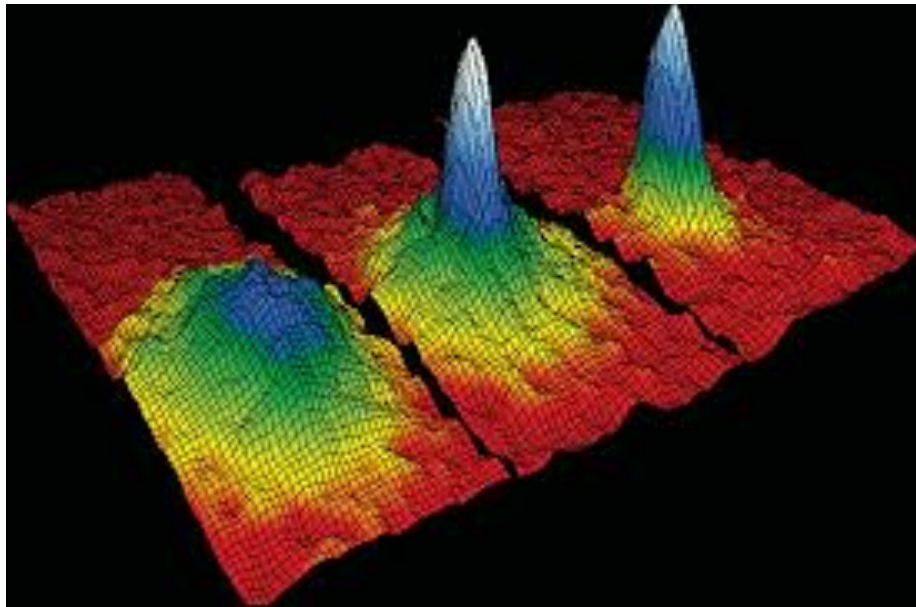


SYMÉTRIES BRISÉES ET ÉTATS COHÉRENTS DE LA MATIÈRE

par

Claude BOURBONNAIS

Ph.D., Professeur Titulaire



UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté des sciences

Département de physique

(mars 2020)

Ce manuel électronique fut utilisé dans le cadre du cours PHY740 (Symétries brisées et états cohérents de la matière) à l'Université de Sherbrooke, depuis 2004. Il fait partie d'une collection de manuels électroniques diffusés par des professeurs du département de physique de l'Université de Sherbrooke. Il a été revisité pour une diffusion sous licence libre en collaboration avec la fabriqueREL en mars 2020. Il est diffusé sous licence *Creative Commons* dans sa version BY-NC, sauf indications contraires.

L'auteur, Claude Bourbonnais, est professeur titulaire à l'Université de Sherbrooke. Son domaine de recherche est la physique des conducteurs moléculaires de basse dimensionnalité. C'est dans un esprit de partage et de collaboration qu'il a décidé de partager cette ressource éducative libre. La liste de ses publications est disponible sur [Google Scholar](#).



Sauf indications contraires, le contenu de ce manuel électronique est disponible en vertu des termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'utilisation commerciale 4.0 International](#).

Vous êtes encouragé à :

Partager – copier, distribuer et communiquer le matériel par tous moyens et sous tous formats.

Adapter – remixer, transformer et créer à partir du matériel.

Selon les conditions suivantes :

Paternité – Vous devez citer le nom de l'auteur original.

Pas d'utilisation commerciale – Vous n'avez pas le droit d'utiliser le matériel à des fins commerciales.

Figures non conformes à la licence CC-BY-NC :

Les figures suivantes sont reproduites avec permission, mais ne sont pas sujettes à la licence CC-BY-NC. Il est de la responsabilité du prochain utilisateur d'effectuer les démarches nécessaires auprès du détenteur des droits pour obtenir les permissions : Fig. 3.7 page 63; Fig. 6.2 page 117; Fig. 6.6 page 122; Fig. 6.9 page 136.

Tous droits réservés pour ces figures.

Illustration de couverture provenant du NIST, tirée du domaine public.

TABLE DES MATIÈRES

1	Magnétisme	5
A	Aspects classiques	5
1	Moment magnétique <i>vs</i> moment cinétique	5
2	Précession de Larmor, moment canonique et interaction Zeeman	8
3	Aspects macroscopiques	10
4	Absence de magnétisme en mécanique classique : théorème de Bohr-van Leeuwen	11
B	Mécanique quantique du magnétisme microscopique	12
1	Magnétisme orbital	12
2	Spin de l'électron : équation de Dirac	14
3	Particule dans un champ magnétique et limite faiblement relativiste	16
4	Atome d'hydrogène et hamiltonien de structure fine	17
C	Magnétisme atomique	20
1	Diamagnétisme	20
2	Règles de Hund	22
3	Atome dans un champ magnétique	28
D	Champ cristallin	30
E	Interaction d'échange	32
2	Ensembles statistiques	37
A	Opérateur densité en mécanique statistique quantique	38
1	Propriétés	39
2	Opérateur densité réduit	40
B	Entropie en mécanique statistique	41
C	Équilibre et principe ergodique	42
1	Équilibre	42
2	Hypothèse ergodique	44
D	Ensembles	44
1	Ensemble microcanonique	45
2	Ensembles canonique, isobare-isotherme et grand-canonique	46
E	Approche variationnelle	50
3	Introduction aux transitions de phase	53
A	Considérations de base	53
1	Transition de phase pour un fluide	54
2	Analogie magnétique	57
B	Comportement critique à l'approche d'une transition continue	58
1	Paramètre d'ordre et corrélations	60
2	Universalité	63
C	Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique	64
1	Exposants critiques en théorie de champ moyen	66

D	Approche microscopique à la théorie de champ moyen	70
1	Corrélations spatiales	74
E	Théorie gaussienne des fluctuations au voisinage du point critique	77
F	Critère de Ginzburg	81
G	Hypothèse d'échelle	83
4	Seconde quantification	87
A	Espace de Hilbert à n particules	87
B	Espace de Fock	89
1	Opérateurs de création et d'annihilation	89
2	Relations de commutation et d'anticommutation	90
3	Opérateurs à une particule	92
4	Opérateurs à deux particules	95
5	Fermions et bosons en une dimension : transformation Wigner-Jordan	96
6	Ondes de spin : transformation Holstein-Primakov	96
5	Bosons	97
A	Systèmes de bosons libres	97
1	Condensation de Bose-Einstein : atomes froids	100
B	Helium superfluide	102
1	Approche phénoménologique à la transition superfluide	105
2	Approche microscopique de Bogoliubov : gaz de bosons quasi parfait	111
6	Supraconductivité	115
A	Phénoménologie des supraconducteurs	115
1	Effet Meissner	118
2	Équation de London pour la longueur de pénétration	121
B	Approche Ginzburg-Landau	123
C	Théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)	126
1	Origine microscopique de l'attraction électron-électron	127
2	Paires de Cooper	130
3	Approche microscopique à la théorie BCS	131
D	Sur la possibilité de modes de Goldstone pour un supraconducteur	140
1	Mécanisme de Anderson-Higgs	140

Chapitre 1

MAGNÉTISME

Nous nous proposons dans ce qui suit d'introduire quelques notions de base liées au magnétisme. Nous commencerons par discuter de l'existence du moment magnétique à travers les approches classique et quantique, ainsi que de l'existence du spin comme source du magnétisme intrinsèque pour une particule de matière comme l'électron. Nous passerons ensuite aux propriétés du magnétisme atomique, moléculaire et discuterons de l'impact d'un environnement de champ cristallin ou encore de l'interaction avec les moments magnétiques voisins dans une structure périodique.

A Aspects classiques

1.A.1 Moment magnétique *vs* moment cinétique

Dans ce qui suit, nous établirons la relation existant entre moments cinétique et magnétique. On débute avec la loi de Biot-Savard (1820), liant l'induction magnétique \mathbf{B} au point P (fig. 5.1), à une densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$ en \mathbf{r}' ¹

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{r}') \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3 r'. \quad (1.1)$$

En utilisant, $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3 = -\nabla(1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ et $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ (absence de monopole magnétique), nous avons

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \nabla \times \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r', \quad (1.2)$$

ce qui, par la relation $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ reliant \mathbf{B} au vecteur potentiel \mathbf{A} , conduit à l'expression

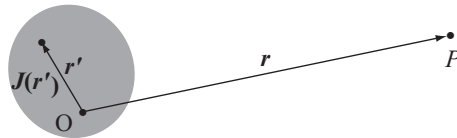


FIGURE 1.1

Densité locale de courant et induction magnétique au point P .

1. Unités CGS.

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \quad (1.3)$$

Dans le cas où P est loin de la distribution localisée de courant, on a le développement

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \simeq \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}|^3} + \dots, \quad (1.4)$$

ce qui correspond au *développement multipolaire magnétique* pour le vecteur potentiel,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \underbrace{\int \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3 r'}_{=0} + \frac{1}{c} \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \cdot \int \mathbf{r}' \mathbf{J}(\mathbf{r}') d^3 r' + \dots, \quad (1.5)$$

où pour une distribution localisée de courant, le premier terme s'annule en accord avec l'absence de monopole magnétique. Maintenant, considérant l'égalité²

$$\int r'_j J_i d^3 r' = - \int r'_i J_j d^3 r', \quad (1.7)$$

nous aurons pour le terme dipolaire magnétique du développement,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\text{dip}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \sum_{i,j} \hat{n}_i r_j \int r'_j J_i d^3 r' \\ &= \frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \sum_{i,j} \hat{n}_i \left(\frac{1}{2} r_j \int r'_j J_i(\mathbf{r}') d^3 r' + \frac{1}{2} r_j \int r'_j J_i(\mathbf{r}') d^3 r' \right) \\ &= -\frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \sum_{i,j} \hat{n}_i \left(\frac{1}{2} r_j \int r'_i J_j(\mathbf{r}') d^3 r' - \frac{1}{2} r_j \int r'_j J_i(\mathbf{r}') d^3 r' \right) \\ &= -\frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \sum_{i,j,k} \hat{n}_i \frac{1}{2} r_j \int \epsilon_{ijk} (\mathbf{r}' \times \mathbf{J})_k d^3 r' \\ &= -\frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \sum_i \hat{n}_i \frac{1}{2} \left[\mathbf{r} \times \int (\mathbf{r}' \times \mathbf{J}) \right]_i d^3 r' \\ &\equiv -\frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \mathbf{r} \times \int \vec{\mathcal{M}}(\mathbf{r}') d^3 r', \end{aligned} \quad (1.8)$$

où non avons défini la densité du moment magnétique

$$\vec{\mathcal{M}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2c} \mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

2. Cette égalité s'obtient à partir d'une intégrale par partie de l'expression suivante pour des fonctions g et f dérivables :

$$\begin{aligned} \int g(\mathbf{r}') \mathbf{J} \cdot \nabla' f d^3 r' &= \sum_i \int (g J_i) \partial_{x'_i} f d^3 r' = - \sum_i \int (J_i \partial_{x'_i} g + \partial_{x'_i} J_i) f d^3 r' \\ &= - \int f \mathbf{J} \cdot \nabla' g d^3 r' \quad (\nabla' \cdot \mathbf{J} = 0 = \partial_i \rho). \end{aligned} \quad (1.6)$$

En posant $f = r'_j$ et $g = r'_i$, on obtient l'égalité.

Son intégration conduit à l'expression du vecteur potentiel dans l'approximation dipolaire magnétique

$$\mathbf{A}_{\text{dip}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3}, \quad (1.10)$$

où

$$\mathbf{m} = \int \vec{\mathcal{M}}(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (1.11)$$

est le *moment magnétique* de la distribution de courant localisée.

Quelques manipulations algébriques à l'aide d'une identité vectorielle³ conduisent à l'expression du champ magnétique dipolaire

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}_{\text{dip}}(\mathbf{r}) = \frac{3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{m}) - \mathbf{m}}{|\mathbf{r}|^3}, \quad (1.12)$$

qui est analogue à l'expression du champ électrique loin d'un dipôle électrique \mathbf{p} .

