1)$$

$$(\alpha_3, \beta_3^1, \gamma_3^1, v_3^1, \eta_1)$$

qui vérifient chacune séparément les relations bien connues entre exposants. Mais ces trois séries ne sont pas indépendantes. Je peux en effet définir ϕ_1^2 et ϕ_1^3 qui relient la première série aux deux autres.

Par exemple

$$\alpha_2 = 2 - \phi_1^2 (2 - \alpha_1)$$

$$\alpha_3 = 2 - \phi_1^3 (2 - \alpha_1)$$

$$\beta_2^1 = \phi_1^2 (1 - \alpha_1) \quad \gamma_2^1 = \phi_1^2 \alpha_1$$

$$\beta_3^1 = \phi_1^3 (1 - \alpha_1) \quad \gamma_3^1 = \phi_1^3 \alpha_1$$

$$v_2^1 = \phi_1^2 v_1^1 \quad v_3^1 = \phi_1^3 v_1^1 \quad 2 - \eta_1 = \frac{\alpha_2}{v_1^1} = \frac{\alpha_3}{v_2^1} = \frac{\alpha_3}{v_3^1}$$

Ces expressions relient les deux premières séries à la première en prenant $\phi_2^1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ $\phi_3^1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}$

Nous obtenons des relations analogues reliant les autres séries à la deuxième, ou à la troisième. Il n'y a donc pas, dans ce cas, un exposant de croisement mais deux. Ces exposants ont d'ailleurs une interprétation géométrique : l'équation d'une section des surfaces de coexistence par

un plan perpendiculaire à la ligne de 1er ordre est par exemple, dans le référentiel propre :

$$h_1^0 = \text{Cte } |h_2^0|^{a_1/a_2} = \text{Cte } |h_2^0|^{\Phi_2^1}$$

Dans le référentiel physique on aurait

$$a(T-T_t) + b(\mu_1 - \mu_1^t) + c(\mu_2 - \mu_2^t) \Phi_2^1 = \text{Cte } |T-T_t| \quad \text{en paramétrant le champ } h_1^0 \text{ par } T-T_t.$$

Les autres sections peuvent s'écrire de la même façon en fonction de Φ_3^1 , Φ_3^2 , etc...

Ces exposants sont d'autre part liés à l'étendue des zones de croisement par des équations analogues (voir le problème de ces zones dans le référentiel propre) ce qui justifie leur nom.

d) En résumé :

Dans le cas où les surfaces de coexistence ne sont pas parallèles aux plans physiques, il n'y a pas deux mais trois séries d'exposants tricritiques. Ces trois séries sont liées entre elles par des relations analogues à celles trouvées par Griffiths, mais faisant intervenir deux exposants de croisement indépendants.

2) Les surfaces de coexistence sont tangentes à un "plan physique" au point tricritique

a) Relations générales

Ce cas correspond aux métamagnétiques (*) où le plan $\zeta = 0$ est la surface de coexistence (ζ est le champ alterné dans ce cas, et Ψ , la densité thermodynamiquement conjuguée, est l'aimantation d'un sous-réseau).

Pour fixer les idées, nous allons traiter le problème dans ce cas.

D'après les théorèmes du chapitre I $D(\zeta)$ aura le comportement de la valeur propre la plus divergente λ_1 de ; $D(T)$ ou $D(H)$ varieront comme λ_2 .

Par conséquent :

$$\frac{\delta \Psi}{\delta \zeta} \sim \text{Cte } |\zeta|^{-\alpha_1} \quad T, H$$

$$C_{H, \zeta} \sim \text{Cte } |\zeta|^{-\gamma_1^2} \propto \chi_{T, \zeta} \quad (\chi_T \text{ étant la susceptibilité magnétique.})$$

(*) et à l'hélium

Le long de la surface de coexistence :

$$\left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{T,H} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_2^1} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_2^1}$$

$$C_{H,\zeta} \propto \chi_{T\zeta} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\alpha_2} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\alpha_2}$$

Le long de la ligne de 1er ordre

$$\left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{T,H} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_3^1} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_3^1}$$

$$C_{H,\zeta} \sim \chi_{T\zeta} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_3^2} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_3^2}$$

$D(\zeta, T)$ et $D(\zeta, H)$ divergeront comme le produit $\lambda_1 \lambda_2$ $D(T, H)$ comme $\lambda_2 \lambda_3$, de sorte que :

$$\left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{S,H} \propto \left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{T,M} \sim \text{Cte} |\zeta|^{-\alpha_1}$$

$$C_{M\zeta} \propto \chi_{S\zeta} \sim \text{Cte} |\zeta|^{-\gamma_1^3}$$

tandis que, le long de la surface de coexistence :

$$\left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{S,H} \propto \left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{T,M} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_2^1} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_2^1}$$

$$C_{M\zeta} \propto \chi_{S\zeta} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_2^3} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_2^3}$$

et, le long de la ligne de 1er ordre

$$\left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{S,H} \propto \left(\frac{\delta\Psi}{\delta\zeta}\right)_{T,M} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\gamma_3^1} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\gamma_3^1}$$

$$C_{M\zeta} \propto \chi_{S\zeta} \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{-\alpha_3} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{-\alpha_3}$$

En outre :

$$|\Psi| \sim |\zeta|^{\frac{1}{\delta_1}} \quad \text{hors des surfaces de coexistence}$$

$$\Delta M \sim \text{Cte} |\zeta|^{\beta_1^2} \propto L \quad (L \text{ chaleur latente de mélange})$$

Le long de celles-ci :

$$|\Psi| \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{\beta_2^1} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{\beta_2^1}$$

$$\Delta M \sim \text{Cte} \left|\frac{T-T_t}{T_t}\right|^{\frac{1}{\delta_2}} \sim \text{Cte} \left|\frac{H-H_t}{H_t}\right|^{\frac{1}{\delta_2}} \propto L$$

Et enfin, le long de la ligne de 1er ordre

$$|\Psi| \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\beta_3^1} \sim \text{Cte} \left| \frac{H-H_t}{H_t} \right|^{\beta_3^1}$$

$$\Delta M \propto L \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\beta_3^2} \sim \text{Cte} \left| \frac{H-H_t}{H_t} \right|^{\beta_3^2}$$

En raisonnant comme dans le cas général, pour étudier les fonctions de corrélation, on utilise $\Gamma_{\Psi\Psi} = \langle \Psi(2)\Psi(0) \rangle - \langle \Psi(2) \rangle \times \langle \Psi(0) \rangle$ pour définir ξ_1 et η_1 . En général ξ_1 varie en $|\zeta|^{-\nu_1^1}$, en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\nu_2^1}$ le long de la surface de coexistence et en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\nu_3^1}$ le long de la ligne de 1er ordre. Les autres fonctions de corrélation varient en $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\nu_1^2}$, $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\nu_2^2}$ et $\left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\nu_3^2}$ selon les trois chemins précédents.

b) Le cas particulier des métamagnétiques ; réduction aux exposants de Griffiths :

A cause du haut degré de symétrie des composés de type FeCl_2 , FeBr_2 , il n'est pas possible de sortir du plan $\zeta = 0$.

On ne peut mesurer que $\gamma_2^1, \gamma_3^1, \alpha_2, \alpha_3, \gamma_2^3, \gamma_3^2, \beta_2^1, \beta_3^1, \beta_3^2, \delta_2, \nu_2^1 = \nu_2^2, \nu_3^1 = \nu_3^2, \eta_1, \eta_2$.