Si nous avons affaire à une distribution (boucle) de courant confinée dans un plan où $I = J da$, le moment magnétique devient

$$\mathbf{m} = \frac{I}{2c} \int \mathbf{r} \times d\vec{\ell}, \quad (1.13)$$

où le produit $\frac{1}{2} \mathbf{r} \times d\vec{\ell} = d\vec{S}$ peut être assimilé à l'élément d'aire balayé par le courant sur l'élément de distance $d\vec{\ell}$ et qui est perpendiculaire au plan de la boucle de courant ($d\vec{S} = dS \hat{\mathbf{z}}$). On peut alors écrire pour le moment magnétique :

$$\mathbf{m} = \frac{I}{c} \mathbf{S}. \quad (1.14)$$

Si on considère maintenant la densité de courant comme le résultat d'un ensemble de particules ponctuelles de masse M_i et de charge q_i , l'expression de la densité de courant local est donnée par

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.15)$$

On en déduit facilement à partir de (1.9) et (1.11) que le moment magnétique est de la forme

$$\mathbf{m} = \sum_i \gamma_i \vec{\mathcal{L}}_i \quad (1.16)$$

qui est la somme des moments magnétiques individuels de chaque particule i , somme exprimée en fonction du moment cinétique $\vec{\mathcal{L}}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ de la particule i et de son facteur gyromagnétique $\gamma_i = q_i/(2M_i c)$.

Il existe donc un lien direct entre le moment cinétique d'une particule et son moment magnétique. Ce lien peut être vérifié expérimentalement dans le cadre de l'expérience d'*Einstein-De Haas* (1915). Cette expérience consiste à suspendre à un fil de torsion d'un matériau magnétisable, lequel est

3. On utilise

$$\nabla \times \mathbf{a} \times \mathbf{b} = (\mathbf{b} \cdot \nabla) \mathbf{a} - (\mathbf{a} \cdot \nabla) \mathbf{b} + \mathbf{a} \nabla \cdot \mathbf{b} - \mathbf{b} \nabla \cdot \mathbf{a}$$

avec $\mathbf{a} = \mathbf{m}$, $\mathbf{b} = \mathbf{r}/r^3$ et le fait que $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ et \mathbf{m} soit indépendant de $\mathbf{r} \neq 0$ [éq.(1.11)].

glissé à l'intérieur d'un solénoïde (Fig. 1.2). En absence de champ le système, isolé mécaniquement, ne possède pas de moment cinétique total⁴, soit

$$\vec{\mathcal{L}}_t = \sum_i \langle \vec{\mathcal{L}}_i \rangle + \vec{\mathcal{L}}_{\text{cr}} = 0 \quad (1.17)$$

On suppose qu'en absence de champ, les moments cinétiques orbitaux des électrons $\langle \vec{\mathcal{L}}_i \rangle = 0$ et de réseau $\vec{\mathcal{L}}_{\text{cr}} = 0$ sont nuls. Sous l'application d'un champ qui magnétise le système avec une aimantation \mathbf{m} , on observe une rotation mécanique du cylindre correspondant à $\vec{\mathcal{L}}_{\text{cr}} = -\sum_i \langle \vec{\mathcal{L}}_i \rangle$, de manière à assurer $\vec{\mathcal{L}}_t = 0$ par conservation pour notre système isolé, avec $\gamma \sum_i \langle \vec{\mathcal{L}}_i \rangle = \mathbf{m}$. À noter qu'à l'époque, on ne connaissait pas l'existence du spin de l'électron et cet effet était interprété classiquement comme résultant des boucles de courant effectuées par les électrons au niveau atomique [éq. (1.16)]. On constatait alors qu'il manquait un facteur 2 pour que l'expérience et la théorie s'accordent (!), soit la différence entre un moment cinétique entier et demi entier comme le spin de l'électron (voir § 1.B.3).

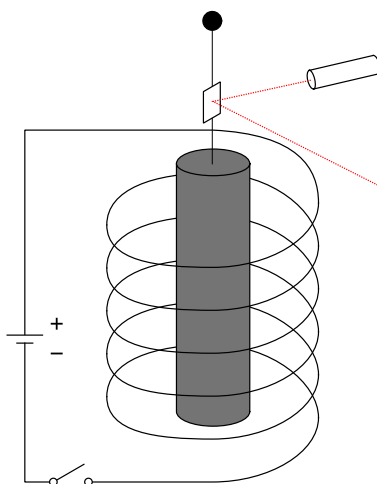


FIGURE 1.2

Expérience d'Einstein-de Haas établissant la correspondance entre moments magnétique et cinétique (source : Wikipedia).

1.A.2 Précession de Larmor, moment canonique et interaction Zeeman

Si on prend un moment magnétique individuel, sous l'action d'un champ magnétique \mathbf{B} , le moment de force⁵ $\mathbf{N} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$ obéit en vertu du théorème du moment cinétique à l'équation du mouvement' $d\mathcal{L}/dt = \mathbf{N}$, ce qui à l'aide de (1.16) revient à écrire l'équation de mouvement pour \mathbf{m} en présence d'un champ,

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \mathbf{m} \times \vec{\omega} \quad (1.18)$$

4. Dans (1.17), on suppose que l'existence de moments cinétiques orbitaux faisant abstraction de la contribution des moments cinétiques intrinsèques (les spins) des électrons et des noyaux.

5. Ce moment de force résulte du couple de force $(\mathbf{r} \times \mathbf{F})_t$ issu de la force de Lorentz (1.19), moyenné sur une période cyclotron.

Cette équation décrit le mouvement gyroscopique du moment magnétique dans un champ magnétique, appelé *précession de Larmor*, où $\vec{\omega} = \gamma \mathbf{B}$ est la *fréquence de Larmor*.

Si on s'intéresse à la dynamique de la charge q , celle-ci est soumise à la *force de Lorentz* qui, avec l'ajout d'un champ électrique \mathbf{E} , est donnée par

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= q(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \\ &= M \frac{d\mathbf{v}}{dt}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Dans une formulation lagrangienne pour une particule en présence de champs électrique et magnétique, cette force découle d'un lagrangien $\mathcal{L}(\dot{\mathbf{r}}, \mathbf{r})$ de la forme

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} M \mathbf{v}^2 - V, \quad (1.20)$$

où le potentiel est donné par

$$V(\mathbf{r}) = q\varphi(\mathbf{r}) - \frac{q}{c} \mathbf{v}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (1.21)$$

Ici $\varphi(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique scalaire ($\mathbf{E} = -\nabla\varphi$). Les équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}} \quad (1.22)$$

conduisent en effet à l'expression de la force de Lorentz en (1.19). On déduit également l'expression du *moment canonique* \mathbf{p} de la particule chargée,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \mathbf{p} = M\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A}. \quad (1.23)$$

Maintenant, par transformée de Legendre $\mathfrak{H} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - \mathcal{L}$, on passe à la fonction d'Hamilton

$$\mathfrak{H} = \frac{(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A})^2}{2M} + q\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

pour une particule dans un champ électromagnétique. La décomposition du premier terme donne

$$\mathfrak{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} - \frac{q}{Mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\varphi(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

ce qui avec le choix de jauge symétrique $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$, conduit à l'expression

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \frac{\mathbf{p}^2}{2M} - \frac{q}{2Mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\varphi(\mathbf{r}), \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2M} \underbrace{-\gamma \vec{\mathcal{L}} \cdot \mathbf{B}}_{\text{Zeeman}} + \underbrace{\frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2}_{\text{diamagnétique}} + q\varphi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Le deuxième terme fait apparaître une énergie d'interaction du moment magnétique avec le champ. C'est le terme *paramagnétique* Zeeman. Le dernier terme est de type *diamagnétique*.

1.A.3 Aspects macroscopiques

Jusqu'à maintenant nous avons considéré un moment magnétique découlant d'une densité de courant \mathbf{J} associée à des charges libres. Dans la matière, il y a d'autres sources de courant au sein même d'atomes, d'ions, ou de molécules qui sont dites 'liées' qui donnent naissance à une source additionnelle de magnétisme. En raison de la complexité des sources de courant liées, nous sommes amenés à considérer la densité d'aimantation macroscopique $\vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r})$ définie au point en \mathbf{r} comme la moyenne,

$$\vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \langle \mathbf{m}_i \rangle, \quad (1.27)$$

où $\langle \mathbf{m}_i \rangle$ est le moment magnétique moyen de type i (moléculaire, ionique, etc.) et $n_i = N_i/V$ est la densité correspondante. En présence des densités de courant libre et 'lié', on peut écrire pour le vecteur potentiel total

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{c} \int \left[\frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{c \vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \right] d^3 r' \\ &= \frac{1}{c} \int \left[\frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + c \vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r}') \times \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] d^3 r' \end{aligned} \quad (1.28)$$

où le premier terme vient de (1.3) et le second vient de l'expression dipolaire (1.10) dans laquelle le moment magnétique a été remplacé par la densité d'aimantation (1.27). La transformation de ce dernier passe par l'utilisation de deux identités⁶ pour obtenir

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int \left[\frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{c \nabla' \times \vec{\mathfrak{M}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] d^3 r' + \oint_S \frac{\vec{\mathfrak{M}} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dS' \quad (1.29)$$

qui fait apparaître un courant de surface $c \vec{\mathfrak{M}} \times \mathbf{n}$ que l'on pourra négliger dans des conditions normales. Il s'ensuit que l'on peut définir une densité de courant 'lié',

$$\mathbf{J}_M = c \nabla \times \vec{\mathfrak{M}}. \quad (1.30)$$

L'induction magnétique totale, $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, prend alors la forme

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} (\mathbf{J} + \mathbf{J}_M) \quad (1.31)$$

En utilisant (1.30), on peut définir l'expression

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad (1.32)$$

où

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \vec{\mathfrak{M}} \quad (1.33)$$

6. La première concerne la partie à intégrer, soit $\nabla' \times (f\mathbf{V}) = \nabla' f \times \mathbf{V} + f(\nabla' \times \mathbf{V})$ pour une fonction $f(= 1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ et un champ de vecteurs $\mathbf{V}(= \vec{\mathfrak{M}})$. La deuxième est la relation entre l'intégrale de surface et de volume (théorème du rotationnel) :

$$-c \int \nabla' \times \frac{\vec{\mathfrak{M}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' = c \oint_S \frac{\vec{\mathfrak{M}} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dS'.$$

est l'intensité du champ magnétique.

Maintenant la densité d'aimantation est proportionnelle au champ magnétique $\vec{\mathfrak{M}} = \chi_m \mathbf{H}$ (réponse linéaire), l'induction magnétique prend alors la forme

$$\mathbf{B} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{H} \equiv \mu\mathbf{H}, \quad (1.34)$$

où μ est appelée *perméabilité magnétique*. Si pour un matériau, $\mu < 1$, $\gtrsim 1$, ou $\gg 1$, il est dans l'ordre *diamagnétique*, *paramagnétique*, ou *ferromagnétique*.