Comparons ces exposants avec ceux de Griffiths. Notre définition $\chi_{T\zeta} \sim \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\alpha_2}$ permet l'identification $\alpha_t = \alpha_2$; ν_1^2 s'identifie avec ν_t , β_2^1 avec β_t ; η_1 avec η_t ; γ_2^1 avec γ_t . Bien qu'expérimentalement non accessible, δ_1 s'identifie de même avec δ_t .

En outre, le long de la ligne de premier ordre, α_3 s'identifie à α_u , γ_3^2 à γ_u , β_3^2 à β_u , δ_2 à δ_u , ν_3^2 à ν_u , η_2 à η_u .

Dans ce cas nos trois classes d'exposants tricritiques peuvent être réduites à deux, pour l'essentiel et les relations établies par Griffiths sont alors valables. On peut alors se contenter d'un seul exposant de croisement pour traiter le problème.

Mais cette réduction n'est que partielle, puisqu'il reste trois exposants que l'on peut déterminer ; un exposant analogue à β_3^1 a été mesuré par Ahlers et Greywall ⁽¹⁵⁾ dans le mélange ^3He ^4He , et γ_3^1 peut être déterminé par diffusion de neutrons. On détermine de cette façon les fonctions de corrélation

$$\Gamma_{\Psi\Psi} \propto \frac{(\delta\Psi)}{(\delta\zeta)} \cdot \frac{e^{-r/\xi_1}}{|r|^{d-2+\eta_1}} \text{ donc également } \frac{\delta\Psi}{\delta\zeta} \text{).}$$

Correspondance entre les exposants de Griffiths et les nôtres

(Dans le cas où la surface de coexistence est parallèle à un plan physique)

α_t	←	α_2		α_μ	←	α_3
β_t	←	β_2^1		β_μ	←	β_3^2
γ_t	←	γ_2^1		γ_μ	←	γ_3^2
δ_t	←	δ_1		δ_μ	←	δ_2
η_t	←	η_1		η_μ	←	η_2
ν_t	←	ν_1^2		ν_μ	←	ν_3^2

Exposants sans équivalent :

- β_3^1 défini par $\Psi \sim \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\beta_3^1}$

le long de la ligne de 1er ordre (mesure par diffraction de neutrons) (*)

- γ_3^1 défini par $\frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} \sim \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\gamma_3^1}$

le long de la ligne de 1er ordre (mesure par diffraction de neutrons) (*)

- γ_2^3 défini par $C_M \sim \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{-\gamma_2^3}$

le long de la surface de coexistence.

Relations entre exposants :

$\alpha_t + 2\beta_t + \gamma_t = 2$	←	$\alpha_2 + 2\beta_2^1 + \gamma_2^1 = 2$
$\alpha_\mu + 2\beta_\mu + \gamma_\mu = 2$	←	$\alpha_3 + 2\beta_3^2 + \gamma_3^2 = 2$
pas d'équivalent	←-----	$\alpha_3 + 2\beta_3^1 + \gamma_3^1 = 2$
$\delta_t = -1 + (2-\alpha_t) \beta_t$	←	$\beta_2^1 (1-\delta_1) = 2 - \alpha_2$
$\gamma_\mu = \beta_\mu (\delta_\mu - 1)$	←	$\beta_3^2 (\delta_2 - 1) = \gamma_3^2$
etc....	←	$\alpha_3 = 2 - \phi_2^3 (2-\alpha_2)$
$\alpha_\mu = 2 - \phi (2-\alpha_t)$	←	$\beta_3^2 = \phi_2^3 (1-\alpha_2)$
$\beta_\mu = \phi (1-\alpha_t)$	←	$\gamma_3^2 = \phi_2^3 \alpha_2$
$\gamma_\mu = \phi \alpha_t$	←	$\nu_3^2 = \phi_2^3 \nu_3^1$
$\nu_\mu = \phi \nu_t$	←	$2 - \eta_2 = \frac{\alpha_3}{\alpha_3^2}$
$2 - \eta_\mu = \alpha_t / \nu_t$	←	

(*) dans le cas d'un métamagnétique

Il est donc possible de pousser la description phénoménologique des comportements tricritiques un peu au-delà de la théorie de Griffiths : hors de la surface de coexistence du ($\zeta = 0$ dans le cas de l'Hélium). Il est dommage que, pour aller plus loin nous devions renoncer à cette présentation si claire et si simple de deux classes d'exposants tricritiques.

E - PERSPECTIVES D'AVENIR :

1) La tension interfaciale

Dans le cas du mélange ^3He ^4He , plusieurs exposants tricritiques importants restent à déterminer. Certains autres nécessitent une confirmation par des moyens indépendants. C'est le cas de l'exposant γ , par exemple, que l'on peut atteindre (difficilement) par des mesures de diffusion de lumière, mais que l'on pourrait également déterminer par des mesures de tension interfaciale.

En effet, à l'interface, on passe continûment de la phase riche en ^3He à une phase moins riche. Cette transition ne peut avoir lieu sur une épaisseur moindre que la longueur de corrélation ξ associée aux fluctuations de concentration. De ce point de vue le passage d'une phase à l'autre apparaît comme une fluctuation géante. A cette fluctuation est associée un supplément d'énergie libre localisé sur l'interface et dont la valeur est σ (tension interfaciale) par unité de surface. Près du point critique où les différences de composition entre les deux phases sont faibles, l'énergie supplémentaire par unité de volume, est de l'ordre de F (énergie libre par unité de volume).

$$\text{autrement dit : } \frac{\sigma}{\xi} \propto F$$

La tension interfaciale s'annule au point tricritique, supposant que cette annulation se fait selon une loi en puissance on définit l'exposant μ tel que

$$\sigma \sim \text{Cte} \left| \frac{T - T_t}{T_t} \right|^\mu$$

Cet exposant n'a de sens que le long de la ligne de 1er ordre. Le long de cette ligne

$$F \sim \text{Cte} \left| \frac{T - T_t}{T_t} \right|^{2-\alpha_3}$$

$$\xi \sim \text{Cte} \left| \frac{T-T_{\pm}}{T_t} \right|^{-\nu_3^2}$$

On doit donc avoir :

$$\mu + \nu_3^2 = 2 - \alpha_3$$

La mesure de la tension superficielle permet donc d'en déduire l'exposant ν . Ce raisonnement est dû à Widom. Son extension au point tricritique est immédiate : on prévoit alors : $\mu = 2$ (21).

En général, pour déterminer la tension superficielle, le moyen le plus fin, optiquement, est la mesure spectrale de l'intensité lumineuse réfléchie de façon non spéculaire (21).

En effet, par suite de l'agitation thermique, des ondes prennent naissance à l'interface. Ces ondes agissent comme une superposition de réseaux et diffusent la lumière dans toutes les directions.

Par exemple, si la lumière a été déviée de $\delta\theta$, elle a subi de la part de l'interface un transfert de moment $q = \frac{2\pi}{\lambda} \delta\theta$, et sa fréquence est changée de $\delta\omega = \frac{\sigma q}{\rho}$

$$\delta\omega = \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 (\delta\theta)^3$$

Si l'on peut faire l'analyse spectrale de la lumière réfléchie sous l'angle $\delta\theta$ (par rapport à la réflexion spéculaire) on peut donc déterminer σ . Il serait particulièrement intéressant d'appliquer cette méthode dans le cas des mélanges classiques ternaires où les indices de réfraction sont beaucoup plus favorables que dans l'Hélium (21).

2) Coefficients de transport :

La théorie que nous avons présentée ne traite que des phénomènes critiques statiques. Son extension aux phénomènes de transport reste à faire. M. Papoular a montré (J. Chem. Phys. 60 p.86 1974), par des arguments simples, que les coefficients de barodiffusion K_p et de thermodiffusion K_T divergeaient en général comme $\left(\frac{\delta c}{\delta \mu} \right)_{T,p}$ y compris au point

tricritique. (*)

Selon Swift (22), le coefficient de diffusion de masse D s'annule au point tricritique en $D \sim |T-T_t|^{1/2}$, aussi bien sur la ligne de 1er ordre que dans la région tricritique. La contribution de ce mécanisme de dissipation à l'atténuation acoustique s'écrit :

$$\alpha_D = \frac{D\omega^2}{2\rho^2 v_s \left(\frac{\delta\mu}{\delta c}\right)_{P,T}} \left[\left(\frac{\delta\rho}{\delta c}\right)_{P,T} + \frac{K_T}{C_{P,c}} \left(\frac{\delta\rho}{\delta T}\right)_{P,c} \left(\frac{\delta\mu}{\delta c}\right)_{P,T} \right]^2$$

On peut montrer qu'elle varie essentiellement comme $D\left(\frac{\delta c}{\delta\mu}\right)_{P,P} \sim |T-T_t|^{-1/2}$ et que, dans un certain voisinage du point tricritique, elle est au moins de l'ordre de la contribution visqueuse, ce qui permet d'envisager une mesure acoustique du comportement critique de D (23).

(*) La vérification expérimentale, en cours au Laboratoire, mesure la différence de concentration entre le haut et le bas d'une boîte contenant le mélange $^3\text{He} \text{ } ^4\text{He}$, à l'aide de 2 capacités. La permittivité du milieu variant avec la concentration, toute variation de cette dernière entraîne un changement de la capacité. Les deux capacités font partie du circuit résonnant des deux oscillateurs, dont on détermine la variation de fréquence. On peut ainsi espérer mesurer des écarts de concentration $\frac{\Delta c}{c} \sim 10^{-5}$.

K_T évalue le gradient de concentration dû à un gradient de température, et K_P celui dû à un gradient de pression. Assez près du point tricritique K_P est tel que le gradient de pression dû à la gravité est suffisant pour faire la mesure. On peut en déduire $\left(\frac{\delta c}{\delta\mu}\right)_{T,P}$. Pour K_T le problème est plus difficile, à cause des phénomènes de convection. Néanmoins, une géométrie convenable de la cellule de mesure peut permettre de résoudre le problème.

F. - CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que le comportement de toutes les quantités thermodynamiques ne dépendaient même au point tricritique que de deux choses : d'une part la direction dans laquelle étaient prises ces dérivées, par rapport aux surfaces de coexistence et aux lignes critiques, et d'autre part le chemin d'approche au point tricritique. Ces propriétés sont essentiellement géométriques.

Nous avons déterminé également les zones de transition d'un type d'exposant à un autre (zones de croisement). Nous avons montré que, dans le cas général, on pouvait définir trois familles incomplètes d'exposants tricritiques liées à l'une d'elle par deux exposants de croisement seulement.

Dans le cas où les surfaces de coexistence sont tangentes à un plan physique (cas de l'hélium) on peut se limiter à deux familles d'exposants. Alors on retrouve la théorie de Griffiths sur les points tricritiques.

On peut remarquer que les zones de croisement peuvent se déduire des surfaces de coexistence et de la ligne de 1er ordre par des affinités parallèles aux axes propres. Les exposants qui influent sur leur forme sont en effet identiques.

Nous avons vu que l'ensemble des propriétés des grandeurs thermodynamiques près du point tricritique peut être obtenu par des considérations géométriques très simples.

R E F E R E N C E S

- (1) R. GRIFFITHS "Thermodynamics near the two fluid critical mixing point in the $^3\text{He} \text{ } ^4\text{He}$ " Phys. Rev. Letters 24, n°13 p. 715-717 (1970)
- (2) GRAF E.H., LEE D.M., REPPY J.D. Phys. Rev. Letters 19, p. 417 (1967)
ALVESALO T., BERGLUND P., ISLANDER S., PICKETT G.R., ZIMMERMANN W.,
Phys. Rev. Letters 22, 1281, (1969)
- (3) BLUME M., EMERY V., GRIFFITHS R.B., Phys. Rev. 4 N°3 (1971) p. 1071
- (4) VETTIER C, ALBERTS H.L., BLOCH D., Phys. Rev. Letters 31, n°23
(1973) p. 1414.
- (5) GARLAND C.W., WEINER B.B., Phys. Rev. 33, p. 1631 (1971)
- (6) YELON W., Proceedings NATO School on structural transitions et Phys. Rev.
A paraître
- (7) R.B. GRIFFITHS et J. WHEELER, Phys. Rev. A 2, 1047 (1970)
- (8) R.B. GRIFFITHS Phys. Rev. B 7, p. 545 (1973)
- (9) R.B. GRIFFITHS et B. WIDOM , Phys. Rev. A 8, P. 2173 (1973)
- (10) RIEDEL et WEGNER, Phys. Rev. B, 9 p. 294 (1974)
- (11) G. GOELLNER, R. BEHRINGER H. MEYER J. Low Temp. Phys. Vol. 13 n° 1/2
1973 p. 113
- (12) D.P. LANDAU, B.E. KEEN, B. SCHNEIDER, W.P. WOLF Phys. Rev. B 3, p. 2310
(1971)
- (13) D. MUKAMEL, M. BLUME, Phys. Rev. A 10, 610 (1974)

- (14) P. LEIDERER, D.R. WATTS et W.W. WEBB Phys. Rev. Letters 33, p. 483
(1974)
- (15) G. AHLERS et D.S. GREYWALL Phys. Rev. Letters 29, p. 849 (1972)
- (16) B.D. JOSEPHSON Phys. Letters 21, p. 808 (1966)
- (17) F.A. MODINE, E. SONDER, W.P. UNRUH , C.B. FINCK, R.D. WESTBROOK
Phys. Rev. B 10, 1623 (1974)
- (18) E.K. RIEDEL et F.J. WEGNER Phys. Rev. Letters 29, 349 (1972)
- (19) E.K. RIEDEL Phys. Rev. Letters 28, 675 (1972)
- (20) A. HANKEY, H.E. STANLEY, T.S. CHANG Phys. Rev. Letters 29 278 (1972)
- (21) M. PAPOULAR Phys. of Fluids (Mai 1974)
- (22) M.K. GROVER, J. SWIFT J. of Low Temp. Phys. 11 751 (1973)
- (23) M. PAPOULAR, Congrès Hélium Maïfa (Juillet 1974)

APPENDICE

PASSAGE DES EXPOSANTS TRICRITIQUES AUX EXPOSANTS
CRITIQUES ORDINAIRES :(*)

Près du point critique différentes fonctions thermodynamiques et en particulier la fonction de Gibbs, obéissent à des relations de la forme :

$$f(h_1^0, h_2^0, \dots) = \lambda^{-1} f(\lambda^{a_1} h_1^0, \dots, \lambda^{a_q} h_q^0) \quad (A)$$

Les h_i^0 étant certaines fonctions des champs, régulières au point critique, qui sont appelées "champs relevants".

Ceci est vrai pour toute valeur de λ . On appelle "transformation d'échelle" la transformation qui à h_i^0 associe $\lambda^{a_i} h_i^0$.