1.A.4 Absence de magnétisme en mécanique classique : théorème de Bohr-van Leeuwen

On cherche maintenant à connaître la densité d'aimantation macroscopique $\vec{\mathfrak{M}}$ et donc la valeur moyenne $\langle \mathbf{m}_i \rangle$. Les moments magnétiques élémentaires à l'intérieur d'un atome, d'une molécule ... sont reliés comme nous l'avons vu au moment cinétique,

$$\mathbf{m}_i = \gamma_i \vec{\mathcal{L}}_i, \quad (1.35)$$

Pour la valeur moyenne d'équilibre, on peut faire appel aux ensembles de la mécanique statistique, ici classique; l'environnement de l'ion, molécule ... permettant de définir une température T . La fonction de partition \mathcal{Z} de l'ensemble canonique classique s'écrit sous forme d'une intégrale des configurations dans l'espace des phases à N_i particules indiscernables chargées contribuant la densité de courant liée de l'ion, molécule,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\mathbf{H}] &= \int \int \left(\prod_{i=1}^{N_i} \frac{1}{N_i!} \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} \right) \exp\left(-\beta \sum_i \mathfrak{H}_i\right) \\ &= \prod_{i=1}^{N_i} \frac{1}{N_i!} \int \int \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} \exp\left(-\frac{\beta}{2M} \left(\mathbf{p}_i - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\right)^2\right) \\ &= \prod_{i=1}^{N_i} \frac{1}{N_i!} \mathcal{Z}_i[\mathbf{H}]. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Pour des particules n'interagissant pas entre elles, \mathcal{Z} est un simple produit des fonctions de partition de chaque particule. À la base, les $\mathcal{Z}_i[\mathbf{H}]$ dépendent de \mathbf{H} à travers le vecteur potentiel \mathbf{A} . Cependant, en mécanique classique, les variables dynamiques (\mathbf{r}, \mathbf{p}) de l'espace des phases appartiennent à un continuum de valeurs et ainsi à des intégrations sur chaque couple de coordonnées $(x_i, p_{x,i})$... qui s'étendent à $\pm\infty$. Il s'ensuit qu'une simple translation des variables $p_{x,i} - (q/c)A_{x,i}, \dots \rightarrow p_{x,i}, \dots$, absorbe toute dépendance en champ et ne change pas la fonction de partition, $\mathcal{Z}_i[\mathbf{H}] \rightarrow \mathcal{Z}_i$, laquelle devient indépendante de \mathbf{H} . Ainsi, toute moyenne thermodynamique construite à partir de \mathcal{Z}_i est de fait indépendante de \mathbf{H} ⁷. Il en est ainsi du moment magnétique moyen, $\langle \mathbf{m}_i \rangle$, de chaque particule donné par

$$\langle \mathbf{m}_i \rangle = \frac{\int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \mathbf{m}_i \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M}\right)}{\int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M}\right)}$$

7. Ce résultat n'a rien d'étonnant puisque la force de Lorentz $\mathbf{F} = \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}$ qui agit sur la particule en présence de \mathbf{H} ne produit pas de travail et ne modifie pas l'énergie entrant dans le poids de Boltzman de la distribution d'équilibre.

$$= 0, \tag{1.37}$$

et s'annulant identiquement puisque $\mathbf{m}_i \sim \mathcal{L}_i$ est linéaire en \mathbf{p}_i .

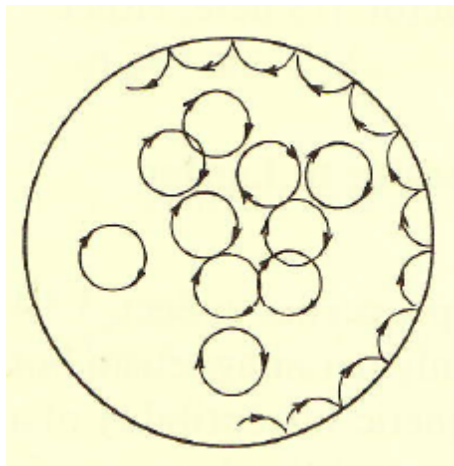


FIGURE 1.3

Interprétation de Bohr pour la disparition du [dia]magnétisme pour le gaz d'électrons en mécanique classique. Le diamagnétisme résultant des boucles fermées de courant (orbites cyclotrons) est entièrement compensé par celui des orbites de bord.

On en conclut qu'il n'y a pas de magnétisme possible en mécanique classique, à savoir $\vec{\mathfrak{M}} \equiv 0$: c'est le *théorème de Bohr- Miss van Leeuwen* (1921). Selon l'interprétation de Bohr, la disparition du [dia]magnétisme⁸ dans un métal classique s'explique par la compensation parfaite entre le diamagnétisme induit par les orbites cyclotrons classiques dans le métal et celles opposées résultant du mouvement parcourant les bords de l'échantillon (fig. 1.3). C'est à L. Landau (1930) que revient la démonstration de l'existence du diamagnétisme dans le cadre quantique pour un métal : il démontra en effet que pour un métal l'énergie de nature orbitale est modifiée en présence d'un champ magnétique contrairement au cas classique et il y a bien une réponse non nulle des électrons du métal au champ. C'est le *diamagnétisme de Landau*, lequel sera abordé au niveau atomique en §1.C.1.

B Mécanique quantique du magnétisme microscopique

1.B.1 Magnétisme orbital

Si on reprend la fonction d'Hamilton de chaque particule chargée dans un champ magnétique, nous avons

$$\mathfrak{H}_i = \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2M}$$

8. Le diamagnétisme est une réponse magnétique qui s'oppose au champ appliqué, alors que le paramagnétisme produit une réponse magnétique positive suite au champ appliqué.

$$= \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} - \frac{q}{2cM} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) - \frac{q}{2cM} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i + \frac{q^2}{2Mc^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 \quad (1.38)$$

qui est fonction uniquement des variables dynamiques de position \mathbf{r}_i et d'impulsion \mathbf{p}_i . Le passage à la mécanique quantique se fait grâce au principe de correspondance où ces variables sont remplacées par des opérateurs (observables), à savoir $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{R}_i$ et $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{P}_i$, lesquels obéissent aux relations de commutation $[R_{i,k}, P_{i,k'}] = i\hbar\delta_{kk'}$. La fonction d'Hamilton $\mathcal{H}_i \rightarrow H_i$ se transforme en *hamiltonien quantique*, H_i , de chaque particule. Dans la jauge symétrique, $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i$ ($\nabla_i \cdot \mathbf{A} = 0$ et $\mathbf{H} = h\mathbf{z}$), H_i devient :

$$\begin{aligned} H_i &= \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} - \gamma \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{H} + \frac{q^2 \hbar^2}{2Mc^2} (X_i^2 + Y_i^2) \\ &= H_{0,i} + H_{Z,i} + H_{D,i}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

lequel fait apparaître un terme *Zeeman paramagnétique*, $H_{Z,i} = -\gamma \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{H}$ fonction de l'opérateur $\mathbf{L}_i = \mathbf{R}_i \times \mathbf{P}_i$ pour le moment cinétique orbital de chaque particule. Le terme quadratique en champ $H_{D,i}$ est appelé terme *diamagnétique*.

En mécanique quantique, les valeurs possibles du moment cinétique sont quantifiées. Ainsi selon la théorie du moment cinétique, les observables \mathbf{L}^2 et L_z commutent entre elles et obéissent aux équations aux valeurs propres

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 |\ell, m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell, m\rangle, \\ L_z |\ell, m\rangle &= m \hbar |\ell, m\rangle. \end{aligned} \quad (1.40)$$

sur une base d'états propres $\{|\ell, m\rangle\}$ communs à \mathbf{L}^2 et L_z . Ici le nombre quantique $\ell = 0, 1, \dots$ de \mathbf{L}^2 prend des valeurs *entières*, alors que celui de sa projection est restreint à l'intervalle $-\ell \leq m \leq \ell$, donnant $2\ell + 1$ valeurs possibles.

Pour un faible champ magnétique, le terme diamagnétique est petit face au terme Zeeman lorsque $\ell > 0$. Une fois négligé la fonction de partition canonique d'un ensemble d'ions paramagnétiques prend la forme d'un produit

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (1.41)$$

où

$$Z_i = \text{Tr}_{\{|k, \ell, m\rangle\}} e^{-\beta(H_{0,i} + H_{Z,i})} \quad (1.42)$$

où dans une base 'standard' $\{|k, \ell, m\rangle\}$ pour chaque ion ou molécule, nous supposons une équation aux valeurs propres de la forme $H_{0,i}|k, \ell, m\rangle = E_{k,\ell}^0 |k, \ell, m\rangle$, avec un spectre discret d'états liés $E_{k,\ell}^0$ en champ nul. Il s'ensuit que pour un ion ou une molécule dans un état k, ℓ donné avec $\ell \neq 0$, la fonction de partition se réduit essentiellement à

$$\begin{aligned} Z_i[h] &= \text{Tr}_{\{|k, \ell, m\rangle\}} e^{-\beta(H_{0,i} - \gamma L_z h)} \\ &= e^{-\beta E_{k,\ell}^0} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} e^{\beta \mu_B m h} \end{aligned} \quad (1.43)$$

qui est cette fois dépendante du champ h . Il en sera de même de l'énergie libre $F[h] = -N k_B T \ln Z_i[h]$ et de toutes les quantités thermodynamiques issues des dérivées de $F[h]$, en particulier l'aimantation moyenne $\langle m \rangle = -\partial F[h] / \partial h$. Ainsi, le caractère quantique du moment cinétique est essentiel à l'existence du paramagnétisme, ici de nature orbitale.

1.B.2 Spin de l'électron : équation de Dirac

Dans l'expérience de Stern-Gerlach (1922), la mesure du moment magnétique de l'électron diffère de celle attendue dans une image classique, laquelle le prévoit appartenant à un continuum de valeurs. Sa projection selon un axe donné est en fait quantifiée, comportant deux projections possibles égales $\pm \frac{1}{2} g \mu_B \hbar$, où $g \simeq 2$. Cependant, un nombre pair de projections est incompatible avec un moment magnétique de la forme, $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{L}$, proportionnel à l'opérateur moment cinétique orbital \mathbf{L} considéré ci-dessus. Selon la mécanique quantique, une projection donnée d'un opérateur tel que L_z par exemple, n'admet invariablement qu'un nombre impair, $2\ell + 1$, de projections (valeurs propres), avec $\ell = 1, 2, \dots$ comme nombre quantique *entier* associé à \mathbf{L}^2 . Il s'ensuit que si on admet que le moment magnétique de l'électron correspond lui aussi à un moment cinétique, sa quantification doit être demi-entière. Un tel moment cinétique est appelé *intrinsèque* sans équivalent classique, par opposition à un moment cinétique *extrinsèque* (orbital) résultant des seuls degrés de liberté orbitaux et qui comme on l'a vu précédemment ont un équivalent classique.

Un moment cinétique demi-entier apparaît naturellement dans le cadre d'une théorie quantique relativiste de l'électron dans laquelle l'invariance de Lorentz et de rotation sont respectées. Cette théorie repose sur l'*équation de Dirac*⁹. Nous nous proposons dans cette sous-section d'introduire cette équation dans un cadre heuristique.

Considérons dans un premier temps le cas d'une particule libre. Selon la relativité restreinte en mécanique classique, l'énergie E de la particule de masse m est reliée à sa quantité de mouvement \mathbf{p} et son énergie de masse au repos mc^2 par la relation familière,

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (1.44)$$

Par le principe de correspondance, qui associe à chaque variable dynamique classique un opérateur en mécanique quantique, on pourrait naïvement associer E^2 au carré, H^2 , de l'hamiltonien $H \equiv i\hbar \partial_t$. Ainsi, une généralisation relativiste de l'équation de Schrödinger $i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$ pourrait prendre la forme

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \partial_t^2 |\psi(t)\rangle &= H^2 |\psi(t)\rangle \\ &= (P^2 c^2 + m^2 c^4) |\psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (1.45)$$

En représentation position, cette équation prend la forme

$$\hbar^2 \partial_t^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{\hbar^2 c^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) - m^2 c^4 \psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.46)$$

Bien qu'invariante de Lorentz (le temps et l'espace sont traités sur le même pied), n'est pas satisfaisante pour l'électron puisque le spin $\frac{1}{2}$ n'en émerge pas. Elle est néanmoins adéquate pour d'autres particules (pions, ...) de spin zéro. Elle est connue sous le nom d'*équation de Klein-Gordon*.

Revenons à l'équation de Schrödinger $i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$. Si on approche plutôt sa généralisation relativiste avec une forme de H *linéaire* en \mathbf{P} ($\equiv -i\hbar \nabla$), mais satisfaisant la contrainte relativiste pour $H^2 = P^2 c^2 + m^2 c^4$, on peut utiliser l'ansatz suivant pour l'opérateur hamiltonien,

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \beta m c^2, \quad (1.47)$$

9. P. M. Dirac, 1928.

qui est bien linéaire en quantité de mouvement. Cependant, selon cette hypothèse l'égalité

$$\begin{aligned} H^2 &= (c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{P} + \beta m c^2)^2 \\ &= P^2 c^2 + m^2 c^4, \end{aligned} \quad (1.48)$$

qui doit être satisfaite, implique que les quantités sans dimension $\vec{\alpha}$ et β ne peuvent être de simples constantes, mais doivent anticommutter entre elles, à savoir

$$\begin{aligned} \{\alpha_i, \alpha_j\} &= \delta_{ij}, \\ \{\alpha_i, \beta\} &= 0. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Les relations liant les α_i rappellent celles des matrices de Pauli σ_i . Toutefois, l'anticommution avec β ne peut réduire cette dernière matrice à l'identité qui doit commuter avec les matrices de Pauli. On sort de cette impasse en élargissant l'espace des matrices à 4×4 plutôt que 2×2 . Un choix convenable de ces matrices, appelées *matrices de Dirac*, est le suivant :

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix}, \quad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.50)$$

où \mathbb{I} est l'identité des matrices 2×2 .