Cette transformation peut être considérée comme un opérateur non-linéaire qui change le Hamiltonien du système et les champs selon une relation qui, près du point critique s'écrit pour ces derniers :

$$\frac{dh_i}{d\mu} = f_i(h_k) \quad (B)$$

Très près du point critique, la fonction $f_i(h_k)$ que nous supposons régulière peut être linéarisée en

$$f_i(h_k) = \sum_{k=1}^P \alpha_i^k h_k$$

On peut diagonaliser la matrice des α_i^k . Soient alors h_i^0 les vecteurs propres, a_i les valeurs propres. La relation (B) s'écrit alors :

$$\frac{dh_i^0}{d\mu} = a_i h_i^0$$

$$\text{et } h_i^0(\mu) = h_i^0 \times e^{a_i \mu}$$

$$\text{Posons } \mu = \text{Log } \lambda$$

$$h_i^0(\lambda) = h_i^0 \times \lambda^{a_i}$$

Ceci représente bien la transformation d'échelle. Les champs propres en sont les vecteurs propres -et parmi eux les champs "relevants" sont associés aux valeurs propres positives de G.

(*) Voir Riedel et Wegner (10).

L'expression $f_i(h_i^0) = a_i h_i^0$ n'est que le premier terme d'un développement en série :

$$f_i(h) = a_i h_i^0 + \sum_{k_1} a_i^{k_1} h_k^0 h_i^0 + \dots \quad (C)$$

Si nous considérons un système admettant un point critique et un point tricritique les valeurs de a_i et les champs h_i^0 seront tout à fait différents en ces deux points. Cependant, avec notre choix des vecteurs de base (si l'on exclut le cas $a_1 = a_2 = a_3$) les champs relevants ont même orientation pour l'une au moins des lignes critiques (pour toutes si $a_1 \neq a_2$) et pour le point tricritique, le champ h_3^0 cessant seul d'être relevant sur la ligne critique.

Pour adapter la formule (C) à ce problème, nous allons, pour simplifier supposer que le point critique ordinaire correspond à ($h_1^0 = 0, h_2^0 = 0, h_3^0 = 1$), et le point tricritique à ($h_1^0 = 0, h_2^0 = 0, h_3^0 = 0$). Soient alors a_i^c les valeurs des a_i au point critique simple, a_i^t au point tricritique.

La forme la plus simple d'équations de type (C) qui donne les exposants critiques d'une part, et tricritiques de l'autre est :

$$\begin{aligned} \frac{dh_1^0}{d\mu} &= a_1^t h_1^0(\mu) + (a_1^c - a_1^t) h_1^0(\mu) h_3^0(\mu) \\ \frac{dh_2^0}{d\mu} &= a_2^t h_2^0(\mu) + (a_2^c - a_2^t) h_2^0(\mu) h_3^0(\mu) \\ \frac{dh_3^0}{d\mu} &= a_3^t h_3^0(\mu) \{1 - h_3^0(\mu)\} \end{aligned} \quad (D)$$

On obtient par une facile intégration de (D) (en posant $2h_3^0 - 1 = \text{th} u$)

$$h_3^0(\mu) = \frac{1}{2} \text{th} \frac{a_3^t}{2} (\mu - \mu_0) + 1 = \frac{c e^{a_3^t \mu}}{c e^{a_3^t \mu} + 1}$$

On posera pour la suite $C = k_3^0$ à cause de la signification physique de la transformation d'échelle.

$$\text{Alors : } h_1^0(\mu) = k_1^0 e^{a_1^t \mu} k_3^0 e^{a_3^t \mu} + 1 \frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}$$

$$h_2^0(\mu) = k_2^0 e^{a_2^t \mu} k_3^0 e^{a_3^t \mu} + 1 \frac{a_2^c - a_2^t}{a_3^t}$$

On vérifie que si :

$$a) \quad k_3^0 e^{a_3^t \mu} \ll 1 \quad h_1^0(\mu) \sim k_1^0 e^{a_1^t \mu}$$

$$b) \quad \text{si } k_3^0 \sim 1 \quad h_1^0(\mu) \sim k_1^0 e^{a_1^t \mu} \times (k_3^0)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}} \times e^{a_1^c - a_1^t \mu}$$

et $\mu \gg 1$

$$\text{ou : } h_1^0(\mu) \sim k_1^0 \times (k_3^0)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}} \times e^{a_1^c \mu} \sim Cte \times e^{a_1^c \mu}$$

Dans le cas (a) on est dans les conditions tricritiques

Dans le cas (b) on est dans les conditions critiques "simples".

Le "croisement" séparant ces deux régions est bien entendu obtenu pour :

$$k_3^0 e^{a_3^t \mu} = 1 \quad \text{en } h_3^0 e^{a_3^t \mu} = 1 - h_3^0$$

En effet $h_1^0(C) = h_1^0$ par définition puisque la transformation $p = 0$ est la transformation identité.

$$\text{La relation précédente est équivalente à } h_3^0(\mu) = \frac{1}{2}$$

$$\text{En effet } h_3^0(\mu) = \frac{h_3^0 e^{a_3^t \mu}}{h_3^0 e^{a_3^t \mu} + 1 - h_3^0} = \frac{1}{2} \text{ dans ce cas}$$

La ligne de croisement, qui passe par le point $h_3^0(\mu) = \frac{1}{2}$ correspond au même point à $h_1^0(\mu) = C_1$ ou :

$$h_1^0(\mu) = C_1 = k_1^0 e^{a_1^t \mu} \frac{h_3^0}{1 - h_3^0} e^{a_3^t \mu} + 1 \frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}$$

$$\text{or } k_1^0 = h_1^0 (1 - h_3^0)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}}$$

$$\text{Donc : } C_1 = h_1^0 \left(\frac{1 - h_3^0}{h_3^0} \right)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}} \times 2 \frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t} \times (1 - h_3^0)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}}$$

Par conséquent si h_3^0 est petit la ligne de croisement est asymptotiquement tangente à la courbe

$$h_1^0 (h_3^0)^{\frac{a_1^c - a_1^t}{a_3^t}} = \text{Constante}$$

Ce à quoi nous nous attendions, d'après la forme de la fonction G, par analogie avec les lignes de croisement pour le point critique ordinaire.

Dans le cas plus général ou $h_3^0 < 1$

$$|h_1^0| = \text{Cte} \times \frac{|h_3^0|^{a_1^t/a_3^t}}{|1-h_3^0|^{a_1^c/a_3^t}} \quad (E)$$

De même on aurait :

$$|h_2^0| = \text{Cte} \times \frac{|h_3^0|^{a_2^t/a_3^t}}{|1-h_3^0|^{a_2^c/a_3^t}} \quad (F)$$

pour la ligne de croisement
associée à δ_2

etc...

Ces courbes ont l'allure indiquée sur la figure A.

En pratique dans le cas du mélange $^3\text{He } ^4\text{He}$ $a_1^t = 5/6$, $a_2^t = 2/3$
 $a_3^t = 1/3$. L'exposant de croisement ϕ de Griffiths utilisé dans le plan $\zeta = 0$
s'exprime par $\phi = \frac{a_1^t}{a_3^t}$; dans notre terminologie, c'est ϕ_3^2

$$a_1^c \sim 5/6 \quad a_2^c \sim 1/2$$

$$|h_1^0| \sim \text{Cte} \times \frac{|h_3^0|^2}{|1-h_3^0|^{5/2}}$$

Nous avons choisi ces valeurs dans le tracé de la courbe.
La constante ne peut être déterminée que dans une théorie plus complète.
Nous l'avons, arbitrairement choisie ici égale à 1.

Dans le cas général, la fonction de Gibbs vérifie la relation :

$$G(h_1^0, h_2^0, h_3^0) = e^{-\mu} G(h_1^0(\mu), h_2^0(\mu), h_3^0(\mu))$$

En effet d'après la forme des équations (2) $\lambda = e^\mu$, pour retrouver la forme usuelle des relations d'échelle.

Les densités ρ_i^0 sont alors obtenues par :

$$\begin{aligned} \rho_i^0 &= - \frac{\delta G}{\delta h_i^0} = e^{-\mu} \frac{\delta G}{\delta h_i^0} (h_1^0(\mu) \dots) \\ &= e^{-\mu} \frac{\delta G}{\delta h_i^0(\mu)} \times \frac{\delta h_i^0(\mu)}{\delta h_i^0} \end{aligned}$$

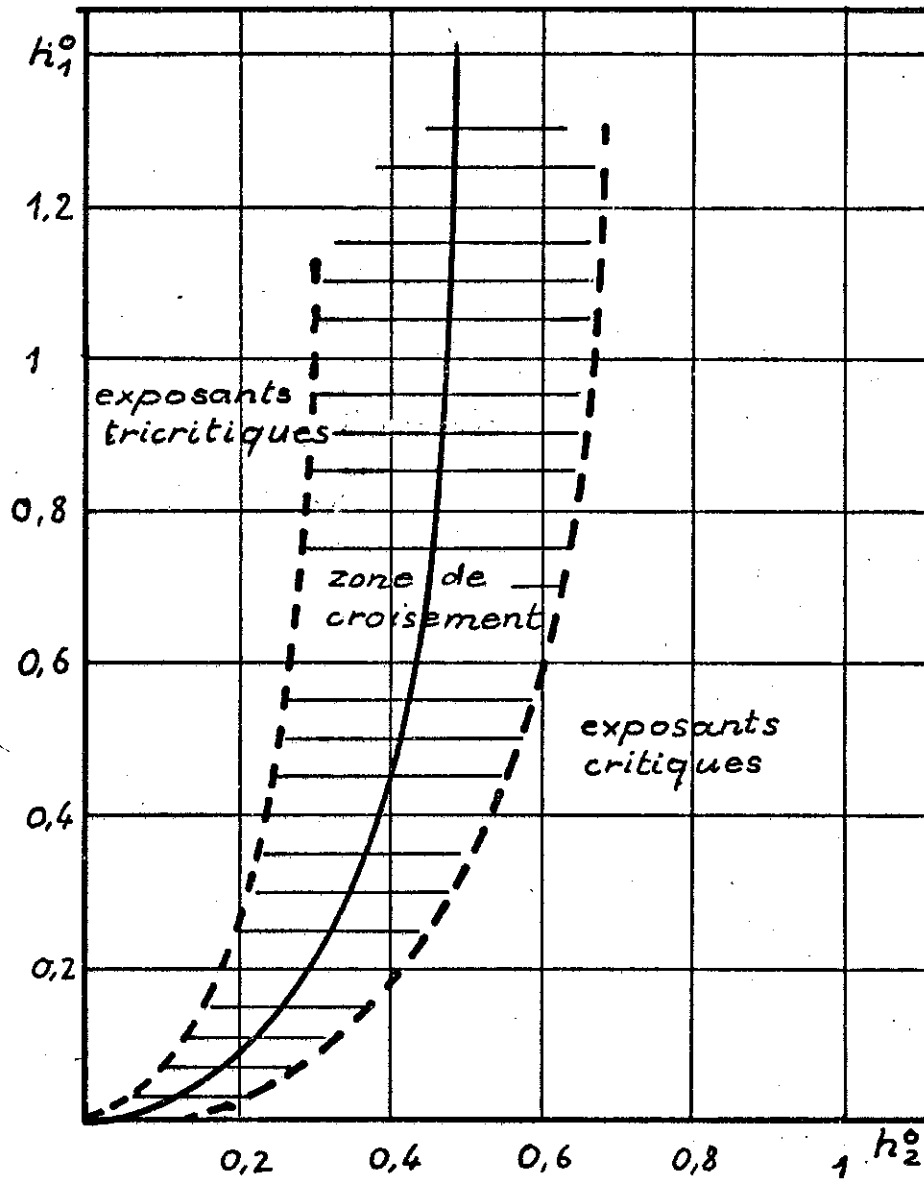


Fig. A - Zone et ligne de croisement

On obtient alors les comportements critiques selon une méthode analogue à celle utilisée dans le cas classique.

Par exemple, on veut déterminer l'évolution de ρ_2^0 en fonction de h_2^0 (cette évolution est, en un point critique caractérisée par l'exposant $1/\delta_2$) en donnant à h_3^0 une valeur fixe déterminée par la distance au point critique $h_3^0 = 1$ d'une part, au point tricritique $h_3^0 = 0$ de l'autre.

On détermine μ par la condition

$$h_2^0 = \frac{e^{-a_2^t \mu}}{(1-h_3^0) \frac{a_2^c - a_2^t}{a_3^t}} \cdot \frac{1}{e^{a_3^t \mu} h_3^0 + 1 - h_3^0} \frac{a_2^c - a_2^t}{a_3^t}$$

Alors :

$$h_3^0(\mu) = \frac{h_3^0 e^{\mu a_3^t}}{e^{\mu a_3^t} h_3^0 + 1 - h_3^0}$$

$$\rho_2^0(h_1^0, 0, h_3^0) = \frac{\delta G}{\delta h_2^0(\mu)} \cdot 1, 0, h_3^0(\mu) e^{-\mu} e^{a_2^t \mu} (h_3^0 e^{\mu a_3^t} + 1 - h_3^0) \frac{a_2^c - a_2^t}{a_3^t}$$

L'exposant effectif local est tout naturellement défini

par :

$$\delta_{2eff} = \frac{d \text{Log } h_2^0}{d \text{Log } \rho_2^0}$$

et l'on obtient

$$\frac{1}{\delta_{2eff}} = \frac{\frac{d \text{Log } G}{dh_2^0 dh_3^0} \times \frac{dh_3^0(\mu)}{d\mu} + (a_2^t - 1) + (a_2^c - a_2^t) \times \frac{h_3^0 e^{a_3^t \mu}}{h_3^0 e^{a_3^t \mu} + 1 - h_3^0}}{(a_2^t - a_2^c) \frac{h_3^0 e^{a_3^t \mu}}{h_3^0 e^{a_3^t \mu} + 1 - h_3^0} - a_2^t} \quad (G)$$

$$\text{avec } \frac{dh_3^0(\mu)}{d\mu} = \frac{h_3^0 e^{\mu a_3^t} (1-h_3^0)}{1 - h_3^0 + h_3^0 e^{a_3^t \mu} 2}$$