L'équation de Dirac pour une particule libre en représentation position prend alors la forme

$$i \hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = (c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.51)$$

Les solutions stationnaires suite à la séparation des variables d'espace et de de temps s'écrivent $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{r})$, où la constante de séparation E est l'énergie de l'état stationnaire¹⁰. L'équation de Dirac indépendante du temps pour la particule libre devient donc

$$(c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (1.52)$$

qui est linéaire et invariante sous les transformations de Lorentz et de rotation. Compte tenu de la présence de formes matricielles $\vec{\alpha}$ et β en (1.50), il est clair que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ n'est plus un scalaire comme dans le cas non relativiste, mais revêt plutôt une forme matricielle. La fonction d'onde prendra la forme d'un double spineur :

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.53)$$

où $\chi(\mathbf{r})$ et $\Phi(\mathbf{r})$ sont des spineurs (vecteurs colonnes à deux entrées).

10. Dans ce qui suit, on considère que les solutions d'énergie E positives. Les solutions négatives possibles commençant à $E \leq -2mc^2$ associées aux antiélectrons (positrons) sont considérées comme 'gelées' dans la *mer de Dirac* remplie d'électrons.

1.B.3 Particule dans un champ magnétique et limite faiblement relativiste

Si nous appliquons un champ magnétique à la particule libre supposée chargée, le remplacement $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A} \equiv \vec{\pi}$ permet d'écrire l'équation de Dirac (1.52) sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} \\ -c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = 0. \quad (1.54)$$

Par simple substitution, la relation entre les deux spineurs est donnée par

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{E_s + 2mc^2} \chi(\mathbf{r}), \quad (1.55)$$

où nous avons défini

$$E_s \equiv E - mc^2, \quad (1.56)$$

pour laquelle l'énergie de masse mc^2 de la particule a été soustraite (en mécanique classique par exemple, $E_s \simeq \frac{1}{2}mv^2 + O(v^2/c^2)$ débute par l'énergie cinétique non relativiste dans la limite $v^2/c^2 \ll 1$). Dans cette limite faiblement relativiste, $v^2/c^2 \ll 1$ et nous aurons pour (1.55),

$$\Phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc^2} \chi(\mathbf{r}), \quad (v^2/c^2 \ll 1). \quad (1.57)$$

À l'aide de (1.54), nous pouvons écrire dans cette limite une équation 'à la Schrödinger' pour χ :

$$E_s \chi = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} \chi. \quad (1.58)$$

En absence de champ, $\mathbf{A} = 0$, soit $\vec{\pi} = \mathbf{p}$, et à partir de l'identité pour deux opérateurs \mathbf{O}_1 et \mathbf{O}_2 :

$$(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{O}_1)(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{O}_2) = \mathbf{O}_1 \cdot \mathbf{O}_2 + i(\mathbf{O}_1 \times \mathbf{O}_2) \cdot \vec{\sigma}, \quad (1.59)$$

nous aurons $(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = \mathbf{p}^2$, ce qui redonne l'équation de Schrödinger $E_s \chi = (p^2/2m)\chi$ pour la particule libre. On peut cependant montrer qu'en présence de champ, l'équation (1.58) peut être ramenée à

$$E_s \chi = \frac{[\mathbf{P} - (e/c)\mathbf{A}]^2}{2m} \chi - g\gamma \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \chi, \quad (1.60)$$

appelée équation de Schrödinger pour l'hamiltonien de Pauli¹¹, où $g = 2$ et $\mathbf{S} \equiv \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ et $\gamma = e/(2mc)$. On peut décomposer dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), le premier terme de (1.60), correspondant à la partie purement orbitale et obtenir

$$E_s \chi = \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} - g \frac{e}{2mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} \right] \chi. \quad (1.61)$$

On constate que la limite non relativiste de l'équation de Dirac conduit en plus du terme de Zeeman normal (orbital) $\sim \mathbf{L} \cdot \mathbf{H}$ introduit à la section précédente, au terme supplémentaire en $\sim \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}$. C'est

11. W. Pauli a proposé cette forme dans un cadre non relativiste en 1925. L'hamiltonien de Pauli permettait de solutionner le problème de l'effet Zeeman anormal.

le terme *Zeeman anormal*, faisant intervenir un moment magnétique $\gamma\mathbf{S}$, où $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ est l'opérateur de *spin* de l'électron. Compte tenu du doublet de valeurs propres pour les matrices de Pauli, le nombre quantique du moment cinétique de spin est bien demi-entier. Il est assez remarquable que la valeur $g = 2$ découlant de l'équation de Dirac, corresponde dans une excellente approximation à la valeur requise pour expliquer quantitativement la quantification observée pour le moment magnétique de l'électron dans les expériences de Stern-Gerlach et D'Einstein-De Haas.

Dans le cadre d'une théorie relativiste plus élaborée qu'est *l'électrodynamique quantique*, la valeur du facteur g pour l'électron est prédite avec une précision spectaculaire¹² :

$$g = 2(1 + a), \quad a = 0.001159652201 \quad (1.62)$$

et son accord avec l'expérience est non moins impressionnant ($a_{\text{exp}} = 0.001159652188$).

1.B.4 Atome d'hydrogène et hamiltonien de structure fine

L'ajout à l'équation de Dirac (1.52) d'un potentiel coulombien attractif de la forme $V(r) = -e^2/r$ agissant sur l'électron ne pose pas de difficulté. L'équation de Dirac correspondante est dans ce cas celle de l'atome d'hydrogène :

$$(c\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r)) \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

d'où l'on tire

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{E_s - V + 2mc^2} \chi(\mathbf{r}), \quad (1.64)$$

Cette équation permet de ramener l'équation de Dirac à une équation pour χ de la forme :

$$\begin{aligned} E_s \chi &= \left(c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{1}{E_s - V + 2mc^2} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right) \chi, \\ &= \left(c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{1}{2mc^2[1 + (E_s - V)/2mc^2]} c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right) \chi. \end{aligned} \quad (1.65)$$

Par le théorème du viriel, $\langle V \rangle \sim E_s$, ce qui suggère pour la seconde ligne un développement aux faibles vitesses ($v^2/c^2 \ll 1$). Au premier ordre de correction relativiste, nous aurons

$$E_s \chi = \underbrace{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V \right)}_{H_0} \chi + \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{(V - E_s)}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi + \dots$$

12. L'expression théorique (1.62) pour a est le résultat du couplage de l'électron avec les fluctuations du champ électromagnétique dont les corrections (renormalisation) s'obtiennent par l'intermédiaire d'un développement perturbatif dit diagrammatique :

$$a = 0.5 \frac{\alpha}{\pi} - 0.328478965 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.181241456 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 - 1.4 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^4 + \dots$$

où le paramètre de développement est la constante de structure fine $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$. À noter que le calcul du terme en α^3 a nécessité plus de vingt ans de travail, alors que le terme quartique en α^4 a monopolisé des années de temps de superordinateurs ...

$$\rightarrow H_{\text{eff}}\chi \quad (1.66)$$

où H_0 correspond à l'hamiltonien de Schrödinger non relativiste de l'atome d'hydrogène.

Avec l'ajout des premières corrections, on recherche maintenant une équation 'à la Schrödinger' du type $E_s\chi = H_{\text{eff}}\chi$, où H_{eff} est un hamiltonien effectif à déterminer. Pour ce faire, analysons les premières corrections relativistes. À l'ordre dominant nous pouvons écrire

$$\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{(V - E_s)}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \simeq -\frac{\mathbf{p}^2}{4m^2c^2} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot [\mathbf{p}, V]. \quad (1.67)$$

À l'aide de l'identité (1.59), l'hamiltonien effectif peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot [\mathbf{p}, V] \\ &= H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - i \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times [\mathbf{p}, V]}{4m^2c^2} - \frac{\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}, V]}{4m^2c^2} \\ &\equiv H_0 + W_{\text{mv}} + W_{\text{so}} + W_{\text{D}} \end{aligned} \quad (1.68)$$

où, dans l'ordre successif, $W_{\text{mv}} \sim \mathbf{p}^4$, est une correction purement cinétique, W_{so} , une correction de type spin-orbite, alors que W_{D} est appelé le terme de Darwin. Quelques transformations peuvent être appliquées à H_{eff} afin de parvenir à une forme définitive plus transparente.

Considérons en premier lieu le terme spin orbite W_{so} . Si $[\mathbf{p}, V] = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}V = -i\hbar e^2\mathbf{r}/r^3$, nous pouvons écrire en utilisant la définition de \mathbf{S}

$$\begin{aligned} W_{\text{SO}} &= \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \end{aligned} \quad (1.69)$$

Pour le terme de Darwin, on vérifie de prime abord que sous sa forme actuelle,

$$\begin{aligned} W_{\text{D}} &= -\frac{\mathbf{p}}{4m^2c^2} \cdot [\mathbf{p}, V] \\ &\neq W_{\text{D}}^\dagger = -\frac{[V, \mathbf{p}]}{4m^2c^2} \cdot \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (1.70)$$

W_{D} n'est pas hermitique et pose donc problème pour la conservation de la probabilité au cours du temps. Il manque un terme du type $\sim [\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}, V]$ afin d'assurer l'hermiticité. Il s'avère en fait que dans notre recherche d'une équation du type $E_s\chi = H_{\text{eff}}\chi$, la fonction d'onde χ est liée à la condition de normalisation qui de façon générale s'écrit

$$\int \psi^* \psi d^3r = \int (|\Phi|^2 + |\chi|^2) d^3r = 1, \quad (1.71)$$

et ce, à tous les ordres en v^2/c^2 . Or, à l'ordre dominant il y a une contribution de la composante rapide Φ qui est reliée à χ via (1.57), ce qui donne une relation de normalisation de la forme

$$1 = \int \left(\chi^* \chi + \chi^* \frac{\mathbf{p}^2}{4m^2c^2} \chi \right) d^3r. \quad (1.72)$$

Au même ordre, cette équation peut être sous une forme symétrique

$$1 \simeq \int \left[\left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi \right]^\dagger \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi d^3 r, \quad (1.73)$$

ce qui permet de définir une fonction d'onde 'à la Schrödinger'

$$\chi_s = \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi,$$

satisfaisant (1.71) et qui conserve la probabilité. Cette modification, une fois insérée dans $E_s \chi = H_{\text{eff}} \chi$, conduit à nouvelle équation pour χ_s . Ainsi à l'ordre dominant, nous aurons

$$\begin{aligned} E_s \chi_s &\simeq \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) H_{\text{eff}} \left(1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2 c^2} \right) \chi_s \\ &\simeq H_{\text{eff}} \chi_s + [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, H_{\text{eff}}] \chi_s \\ &= H_{\text{eff}} \chi_s + [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, V] \chi_s. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Cette dernière équation met en évidence un terme supplémentaire qui s'ajoute à H_{eff} et donc à W_D ,

$$\begin{aligned} W_D &= [\mathbf{p}^2 / 8m^2 c^2, V] - \mathbf{p} \cdot [\mathbf{p} / 4m^2 c^2, V] \\ &= -\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p} / 8m^2 c^2, V] + [\mathbf{p} / 8m^2 c^2, V] \cdot \mathbf{p} \\ &= -\frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V \\ &= \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) = W_D^\dagger, \end{aligned} \quad (1.75)$$

qui devient hermitique.

En définitive, l'équation (1.74) pour χ_s devient

$$H_{\text{sf}} \chi_s = E_s \chi_s, \quad (1.76)$$

où

$$\begin{aligned} H_{\text{sf}} &= H_0 + H_{\text{mv}} + H_{\text{SO}} + H_D \\ H_{\text{sf}} &= H_0 - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.77)$$

H_{sf} est appelé *hamiltonien de structure fine* de l'atome d'hydrogène. Le terme de Darwin proportionnel à une fonction delta ne sera donc effectif que pour les états du spectre ayant une densité de probabilité non nulle au noyau centré à l'origine. Seulement les états stationnaires (orbitales) de type s ont cette propriété. Quant au terme spin-orbite faisant intervenir explicitement le spin, c'est lui qui est responsable de la structure fine (dédoublment de raies spectrales) du spectre et est une conséquence directe de l'existence du spin de l'électron.

En présence d'un champ magnétique, l'hamiltonien total devient à partir de (1.61) et (1.77) :

$$H = H_0 - \gamma(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8m c^2} (\mathbf{H} \times \mathbf{R})^2, \quad (1.78)$$

où $\lambda(r) = e^2/(2m^2c^2r^3)$ et en utilisant la jauge symétrique $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H} \times \mathbf{R}$.

En absence de champ, le terme spin-orbite est responsable du dédoublement de raies spectrales donnant lieu à la structure fine. Le terme Zeeman anormal est aussi responsable du dédoublement des niveaux d'énergie en présence de \mathbf{H} . De plus, le spin permet de donner une explication quantitative des expériences de Einstein-de Haas qui démontrent que le magnétisme du fer par exemple est une conséquence directe du magnétisme intrinsèque des électrons et donc du spin. Ce dernier correspond à un moment cinétique dont le nombre quantique s'ajoute à ceux de nature orbitale.

C Magnétisme atomique

Pour un atome, ion ou molécule avec z électrons, l'hamiltonien (1.78) peut s'écrire sous la forme (excluant le terme de Darwin) :

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^z \left[-\gamma(\mathbf{L}_i + g\mathbf{S}_i) \cdot \mathbf{H} + \lambda(r_i)\mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i + \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i)^2 \right] \quad (1.79)$$

où H_0 comprend l'ensemble des parties cinétique et coulombienne de l'hamiltonien. Avant d'analyser plus à fond l'influence des termes paramagnétique et spin-orbite, nous allons considérer l'influence du dernier terme de H qui est de nature diamagnétique.

1.C.1 Diamagnétisme

Pour des ions, atomes ou molécules avec des couches électroniques périphériques *remplies*, les moments cinétique orbital total $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ et de spin total $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ dans le fondamental $|0\rangle$ sont en moyennes nuls : toutes les projections de $L_{z,i}$ ($S_{z,i}$) (positives et négatives) sont occupées. Ainsi, les corrections à H_0 résultent uniquement du terme diamagnétique,

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^z \frac{e^2}{8mc^2}(\mathbf{H} \times \mathbf{R}_i)^2. \quad (1.80)$$

Ce cas limite, qui exclut les autres contributions au magnétisme, se rencontre néanmoins dans plusieurs situations¹³, comme par exemple les gaz rares, les composés dits ioniques, comme le NaCl, NaF, NaBr etc. En phase solide pour le NaCl par exemple, on observe un transfert de charge de l'atome alcalin ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$) vers l'halogène ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$). Ce transfert fait en sorte que les ions Na^+ et Cl^- , bien que chargés, ont des couches électroniques périphériques remplies correspondant respectivement aux structures électroniques des gaz rares Ne et de l'Ar. Comme autre exemple, mentionnons celui de plusieurs molécules organiques qui peuvent être aussi caractérisées par des *orbitales moléculaires* périphériques, les 'HOMO' (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) remplies et donc inertes d'un point de vue paramagnétique.

13. Le diamagnétisme est en fait invariablement présent au sein de l'atome, molécule, solide ..., mais sa contribution est en général de faible amplitude face par exemple au paramagnétisme qui, lorsque présent, domine largement.

Pour des amplitudes de champ magnétique typiques, le terme diamagnétique agit comme une faible perturbation face à H_0 . Ainsi pour un fondamental $|0\rangle$ non dégénéré d'un ion ou d'une molécule, l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé $H_0|0\rangle = E_f^0|0\rangle$ est reliée à l'énergie du fondamental E_f^0 . Pour un champ magnétique $\mathbf{H} = h\mathbf{z}$ selon z , la correction au premier ordre à l'énergie du fondamental est donnée par la théorie des perturbations¹⁴ :

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 h^2}{8m c^2} \sum_{i=1}^z \langle 0 | X_i^2 + Y_i^2 | 0 \rangle. \quad (1.81)$$

Comme la couche remplie possède une symétrie sphérique, $\langle 0 | \sum_i X_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_i Y_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \sum_i R_i^2 | 0 \rangle$, on peut écrire

$$\Delta E_0 \simeq \frac{e^2 h^2}{12m c^2} \sum_{i=1}^{z_{eff}} \langle 0 | R_i^2 | 0 \rangle, \quad (1.82)$$

qui est quadratique en champ externe h . Dans cette expression, nous avons remplacé z par z_{eff} pour le nombre d'électrons de la dernière couche, lesquels sont les plus éloignés et donnent la contribution dominante. À partir de cette correction en énergie, on tire le moment magnétique induit par le champ qui est défini par

$$\begin{aligned} m_d &\equiv - \frac{\delta \Delta E_0}{\delta h} \\ &= \chi_d h \end{aligned} \quad (1.83)$$

qui est linéaire en champ avec un coefficient χ_d , appelé *susceptibilité diamagnétique de Larmor*¹⁵ :

$$\chi_d = - \frac{e^2}{6m c^2} \sum_{i=1}^{z_{eff}} \langle 0 | R_i^2 | 0 \rangle. \quad (1.84)$$

La susceptibilité diamagnétique est *négative* et exprime une réponse du système qui s'oppose au champ appliqué. C'est la conséquence de la *loi de Lenz* : la distribution de courant microscopique des électrons s'oppose par induction à la variation de flux provoquée suite à l'application d'un champ externe¹⁶. La comparaison entre la prédiction théorique (1.84) et l'expérience pour χ_d vs $z_{eff} \langle r^2 \rangle$ pour un grand nombre d'ions tels Li^+ , Mg^{+2} , Na^+ , Ca^{+2} , ..., s'avère très satisfaisante.

Une application intéressante de la relation (1.84) concerne les matériaux moléculaires organiques. À la figure 1.4, nous présentons la dépendance en température de la susceptibilité magnétique totale mesurée pour quelques composés typiques. Les matériaux considérés ne présentent *pas* une

14. Dans le cadre de la théorie non dégénérée des perturbations de Raleigh-Schrödinger, les corrections à l'énergie E_n du niveau $|n\rangle$ de H_0 , à l'ordre quadratique en perturbation W , sont données par :

$$E_n = E_n^0 + \langle n | W | n \rangle + \sum_{i=1}^{g_{n'}} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | W | n' \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} + \dots$$

où $g_{n'}$ est la dégénérescence du niveau (virtuel) n' .

15. Dans le cas d'un gaz d'électrons, la contribution diamagnétique est appelée *diamagnétisme de Landau*.

16. Il faut cependant préciser que l'effet diamagnétique est de nature quantique puisque classiquement la loi de Lenz n'induirait pas de magnétisme selon le *théorème de Bohr- Miss van Leeuwen* discuté ci-dessus.

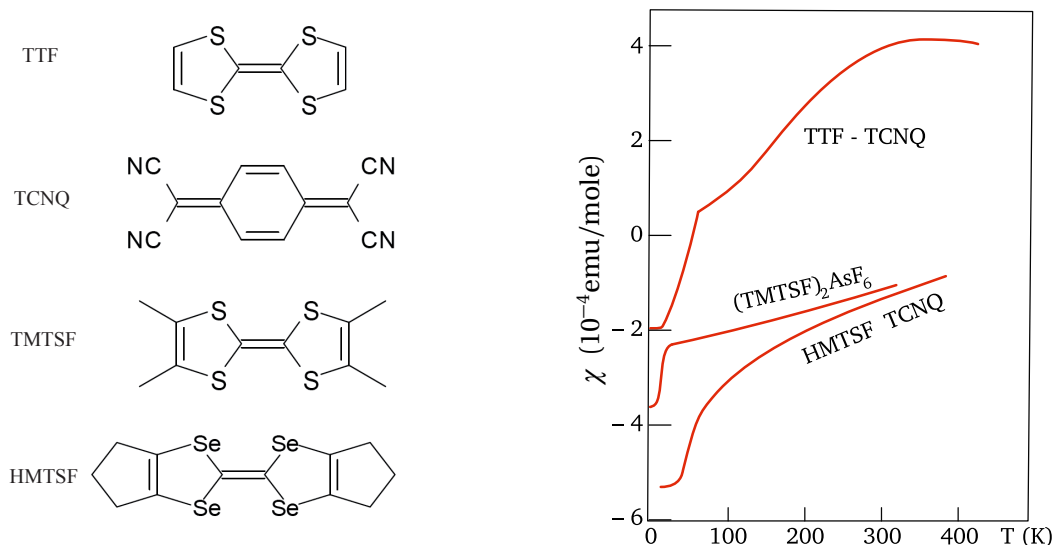


FIGURE 1.4

Variation de la susceptibilité magnétique totale en fonction de la température pour différents matériaux moléculaires organiques. On notera une composante négative diamagnétique à la susceptibilité à $T \rightarrow 0$ qui augmente en amplitude avec la taille des molécules planaires. D'après D. Jérôme and H.J. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).

orbitale périphérique ('HOMO' ou 'LUMO'¹⁷) complètement remplie, donnant ainsi une contribution paramagnétique positive importante due aux porteurs de charge qui s'ajoute à la partie diamagnétique. Cependant, les trois composés présentent tous une transition de phase (magnétique ou structurale selon le cas) qui 'gèle' progressivement les degrés de liberté de spin des électrons et donc le paramagnétisme¹⁸. Il s'ensuit que dans la limite des basses températures, seule la composante diamagnétique subsiste (fig. 1.4); celle-ci est indépendante de la température. On note également que plus la surface de la molécule est grande, plus l'amplitude de cette contribution est élevée, en accord avec la dépendance en $\langle R_i^2 \rangle$ de (1.84)¹⁹.

1.C.2 Règles de Hund

La connaissance du moment magnétique net d'un atome ou d'un ion est directement liée à la nature spectroscopique de son état fondamental. Considérons un ion ou un atome avec une couche externe partiellement remplie et de moment orbital ℓ . En comptant les $2\ell + 1$ projections possibles selon z et les deux orientations de spin, on doit avoir $2(2\ell + 1)$ états accessibles pour un nombre $n < 2(2\ell + 1)$ d'électrons. La répartition des n électrons dans les divers états accessibles laisse place à une dégénérescence élevée si les électrons n'interagissent pas entre eux. En présence d'interac-

17. Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

18. Dans le cas d'une transition antiferromagnétique, le champ doit être orienté dans une direction privilégiée, dite d'aimantation facile pour que le paramagnétisme disparaisse dans la susceptibilité χ .

19. Cet accord se veut qualitatif puisqu'à strictement parlé, le calcul de la susceptibilité diamagnétique suivant (1.84) fait apparaître une certaine ambiguïté quant au choix de l'origine des coordonnées dans l'évaluation de $\sum_i \langle r_i^2 \rangle$. Pour pallier ce problème, il faut inclure une contribution supplémentaire (paramagnétique induit) à la susceptibilité appelé terme de *Van Vleck*.

tion coulombienne entre électrons [contenue dans H_0 en (1.79)] et l'interaction spin-orbite, cette dégénérescence est réduite de manière appréciable. C'est ce que nous allons examiner dans ce qui suit.

Considérons le cas d'un très faible couplage spin-orbite²⁰, on peut dans une excellente approximation considérer que $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ et $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ commutent avec H et que les nombres quantiques L, M_z^L, S et M_z^S associés respectivement à $\mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2$ et S_z , sont de bons nombres quantiques. Il en sera évidemment de même pour le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, pour lequel J et M_z^J associés à \mathbf{J}^2 et J_z , sont obligatoirement des bons nombres quantiques. Ainsi, si les couches internes pleines sont caractérisées par $L = 0$ et $S = 0$, l'ensemble $\{L, M_z^L, S, M_z^S, J, M_z^J\}$ pour la *couche externe non remplie* suffit à décrire la configuration électronique de l'ion ou de l'atome dans son entier. C'est la configuration de couplage appelée *Russel-Saunders* ou $L - S$.