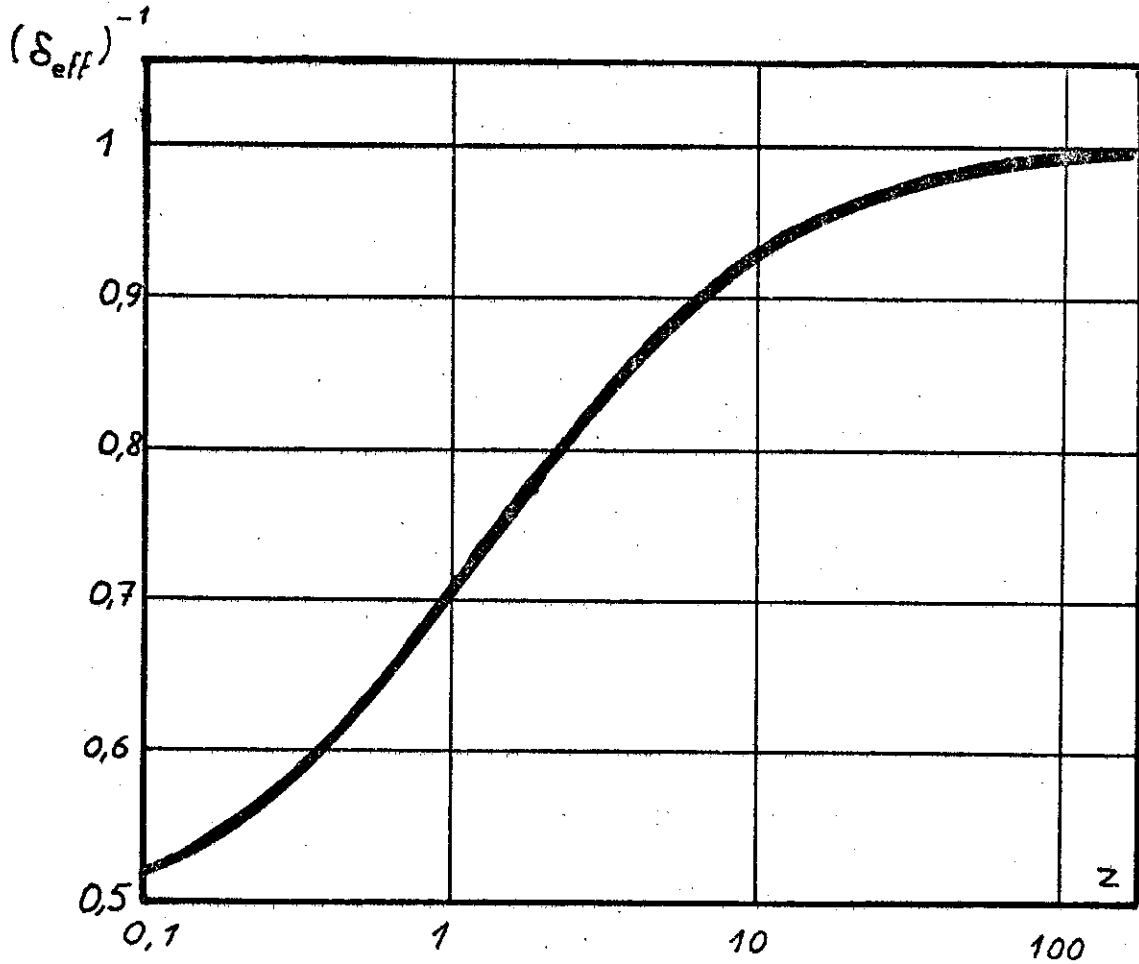


Fig. B - Tracé de la courbe $\delta^{-1} = f(z)$ ($z = \frac{k_3^0}{1-k_3^0}$ est analogue au vrai champ h_3^0 des systèmes tricritiques).

On doit considérer la limite $\mu \rightarrow \infty$ ce qui laisse $h_1^0(\mu)$ fini si $h_1^0 \rightarrow 0$

Dans les deux cas où h_3^0 est petit, ou voisin de 1, $\frac{dh_3^0(\mu)}{d\mu} \rightarrow 0$ alors on peut négliger le terme $\frac{d^2 \text{Log} G}{dh_2^0 dh_3^0} (1, 0, h_3^0(\mu)) \times \frac{dh_3^0(\mu)}{d\mu}$, qui est parfaitement régulier, sa valeur étant déterminée loin du point critique.

Dans ces deux cas

$$(H) \quad \frac{1}{\delta_{2\text{eff}}} \sim \frac{1 - a_2^t + (a_2^t - a_2^c) h_3^0(\mu)}{a_2^t + (a_2^t - a_2^c) h_3^0(\mu)} \quad \text{si } \begin{matrix} h_3^0(\mu) \gtrsim 0 \\ \text{ou } h_3^0(r) \lesssim 1 \end{matrix}$$

$$\text{on a } \frac{1}{\delta_{2\text{eff}}} \sim \frac{1 - a_2^t}{a_2^t} \quad \text{si } h_3^0(\mu) \ll 1 \quad \frac{1}{\delta_{\text{eff}}} \sim \frac{1 - a_2^c}{a_2^c} \quad \text{si } h_3^0(\mu) \gg 1$$

La zone de transition entre les deux types de comportement critiques est déterminée en fonction de $h_3^0(\mu)$ sur la figure B. Les valeurs choisies sont les mêmes que pour la figure A $a_2^t = 2/3$ $a_2^c = 1/2$

L'expression (H) montre que $\frac{1}{\delta_{2\text{eff}}}$ ne dépend que de $h_3^0(\mu)$

En effet, elle peut s'écrire :

$$\frac{1}{\delta_{2\text{eff}}} = \frac{\frac{\delta^2 \text{Log} G}{\delta h_2^0 \delta h_3^0} \times h_3^0(\mu) (1 - h_3^0(\mu)) + 1 - a_2^t + (a_2^t - a_2^c) h_3^0(\mu)}{a_2^t + (a_2^c - a_2^t) h_3^0(\mu)}$$

Les lignes d'égal exposant effectif sont donc les lignes

$$h_3^0(\mu) = \text{Constante}$$

$$h_2^0(\mu) = \text{Constante}$$

Par conséquent, les courbes d'égal exposant critique effectif sont données aussi par les expressions (E) et (F).

Si nous choisissons de définir la zone de croisement comme limitée par les lignes où $\delta_{2\text{eff}}$ s'écarte de 25 % de ses valeurs limites, nous voyons que cela correspond à $h_3^0(\mu) \sim 0,3$ et $h_3^0(\mu) \sim 0,7$ dans l'exemple choisi ceci correspond aux lignes pointillées tracées sur la figure A.

L'analyse serait qualitativement la même pour les autres exposants critiques et la ligne de croisement serait également déterminée par le rapport a_1^t/a_3^t avec $i = 1$ ou 2 selon l'exposant considéré. La constante

ne sera bien sûr pas la même pour tous les types d'exposants considérés mais sera du même ordre...

Ce modèle conduit à des résultats qualitatifs importants, mais il n'est pas totalement satisfaisant

En effet nous avons supposé que nous avons un point critique ordinaire pour $h_3^0 = 1$. Il n'y a pas de point privilégié de ce type dans un système tricritique, le point critique vrai étant rejeté à l'infini. Dans ce cas nous aurons une idée un peu plus exacte de ce qui se passe en prenant $h_3^0(\mu) \sim k_3^0 e^{+a_3^3 \mu}$. Le cas limite $h_3^0(\mu) \rightarrow \infty$ correspond alors bien à un point critique vrai.

Les résultats importants que nous apporte ce modèle, qui paraissent devoir être conservés dans un modèle plus exact sont que :

1° près du point tricritique l'équation de la ligne de croisement et des limites de zone de croisement, sont de forme

$$h_1^0 \sim \text{Cte} |h_3^0|^{a_1^t/a_3^t} \quad h_2^0 = 0$$

ou

$$h_2^0 \sim \text{Cte} |h_3^0|^{a_2^t/a_3^t} \quad h_1^0 = 0$$

2° L'exposant effectif en un point assez voisin du point tricritique ne dépend que du rapport $\frac{h_1^0}{|h_3^0|} \frac{a_1^t}{a_3^t}$

Pour qu'il y ait croisement il faut que $a_1^t/a_3^t > 1$. Par conséquent la ligne de croisement est tangente à l'axe h_3^0 .

Dans le cas du mélange isotopique d'Hélium $a_1^t = 5/6$
 $a_2^t = 2/3 \quad a_3^t = 1/3$.