Historiquement, au début de la mécanique quantique, il était difficile de faire des calculs élaborés de chimie quantique où l'on pouvait solutionner numériquement l'équation de Schrödinger d'atomes à plusieurs électrons et déterminer leur état fondamental ainsi que leur moment magnétique. À l'époque (1927), Freidrich Hund proposa à partir de diverses considérations empiriques trois règles servant à déterminer l'ensemble des nombres quantiques pour le fondamental d'un atome à plusieurs électrons, ce sont les *règles de Hund*. Ces règles s'accordent avec le principe de Pauli et la composition du moment cinétique; elles doivent être respectées dans un ordre hiérarchique.

Règle 1 : *La valeur du nombre quantique S (valeur propre du carré \mathbf{S}^2 de l'opérateur $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$ de spin total de l'atome) est maximum.* L'origine de cette règle vient de la minimisation de l'énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons et le *principe de Pauli* qui interdit à deux particules identiques d'avoir les mêmes nombres quantiques dans l'orbitale partiellement remplie. Ainsi, deux électrons de position \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et de projections spins m_{s1} et m_{s2} auront avantage à avoir leurs spin parallèles avec $m_{s1} = m_{s2}$ pour empêcher l'égalité $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ de se produire (Pauli). Les particules étant gardées plus éloignées ('force d'échange'), l'énergie de répulsion sera diminuée.

Règle 2 : En accord avec la première règle, le moment orbital total L doit être lui aussi maximum. On peut comprendre cette deuxième règle par le fait que les électrons avec des projections m_i de $L_{z,i}$ de même signe tournent dans la même direction, ce qui réduit la possibilité d'impact et par conséquent l'interaction coulombienne inter-électrons.

Règle 3 : La dégénérescence résultant des deux premières règles, lesquelles fixent L et S est donnée par $(2L+1)(2S+1)$. En présence d'un terme spin-orbite de la forme²¹ $\bar{\lambda}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ qui couple L avec S , cette dégénérescence est en partie levée. En accord avec les règles de composition du moment cinétique (voir encadré), la valeur du nombre quantique J pour le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, vont de $J = L + S$ à $|L - S|$, et la contribution spin-orbite dans chacun des multiplets considérés est fonction de J , ainsi que de L et S . En outre, la constante d'interaction $\bar{\lambda}$ ci-dessus change de signe lorsque le niveau considéré passe de moins que demi-rempli ($n \leq (2\ell + 1)$) où $\bar{\lambda} > 0$, à plus que demi-rempli

20. Ce qui est le cas d'atomes pas trop lourds puisque l'amplitude de λ croit comme z^4 .

21. Cette expression provient d'une restriction du terme spin-orbite $\sum_i \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$ dans le sous-espace pour L et S donnés. Par le théorème de Wigner-Eckart (voir encadré) $P_{\mathcal{E}} \mathbf{L}_i P_{\mathcal{E}} \propto \mathbf{L}$ et $P_{\mathcal{E}} \mathbf{S}_i P_{\mathcal{E}} \propto \mathbf{S}$ dans le sous-espace $\mathcal{E}(L, S)$, ce qui permet d'écrire pour l'ensemble du terme spin-orbite une expression de la forme $\bar{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ que l'on pourra diagonaliser dans le sous-espace $\mathcal{E}_j(L, S)$, selon la théorie des perturbations dégénérée.

Chapitre 1. Magnétisme

($n \geq (2\ell + 1)$), où $\bar{\lambda} < 0$. La troisième règle de Hund stipule que les valeurs de J sont telles que

$$J \rightarrow J_{\min} = |L - S|, \quad n \leq (2\ell + 1), \quad (1.85)$$

$$J \rightarrow J_{\max} = L + S, \quad n \geq (2\ell + 1). \quad (1.86)$$

La première correction en énergie provenant du terme spin-orbite se calcule aisément par la théorie des perturbations pour le cas dégénérée. Dans le sous-espace $\mathcal{E}_J(L, S)$ du multiplet de dimension $2J + 1$, on diagonalise l'effet de la petite perturbation $\bar{\lambda} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ à l'aide des vecteurs propres $|J, M\rangle$ (voir encadré). À l'aide de l'égalité $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, cette correction est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta E &= \bar{\lambda} \langle J, M | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | J, M \rangle \\ &= \bar{\lambda} \langle J, M | \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) | J, M \rangle \\ &= \bar{\lambda} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (1.87)$$

Suivant l'application des trois règles de Hund, le multiplet de $2J + 1$ états du fondamental de l'ion regroupant les trois nombres quantiques S , L et J est exprimée en *notation spectroscopique*,

$$^{2S+1}L_J, \quad (1.88)$$

où on fait correspondre les valeurs de $L = 0, 1, \dots$ aux lettres S, P, \dots selon le tableau suivant

L	0	1	2	3	4	5	...
	S	P	D	F	G	H	...

À titre d'exemple, déterminons le terme spectroscopique du fondamental de terre rare Dy^{+3} de couche partiellement remplie $4f^9$. Il est commode de considérer le tableau des états du niveau $4f$:

m/m_s	↑	↓
-3	•	•
-2	•	•
-1	•	
0	•	
1	•	
2	•	
3	•	

Ainsi pour les 9 électrons (cercles pleins), la première règle de Hund remplit les 7 cases de spin ↑. Les deux électrons restants ne peuvent être que dans la polarisation ↓ (Pauli), ce qui donne la valeur maximale de $M_z^S = 7 \times \frac{1}{2} - 1 = 5/2$ et par conséquent de S . Selon la seconde règle, L est maximisé si les deux électrons sont placés aux plus grandes valeurs de $|m|$, soit les possibilités équivalentes $m = -3$ et -2 ou $m = 3$ et 2 . La somme des projections est donc $M_z^L = -3 - 2 = -5$ (ou $+5$), ce qui implique $L = 5$. Finalement, avec neuf électrons dans le niveau $4f$, ce dernier est plus que demi-rempli et la troisième règle (1.86) donnera la valeur de $J = L + S = 15/2$. En notation spectroscopique, le fondamental de l'ion Dy^{+3} est donc ${}^6H_{15/2}$.

Composition du moment cinétique

La composition de deux moments cinétiques $\mathbf{J}_1 (= \mathbf{L}, \mathbf{S} \dots)$ et $\mathbf{J}_2 (= \mathbf{L}, \mathbf{S} \dots)$ vise à remplacer l'ensemble complet d'observables qui commutent (E.C.O.C), $\{\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z}\}$, de vecteurs propres communs notés, $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\}$, avec j_1 et j_2 fixés, et obéissant aux équations aux valeurs propres,

$$\mathbf{J}_{1,2}^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = j_{1,2}(j_{1,2} + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad j_{1,2} : \text{entiers ou demi-entiers} \quad (1.89)$$

$$J_{1,2,z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = m_{1,2}\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle, \quad -j_{1,2} \leq m_{1,2} \leq j_{1,2} \quad (1.90)$$

$$(1.91)$$

par un autre ensemble, $\{\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2\}$, construit à l'aide de \mathbf{J}^2 et J_z , où

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (1.92)$$

est le *moment cinétique total*. Les nouvelles équations aux valeurs propres sont données par

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, M\rangle, \quad (1.93)$$

$$J_z |J, M\rangle = M\hbar |J, M\rangle \quad (1.94)$$

$$\langle J, M | J', M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (1.95)$$

On cherche à déterminer les valeurs possibles de J et de M , ainsi que la forme des vecteurs propres $|J, M\rangle$ fonction des anciens vecteurs produits tensoriels de l'ensemble $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\}$.

Maintenant, \mathbf{J} est un moment cinétique vérifiant les commutateurs habituels, soit $[\mathbf{J}^2, J_z] = 0$, ainsi que $[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm$ pour les opérateurs d'échelle, $J_\pm \equiv J_x \pm iJ_y$, qui obéissent aux équations

$$J_\pm |J, M\rangle = \hbar \sqrt{J(j+1) - M(M \pm 1)} |J, M \pm 1\rangle. \quad (1.96)$$

Ainsi, $J_\pm |J, \pm J\rangle = 0$ et la valeur de M est comprise dans l'intervalle

$$-J \leq M \leq J \quad (1.97)$$

avec le résultat attendu de $2J + 1$ valeurs possibles de M .

Pour la détermination des vecteurs $|J, M\rangle$ en termes des vecteurs produits tensoriel $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$, il est utile de se référer au tableau ci-dessous qui classe en fonction de J et M tous les kets pos-

sibles.

$M/J \rightarrow$	$j_1 + j_2$	$j_1 + j_2 - 1$	\dots	$j_1 - j_2$
\downarrow				
$j_1 + j_2$	$ j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$	\emptyset	\dots	\emptyset
$j_1 + j_2 - 1$	$ j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$	\emptyset	\emptyset
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$j_1 - j_2$	$ j_1 + j_2, j_1 - j_2\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, j_1 - j_2\rangle$	\dots	$ j_1 - j_2, j_1 - j_2\rangle$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-j_1 + j_2$	$ j_1 + j_2, -j_1 + j_2\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, -j_1 + j_2\rangle$	\dots	$ j_1 - j_2, -j_1 + j_2\rangle$
$-j_1 + j_2 - 1$	$ j_1 + j_2, -j_1 + j_2 - 1\rangle$	$ j_1 + j_2 - 1, -j_1 + j_2 - 1\rangle$	\dots	\emptyset
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$-j_1 - j_2$	$ j_1 + j_2, -j_1 - j_2\rangle$	\emptyset	\dots	\emptyset

Dans un premier temps, il est utile de souligner que les vecteurs propres produit tensoriel sont automatiquement vecteurs propres de $J_z = J_{1z} + J_{2z}$:

$$J_z |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = \underbrace{\hbar(m_1 + m_2)}_M |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle. \quad (1.98)$$

Ainsi selon (1.94), tout $|J, M\rangle$ doit satisfaire la contrainte $M = m_1 + m_2$.

Si on débute avec le premier vecteur de la première colonne $|J, j_1 + j_2\rangle$, les seules valeurs de m_1 et m_2 qui donnent le M maximum, soit $M = j_1 + j_2$ sont obligatoirement les valeurs maximales respectives de m_1 et m_2 , soit $m_1 = j_1$ et $m_2 = j_2$. Selon (1.97), la valeur de J pour la première colonne est alors $J = j_1 + j_2$. On vérifie en effet que $J^2 |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = (J_1^2 + J_2^2 + 2J_{1z} J_{2z}) |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar^2(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$, qui selon (1.93) est compatible avec la valeur propre $J = j_1 + j_2$. On aura donc comme premier vecteur :

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle. \quad (1.99)$$

Le deuxième vecteur de la première colonne avec la valeur $M = j_1 + j_2 - 1$ s'obtient aisément par simple application de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ sur (1.99). Selon (1.96),

$$J_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad (1.100)$$

$$\begin{aligned} &= (J_{1-} + J_{2-}) |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle \\ &= \hbar \sqrt{2j_1} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \hbar \sqrt{2j_2} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle, \end{aligned} \quad (1.101)$$

ce qui conduit à l'expression

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (1.102)$$

Par application de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à ce vecteur, on obtient de manière similaire $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle$ et ainsi de suite pour tous les vecteurs de la première colonne.