Les zones de croisement sont tangentes à l'axe h_3^0 . Leur étendue est déterminée par la valeur des constantes que les lois d'échelle ne peuvent pas nous donner. Seul un modèle plus précis, ou l'expérience pourraient le faire. Signalons à ce propos les résultats de Ahlers et Greywall (45) pour l'exposant $2\beta_3^1$. La valeur $2\beta_3^1 = 1$ est atteinte pour $\frac{T-T_t}{T_t} \leq 2 \cdot 10^{-2}$ ce qui fixe la largeur de la zone tricritique le long de la courbe de coexistence. On peut avoir une idée de l'étendue de la zone tricritique dans un diagramme T,C à l'aide des exposants effectifs pour $x = 0,6517$ ou $\frac{x-x_c}{x_c} \sim \frac{2}{65} = 3,1 \cdot 10^{-2}$ (fig. C)

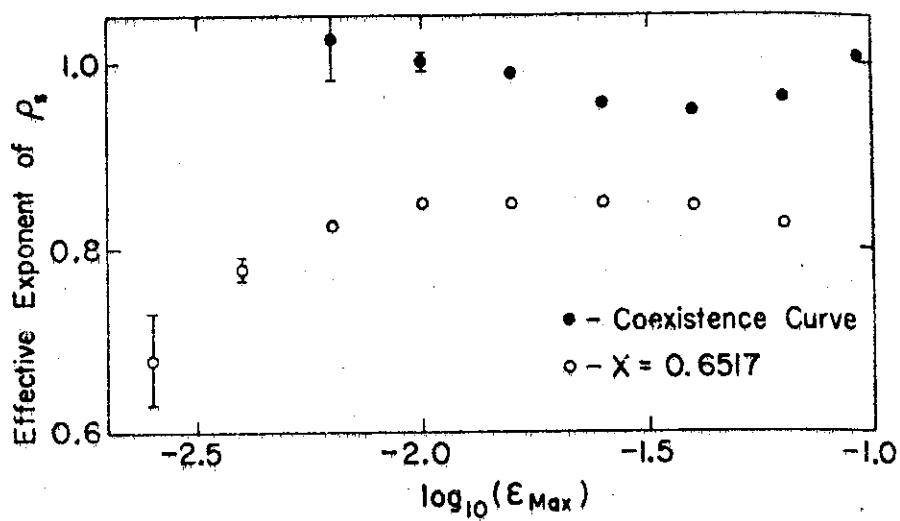


FIG. 2. Effective exponent of ρ_s obtained by fitting to a pure power law all data with $\epsilon \leq \epsilon_{\text{max}}$.

Fig. C - Exposant effectif β_1^3 en fonction de $\epsilon = \frac{T-T_t}{T_t}$ (d'après Ahlers et Greywall

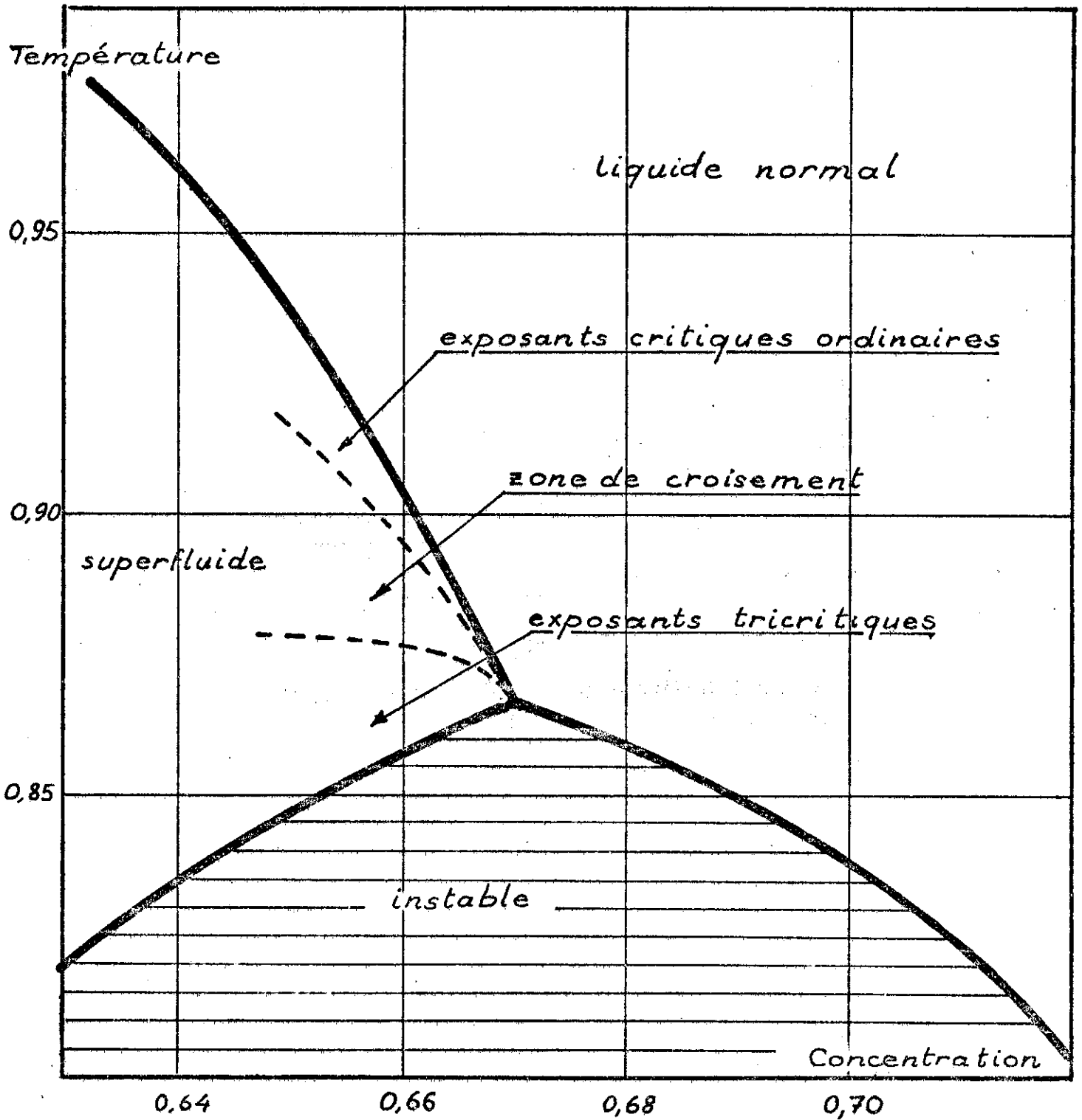


Fig. C - Zone de croisement pour le mélange ^3He ^4He

La courbe du haut (fig. C) est obtenue pour une approche au point tricritique selon AT le long de la courbe de coexistence. Dès que $\frac{T-T_c}{T_c} < 10^{-2}$ la zone tricritique est atteinte.

La 2ème courbe montre que selon AB les exposants commencent par se rapprocher des valeurs tricritiques pour $\frac{T-T_B}{T_B} < 10^{-1,5}$ puis s'en éloigne pour atteindre les valeurs critiques vraies pour $\frac{T-T_B}{T_B} \sim 10^{-2,5} \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Nous devons remarquer que les courbes A ne représentent cependant pas tout à fait l'exposant critique effectif β_1^2 parce que l'exposant calculé s'obtient en ajustant β_1^2 pour toutes les données correspondant à $\epsilon < \epsilon_{\max}$.

Un cas intéressant également est celui de la transition de phase dans Rb Ca F_3 .⁽¹⁷⁾ A 198°K ce composé, de type perovskite, passe d'une structure cubique à une structure tétragonale. Ce changement semble extrêmement voisin d'une transition de second ordre. Dans d'autres composés analogues la transition correspondante est de 1er ordre (Sr Ti O_3) et antiferroélectrique. Il n'est donc pas interdit de penser que cette transition est très voisine d'un point tricritique. Effectivement, on obtient pour l'évolution du paramètre d'ordre

$$\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\beta$$

$$\beta \approx 1/4 \text{ pour } T_c - T < 10 \text{ k}$$

$$\beta \approx 1/3 \text{ pour } k < T_c - T < 40 \text{ k}$$

$$\beta \approx 1/2 \text{ au dessus}$$

La première valeur est caractéristique d'un point tricritique. La deuxième correspond à un point critique ordinaire, et la troisième est caractéristique de l'approximation du champ moléculaire (exposant de Landau). On constate en outre que les zones critiques y sont très étendues.