Si on revient au vecteur (1.102) de la deuxième ligne, on constate qu'il appartient à un espace de dimension 2 de vecteurs produit tensoriel ayant la même valeur de M . Il y a donc un autre vecteur avec le même $M = j_1 + j_2 - 1$, mais qui doit appartenir à une autre valeur de J , soit obligatoirement $J = j_1 + j_2 - 1$, laquelle admet justement $j_1 + j_2 - 1$ comme projection M maximum. C'est ce qui fixe la valeur de J de la deuxième colonne. Ainsi, en accord avec (1.102), le premier vecteur $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ de la deuxième colonne donnera la combinaison suivante :

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \beta |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (1.103)$$

où α et β peuvent être choisies réelles^a. Ces constantes sont assujetties aux contraintes de normalisation

$$\langle j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 1$$

et selon (1.95), d'orthogonalité avec le vecteur de la première colonne (1.102),

$$\langle j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle = 0,$$

ce qui donne

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad (1.104)$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1}}. \quad (1.105)$$

$$(1.106)$$

La solution immédiate conduit à l'expression

$$|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \quad (1.107)$$

où la convention de signe (phase) impose un signe positif au coefficient du ket avec m_1 le plus grand (ici β). Pour les autres vecteurs de la deuxième colonne on procède de la même manière que pour la première colonne, soit par application successive de $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ à (1.107). Ainsi le troisième vecteur de la deuxième colonne $J = j_1 + j_2 - 1$ combinera les trois vecteurs de même M , $|j_1, j_2; j_1 - 1, j_2 - 1\rangle$, $|j_1, j_2; j_1 - 2, j_2\rangle$, et $|j_1, j_2; j_1, j_2 - 2\rangle$ appartenant à un sous-espace de dimension 3. Il y a donc trois vecteurs possibles pour ce même M : celui de la première colonne, de la deuxième, alors que le troisième vecteur se doit d'appartenir à la troisième colonne, fixant ainsi sa valeur de J à $J = j_1 + j_2 - 2$ en accord avec (1.97). Le premier vecteur de cette colonne est une combinaison linéaire des trois vecteurs ci-dessus,

$$|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle = \alpha |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2 - 1\rangle + \beta |j_1, j_2; j_1 - 2, j_2\rangle + \gamma |j_1, j_2; j_1, j_2 - 2\rangle. \quad (1.108)$$

De la même manière que pour la deuxième colonne, nous aurons une contrainte de normalisation et deux autres d'orthogonalité avec les kets des deux colonnes précédentes avec le même M :

$$\langle j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle - 1 = f_1(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (1.109)$$

$$\langle j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle = f_2(\alpha, \beta, \gamma) = 0 \quad (1.110)$$

$$\langle j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2 | j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2 \rangle = f_3(\alpha, \beta, \gamma) = 0. \quad (1.111)$$

Nous aurons donc trois équations et trois inconnues, donnant une solution unique pour α , β , et γ avec la convention de signe indiquée plus haut.

De proche en proche, on détermine ainsi tous les vecteurs du tableau de façon unique avec toutes les valeurs de J et M . L'unicité de la solution démontre de plus qu'à chaque couple de nombres quantiques J, M correspond un seul et unique vecteur $|J, M\rangle$. On en conclut que l'ensemble d'observables $\{\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2\}$ est bien un E.C. O. C.

Pour finir, les valeurs possibles de J s'étalent entre les deux limites,

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2 \quad (1.112)$$

aussi appelée règle du triangle. On vérifie que cette répartition donne lieu à une somme directe d'espaces de Hilbert de J différents dont la dimension totale est bien identique à celle du produit tensoriel $\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$:

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2 &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \\ &= \dim \{ \mathcal{E}_{j_1+j_2} \oplus \mathcal{E}_{j_1+j_2-1} \oplus \dots \oplus \mathcal{E}_{j_1-j_2} \} \end{aligned} \quad (1.113)$$

a. Ces constantes sont appelées coefficients de Clebsch-Gordan.

1.C.3 Atome dans un champ magnétique

L'application d'un champ magnétique à un ion dans un fondamental, $^{2S+1}L_J$, est décrit par un hamiltonien paramagnétique de la forme

$$H = H'_0 - \gamma(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (1.114)$$

où à partir de (1.79), nous avons omis le terme diamagnétique et incorporé le terme spin-orbite dans une redéfinition de H_0 .

Dans le sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ associé au fondamental, où ici E_0 est le nombre quantique (énergie) associé à H_0 , le théorème de Wigner-Eckart permet de relier les opérateurs vectoriels \mathbf{L} et \mathbf{S} à \mathbf{J} (voir encadré 1.C.3) :

$$\mathbf{L} = \frac{\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)}}{J(J+1)\hbar^2} \mathbf{J}, \quad (1.115)$$

$$\mathbf{S} = \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)}}{J(J+1)\hbar^2} \mathbf{J}. \quad (1.116)$$

Les éléments de matrice se calculent aisément pour tout ket appartenant à $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$, soit

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} = \langle \mathbf{L}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{J}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{L}^2 - \frac{1}{2}\mathbf{S}^2 \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} \quad (1.117)$$

$$= \hbar^2 \left(L(L+1) + \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \right) \quad (1.118)$$

et

$$\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} = \langle \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2} \mathbf{J}^2 - \frac{1}{2} \mathbf{L}^2 - \frac{1}{2} \mathbf{S}^2 \rangle_{\mathcal{E}(E_0, L, S, J)} \quad (1.119)$$

$$= \hbar^2 \left(S(S+1) + \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \right) \quad (1.120)$$

En substituant dans (1.115) et (1.116), puis dans (1.114), nous pouvons écrire à l'intérieur de $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$:

$$H = H'_0 - \gamma g_L \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}, \quad (1.121)$$

où

$$g_L = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \right] \quad (1.122)$$

est le *facteur de Landé*.

Théorème de Wigner Eckart

Nous avons vu que le couplage paramagnétique de l'ion avec le champ externe fait intervenir le moment cinétique total \mathbf{L} et le spin total \mathbf{S} [éq. (1.114)] dans le sous-espace $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$. Or l'action de ces deux opérateurs dans $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ obéit à des propriétés particulières puisque \mathbf{L} et \mathbf{S} sont des opérateurs dits *vectoriels*. Un opérateur \mathbf{V} est vectoriel s'il obéit aux relations de commutation avec \mathbf{J} suivantes,

$$[J_i, V_j] = i \epsilon_{ijk} \hbar V_k. \quad (1.123)$$

Ces relations de commutation sont d'emblée analogues à celles de \mathbf{J} lui-même (\mathbf{J} est donc vectoriel). La conséquence essentielle de ces relations de commutation est que la restriction de l'action de \mathbf{V} dans $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ est proportionnelle à la restriction de \mathbf{J} dans ce même sous-espace :

$$P_{\mathcal{E}} \mathbf{V} P_{\mathcal{E}} = \alpha P_{\mathcal{E}} \mathbf{J} P_{\mathcal{E}}, \quad (1.124)$$

où $P_{\mathcal{E}} = \sum_M |E_0, L, S, J, M\rangle \langle E_0, L, S, J, M|$ est le projecteur dans $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$ et α est une constante. C'est le *théorème de Wigner-Eckart* pour les opérateurs vectoriels.

Pour le calcul de α , on vérifie aisément dans un premier temps que $[\mathbf{J}, P_{\mathcal{E}}] = 0$, et donc l'égalité suivante est vérifiée

$$P_{\mathcal{E}} \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} P_{\mathcal{E}} = \mathbf{J} \cdot P_{\mathcal{E}} \mathbf{V} P_{\mathcal{E}} \quad (1.125)$$

$$= \alpha P_{\mathcal{E}} \mathbf{J}^2 P_{\mathcal{E}} \quad (1.126)$$

on trouve alors

$$\alpha = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{\mathcal{E}}}{\hbar^2 J(J+1)}. \quad (1.127)$$

Il s'ensuit que pour tout opérateur vectoriel dans $\mathcal{E}(E_0, L, S, J)$, nous avons

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{\mathcal{E}}}{\hbar^2 J(J+1)} \mathbf{J}. \quad (1.128)$$

Cette relation importante qui découle du théorème de Wigner-Eckart est aussi appelée *théorème de projection*. Elle s'avère utile dans l'étude du couplage paramagnétique de l'ion dans un champ.

D Champ cristallin

Nous avons vu ci-dessus que les règles de Hund fonctionnent relativement bien pour la prédiction du moment magnétique effectif μ_{eff} du fondamental pour les ions à couches f partiellement remplies comme c'est le cas par exemple des terres rares. Cependant, pour les métaux de transition tels que certains de la couche $3d$ comme

$$\begin{aligned} & \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}[3d^1]; \text{V}^{3+}[3d^2]; \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}[3d^3]; \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}[3d^4]; \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}[3d^5]; \\ & \text{Fe}^{2+}[3d^6]; \text{Co}^{2+}[3d^7]; \text{Ni}^{2+}[3d^8]; \text{Cu}^{2+}[3d^9]; \text{Zn}^{2+}[3d^{10}], \end{aligned} \quad (1.129)$$

la comparaison entre la prédiction de Hund et l'expérience est beaucoup moins favorable²². Prenons l'exemple des ions Mn^{3+} et Cr^{2+} pour lesquels la couche $3d^4$ possède 4 électrons. L'application la première règle donne $S = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$; la deuxième règle prévoit un $M = 2 + 1 + 0 - 1 = 2$, soit $L = 2$. Comme le niveau est moins que demi-rempli, la troisième règle prévoit un moment cinétique total $J = L - S = 0$, ce qui donne 5D_0 comme terme spectral et donc une prédiction de Hund $m = p_H \mu_B = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 0$ pour le moment magnétique. L'expérience cependant montre que pour les deux ions $m \simeq 4.82 \mu_B$, ce qui est évidemment fort différent. Des écarts importants sont aussi rencontrés pour les autres ions sauf dans des cas spéciaux (cf. note 22).

La raison principale de cet écart vient de l'effet de l'environnement cristallin de l'ion qui est complètement négligé par rapport au terme spin-orbite pourtant faible pour la couche $3d$. Dans une structure cristalline ou encore moléculaire, un ion métallique subit l'influence d'un environnement de charges provenant de liaisons (*ligands*) avec des ions voisins tels que l'oxygène — *via* leurs orbitales $2p_{x,y,z}$. Une telle situation est présente pour les *oxydes de métaux de transition*. Cet effet électrostatique introduit donc un champ de nature électrique pour les électrons de l'orbitale $3d$ associée à l'ion métallique, c'est le *champ cristallin*. L'influence du champ cristallin est en fait plus important pour une orbitale $3d$ que pour une orbitale $4f$ caractérisant les ions de terres rares. L'origine vient de l'extension spatiale de l'orbitale d , laquelle surpasse celle de l'orbitale f qui est comparative-ment plus proche du noyau.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'impact d'un faible champ cristallin²³ sur les ions de métaux de transitions ayant une orbitale $3d$ partiellement remplie. Rappelons que l'orbitale $3d$ est un niveau atomique de moment orbital $\ell = 2$ composé d'un multiplet de $2\ell + 1 = 5$ projections possibles de la composante L_z du moment cinétique selon z . Ces cinq orbitales sont le triplet d'états d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , communément appelé t_{2g} , et d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ pour le doublet e_g ²⁴. On rencontre plusieurs types d'environnements de champ cristallin possibles dans le cas d'oxydes de métaux de transition, les environnements cubiques, octaédriques, tétraédriques ... Dans le cas cubique représenté à la figure 1.5, l'ion métallique étant situé au centre d'un cube avec les oxygènes d'orbitales $2p$, aux centres des faces du cube en 'coordination six' [figure 1.5 (a)] et aux sommets en 'coordination huit' [figure 1.5 (b)]. Ainsi, les orbitales t_{2g} de l'ion métallique avec des lobes d'amplitude de probabilité dont les maximum ne passent pas par les axes x et y auront un recouvrement minimal avec les lobes $2p_{x,y}$ des oxygènes, ce qui aura pour effet de minimiser la répulsion électrostatique et de réduire l'énergie. Par contre, les amplitudes pour les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} du doublet e_g seront

22. Sauf pour les cas particuliers d'ions avec demi remplissage ($3d^5$) et de remplissage complet ($3d^{10}$) de la couche $3d$, où $L = 0$ et la troisième règle de Hund n'intervient pas.