Un modèle analogue à celui de Blume Emery et Griffiths semble pouvoir être adapté à ce cas. A ce moment les zones de T croisement sont déterminées. C'est là le plus bel exemple de passage des exposants de type Landau aux exposants ordinaires puis tricritiques lorsque l'on se rapproche du point tricritique.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude nous avons montré que le comportement critique d'un système pouvait être déterminé de façon géométrique.

Le caractère de divergence d'une dérivée thermodynamique se déduit de la réponse à deux questions. La première est : dans quelle direction est prise cette dérivée ? et l'autre : Quel est le chemin d'approche au point critique ?

Pour un point critique d'ordre n il y a n types de divergence possibles, associées à n valeurs propres divergentes : divergence forte associée à λ_1 , et faible associée à λ_2 pour un point critique ordinaire ; trois types de divergence pour un point tricritique, etc... La nature de la divergence obtenue dépend de la direction où est prise la dérivée : elle correspond à λ_1 si celle-ci est prise hors de la surface de coexistence, à λ_2 le long de cette dernière. Dans le cas du point tricritique, elle correspond à λ_3 si, dans la surface de coexistence elle est prise le long de la ligne de premier ordre...

Une fois établie la nature de la divergence on obtient sa valeur en déterminant le chemin d'approche au point tricritique. Elle est plus faible pour un chemin hors de la surface de coexistence que le long de celle-ci, et plus faible le long de celle-ci que le long de la ligne de premier ordre pour un point tricritique. Chacun de ces chemins peut servir à définir une famille d'exposants critiques. Illustrons ceci par un exemple :

Nous voulons déterminer le comportement de $C_{pc1\mu_2}$ dans un mélange ternaire, pour une approche au point tricritique où trois phases sont en présence.

La nature de la divergence est obtenue en constatant que la dérivée est prise à une concentration constante, donc, au point tricritique, parallèlement à la surface de coexistence. Elle aura donc la divergence de $\lambda_2 \propto \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right| \frac{1-2a_2}{a_1}$ a_1 dépendant du chemin.

Cette dérivée est étudiée dans une zone à trois phases, c'est-à-dire le long de la ligne de 1er ordre. Le long de cette ligne $\lambda_2 \propto \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right| \frac{1-2a_2}{a_3}$; donc la chaleur spécifique à concentration c_1 constante

diverge en $C_p c_1 \mu_2 \propto \left| \frac{T-T_t}{T_t} \right|^{\frac{1-2a_2}{a_3}}$,

Ce type de raisonnement s'applique aussi bien au point critique ordinaire qu'à un point multicritique quelconque, pourvu que l'hypothèse d'homogénéité soit valable, et concerne les dérivées thermodynamiques.

Pour ce qui est des longueurs de corrélation nous avons montré que, moyennant des hypothèses simples, elles ne dépendaient que du chemin suivi, et non de la grandeur corrélée.

Nous avons confronté les résultats obtenus dans le cas du point tricritique avec ceux de Griffiths, et nous avons montré que ceux-ci étaient recouverts par ceux-là. Nous avons vu en outre que, pour certains types de points tricritiques (surface de coexistence non parallèle à un plan physique) on pouvait s'attendre à des exposants nouveaux. Nous avons examiné la transition entre exposants dont la nature est la même (type λ_1 , par exemple) mais la valeur différente. Nous avons vu que cette transition était régie par un exposant ("exposant de croisement") qui en outre liait entre elles les différentes familles d'exposants obtenues pour des approches différentes au point critique... Ces résultats sont indépendants de l'ordre du point critique, et valables pour un point multicritique quelconque.

Un problème reste ouvert :

C'est celui de la généralisation aux phénomènes de transport du point de vue géométrique. Il est très délicat. En effet, à cause de la forme de $G = U - TS + PV + \mu N + \dots$, il y a symétrie entre $-S$ et les autres grandeurs extensives, et entre T et les autres champs. On peut s'attendre à ce qu'il n'en soit pas de même pour ce qui est des phénomènes de transport où toutes les grandeurs extensives, sauf l'entropie, obéissant à des lois de conservation : la symétrie entre tous les champs est brisée et l'analyse des aspects géométriques du problème est bien plus complexe.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	page	3
1) Définition d'un point critique		3
2) Universalité des phénomènes critiques		4
3) Limites de l'hypothèse d'universalité		7
4) Paramètres régissant les classes d'exposants critiques		8
5) Références		12
CHAPITRE I - THEOREMES GENERAUX		14
1) Définitions :		
champs densités susceptibilités		14
Exemple :		
point critique d'un fluide pur		17
2) Propriétés des vecteurs propres de \mathcal{D}		21
Théorèmes		23
Exemple d'application :		
point critique du mélange N_2-NH_3		28
Conclusion		31
Références		33
Appendice A : fonctions homogènes généralisées		34
Appendice B : diagonalisation d'une forme quadratique		38
CHAPITRE II - LE POINT CRITIQUE ORDINAIRE		44
A) Relations fondamentales		44
B) Propriétés thermodynamiques dans le référentiel propre		47
1) Généralités		47
2) Exposants critiques : définition		48
3) Relations entre exposants		50
4) Exposants des fonctions de corrélation		52
Interprétation		54
5) Approche oblique au point critique :		
'zone de croisement		55
C) Comportement dans le "référentiel physique		62
1) - aucun vecteur propre n'a de relation avec les axes physiques		62

2) - autres cas	65
a) surface de coexistence parallèle à un plan physique	65
b) surface de coexistence parallèle à un axe	65
c) la ligne critique présente un extremum	67
Références	69
Appendice : zone de croisement pour un azéotrope critique	70
CHAPITRE III - LES POINTS TRICRITIQUES	75
A) Généralités	75
1) Définition	75
2) Exemples	75
a) la transition métamagnétique	75
b) mélange ^3He ^4He	77
c) mélanges ternaires	79
d) NH_4Cl et NH_4Br	85
3) Caractéristiques communes des points tricritiques	85
B) Les théories actuelles	86
1) Le groupe de renormalisation	86
2) Les lois d'échelle : la théorie de Griffiths	87
C) Les données expérimentales sur le point tricritique	89
D) Généralisation	90
I - Etude dans le référentiel propre	91
1) Aspects géométriques du problème	91
a) Surfaces de coexistence	91
b) Lignes critiques	95
2) Exposants tricritiques - relations entre exposants	96
3) Les zones de croisement : les deux problèmes de croisement	98
4) Les données expérimentales sur l'étendue des zones critiques	101
II - Etude dans le référentiel physique	103
1) Les surfaces de coexistence et lignes critiques sont obliques	103
a) application des résultats précédents	103
b) redéfinition des exposants tricritiques	106
c) propriétés des exposants obtenus : exposants de croisement	106

2) Les surfaces de coexistences sont tangentes à un "plan physique"	108
a) relations générales	108
b) cas particulier des métamagnétiques réduction aux exposants de Griffiths	110
E) Perspectives d'avenir	112
1) La tension interfaciale	112
2) Coefficients de transport	113
F) Conclusion	114
Références	116
Appendice	118
 CONCLUSION GENERALE	 130