23. Cette limite correspond à pouvoir traiter le champ cristallin comme une perturbation face aux niveaux atomiques.

24. Ici l'indice g , de l'allemand *gerade*, signifie une parité paire de l'orbitale par rapport au centre d'inversion.

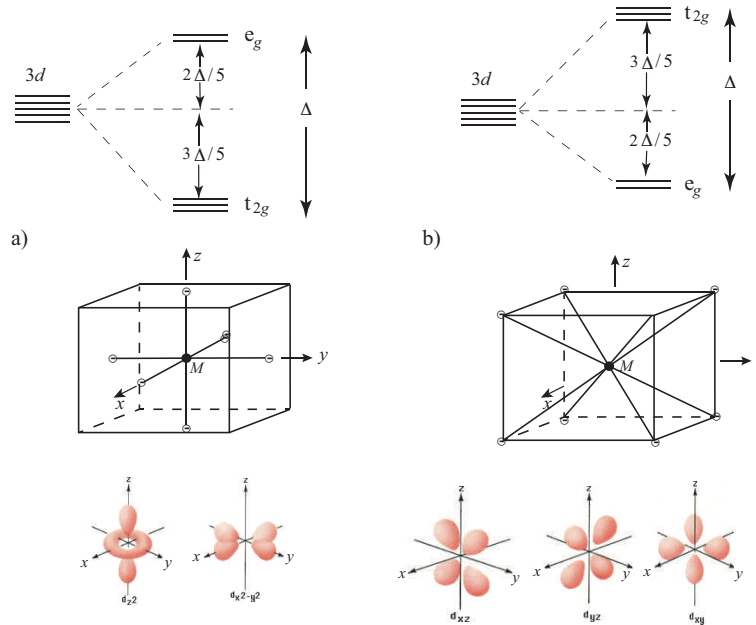


FIGURE 1.5

Clivage d'un niveau $3d$ de multiplicité $2\ell + 1 = 5$ d'un ion de métaux de transition (M) dans un environnement de champ cristallin cubique de coordination six (a) et huit (b).

maximales, respectivement le long des axes x, y et z . Ainsi les états e_g auront un recouvrement plus fort avec les $2p_{x,y,z}$ de l'oxygène, ce qui augmentera leur énergie due à la répulsion coulombienne. Un calcul quantitatif par la théorie des perturbations dégénérée²⁵ montre que le décalage en énergie des niveaux dégénérés de l'orbitale $3d$ de l'ion libre par un ensemble de charges ponctuelles situées aux centres des faces du cube produit une séparation en énergie notée $\Delta = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$ entre les deux multiplets. Cette séparation n'est pas symétrique avec un décalage plus élevé pour E_{e_g} .

Dans le cas d'un environnement cubique de coordination huit avec l'ion métallique au centre du cube comme à la figure 1.5 (b), les orbitales t_{2g} ont cette fois un maximum d'amplitude passant par les ligands les liant aux oxygènes des coins, alors qu'il est minimal pour les e_g . Dans ce cas, l'énergie $E_{t_{2g}} > E_{e_g}$. Le nombre de charge (8) aux sommets du cube étant plus élevé que dans le cas précédent, il en est de même pour la valeur du décalage des niveaux t_{2g} .

Disparition du moment orbital

Une propriété générale du moment cinétique orbital peut être énoncée sous la forme du théorème suivant :

25. La perturbation est le potentiel électrostatique des charges ponctuelles est de la forme

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{qe}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}$$

où \mathbf{r} est la distance par rapport à l'ion métallique et \mathbf{R}_i , l'emplacement des charges ponctuelles q . Un développement aux faibles distances du centre de l'ion métallique permet d'écrire pour la perturbation

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + C(x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5) + \mathcal{O}(r^6/a^6).$$

où $C > 0$.

La valeur moyenne :

$$\langle n|\mathbf{L}|n\rangle = 0$$

du moment cinétique orbital \mathbf{L} pour un état non dégénéré $|n\rangle$ est nulle. Pour le montrer [7], considérons l'opérateur de renversement du temps T qui agit sur un état ψ en le transformant en son complexe conjugué ($T\psi = \psi^*$). Si l'hamiltonien du système est hermitique, ses valeurs propres sont réels et donc ψ^* a la même valeur propre que ψ . Maintenant si ψ est non dégénéré, ψ^* et ψ doivent être linéairement dépendants : $\psi^* = c\psi$. Ainsi l'application de T à cette expression conduira à $T\psi^* = \psi = cT\psi$, soit à l'égalité $\psi = |c|^2\psi$, soit $|c|^2 = 1$ où c est en fait un facteur de phase $c = e^{i\varphi}$. Si on regarde maintenant l'élément de matrice du moment cinétique orbital (hermitique) :

$$\begin{aligned}\langle n|\mathbf{L}|m\rangle &= \langle n|T^{-1}\mathbf{L}T^{-1}T|m\rangle \\ &= -\langle nT|\mathbf{L}|Tm\rangle \\ &= -e^{i(\varphi_n - \varphi_m)}\langle n|\mathbf{L}|m\rangle^*\end{aligned}$$

où les phases peuvent être choisies de manière à rendre l'élément de matrice purement imaginaire ($\varphi_n - \varphi_m = 0$) ou purement réel ($\varphi_n - \varphi_m = \pi/2$). Maintenant dans le cas où $|n\rangle = |m\rangle$, le théorème implique :

$$\langle n|\mathbf{L}|n\rangle = -\langle n|\mathbf{L}|n\rangle^* = -\langle n|\mathbf{L}|n\rangle \quad (1.130)$$

si \mathbf{L} est hermitique. Donc comme les valeurs propres de \mathbf{L} ne peuvent être que réelles, il s'ensuit que pour tout état non dégénéré

$$\langle n|\mathbf{L}|n\rangle = 0. \quad (1.131)$$

C'est la disparition du moment cinétique (*orbital quenching*).

En présence d'un champ cristallin qui lève la dégénérescence du fondamental, $\langle \mathbf{L} \rangle_0 = 0$ et donc $\langle L_z \rangle_0 = 0$. Dans ces conditions, $L = 0$ et le terme spectral de l'ion M deviendra ${}^{2S+1}S_{J=S}$ où $J = S$ avec aucune contribution venant de L . Le calcul du moment magnétique dans ces conditions se réduit à $m = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ où $g_J = g = 2$ et S est donné par la première règle de Hund. Dans le cas du manganèse Mn^{+3} et du chrome Cu^{2+} traités ci-dessus, ce calcul conduit à la valeur $m = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} \simeq 4.90\mu_B$, en prenant $J = S$ et $L = 0$. La comparaison avec la valeur expérimentale $m = 4.82\mu_B$ redevient très favorable, en appui à la disparition du moment cinétique orbital. La disparition de L est également en accord avec les valeurs observées pour les autres ions $3d$.

E Interaction d'échange

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré l'origine du magnétisme à l'échelle locale, à savoir atomique. Dans un cristal, les ions magnétiques interagissent avec leur environnement immédiat. Parmi les diverses sources d'interaction possibles, il y a l'interaction directe entre moments magnétiques de sites voisins que nous supposons parfaitement localisés²⁶. Ce sont ces interactions 'spin-spin' qui sont à l'origine des *transitions de phase magnétiques* et d'une brisure de symétrie

26. Les interactions effectives entre les moments magnétiques existent évidemment même si les spins ne sont pas localisés et sont *itinérants*, comme c'est le cas des spins des électrons de conduction par exemple. Ce cas plus complexe sera traité plus loin dans ce cours.

du système – ici par renversement du temps. Encore là, il peut y avoir plus d'une contribution possible : les moments magnétiques peuvent interagir *via* des couplages tels que *l'échange direct*, le *super-échange*, l'interaction *dipôle-dipôle* magnétique, L'interaction dipôle-dipôle est un couplage qui décroît avec la distance en $\sim 1/r^3$ et qui pour des distances même de l'ordre de l'Å met en jeu des énergies $\sim 10^{-4}$ eV, qui sont très faibles par rapport aux autres termes, notamment le terme d'échange direct que nous allons examiner dans ce qui suit.

On peut illustrer le mécanisme *d'échange direct*²⁷ à l'aide d'un modèle simple de la molécule H_2 . Dans ce modèle on considère deux électrons de spin $\frac{1}{2}$ et de coordonnées \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ; ces électrons sont en interaction mutuelle répulsive et subissent l'interaction attractive de deux noyaux (protons) en \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 . On supposera que l'hamiltonien est indépendant des spins (l'interaction spin-orbite pouvant être considérée comme nulle) et est de la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2}) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.132)$$

où le potentiel est donné par

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1.133)$$

contenant le potentiel d'interaction électron-électron et les potentiels à un corps,

$$V(\mathbf{r}_i) = -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|}. \quad (1.134)$$

Si un des électrons est dans l'état orbital ψ_a avec un spin ϵ_1 et le deuxième dans l'état ψ_b de spin ϵ_2 , selon le postulat de symétrisation, l'état fermionique $\psi_{\epsilon_1, \epsilon_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ à deux particules est antisymétrique :

$$\psi_{\epsilon_1, \epsilon_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_{\alpha} e_{\alpha} P_{\alpha} \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) |\epsilon_1, \epsilon_2\rangle, \quad (1.135)$$

où P_{α} sont les opérateurs de permutations des particules, soit $P_0 = \mathbb{1}$ et P_{12} pour deux particules, alors que $e_0 = 1$ et $e_{12} = -1$ se réfèrent à la parité des permutations. Pour deux orientations possibles de chacun des spins, on dénombre ainsi quatre états possibles :

$$\psi_{\uparrow, \uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1)] |\uparrow, \uparrow\rangle, \quad (1.136)$$

$$\psi_{\downarrow, \downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1)] |\downarrow, \downarrow\rangle, \quad (1.137)$$

$$\psi_{\downarrow, \uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) |\downarrow, \uparrow\rangle - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) |\uparrow, \downarrow\rangle], \quad (1.138)$$

$$\psi_{\uparrow, \downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) |\uparrow, \downarrow\rangle - \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) |\downarrow, \uparrow\rangle]. \quad (1.139)$$

Comme l'hamiltonien est indépendant des spins, on peut exprimer tous les vecteurs d'état comme produit tensoriel d'une partie orbitale et d'une partie de spin. C'est le cas des deux premiers vecteurs avec spins parallèles. Pour les deux autres, on pourra prendre leurs combinaisons symétrique et

27. W. Heisenberg et P. Dirac (1926).

antisymétrique, $[(1/\sqrt{2})(\psi_{\uparrow,\downarrow} \pm \psi_{\downarrow,\uparrow})]$, ce qui conduit en incluant les deux premiers vecteurs, aux états singulet et triplet, notés $\psi_S^M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$\psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle] \quad (1.140)$$

$$\psi_1^{+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (1.141)$$

$$\psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle] \quad (1.142)$$

$$\psi_1^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] |\downarrow, \downarrow\rangle \quad (1.143)$$

On reconnaît d'emblée que pour la partie spin, les kets sont de la forme $|S, M\rangle$ et sont vecteurs propres de $S^2 S_z$, où $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ est le spin total (c.f. encadré 1.C.2) :

$$\mathbf{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1)\hbar^2 |S, M\rangle \quad (1.144)$$

$$S_z |S, M\rangle = M\hbar |S, M\rangle. \quad (1.145)$$

Ici $S = 0, M = 0$ correspond bien au singulet,

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle] \quad (1.146)$$

et $S = 1$ et $M = +1, 0, 1$ au triplet d'états

$$|1, 1\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle \quad (1.147)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle] \quad (1.148)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle \quad (1.149)$$

Bien que H ne dépende pas du spin, les parties orbitales des états diffèrent lorsque $S = 0$ (partie orbitale symétrique) et $S = 1$ (partie orbitale antisymétrique). Ainsi la valeur moyenne de l'énergie sera différente pour les états singulet et triplet :

$$\langle \psi_{S=0,1}^M | H | \psi_{S=0,1}^M \rangle = E_{s,t} = E_a + E_b + K_{ab} \pm J_{ab} \quad (1.150)$$

où

$$E_a + E_b = \sum_{i=a,b} \int d^3 r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.151)$$

$$K_{ab} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1.152)$$

et

$$J_{ab} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1), \quad (1.153)$$

Ici nous avons supposé pour simplifier que le recouvrement entre les états a et b est négligeable

$$\int \psi_a^*(\mathbf{r})\psi_b(\mathbf{r})d^3r \approx 0.$$

Les termes E_a et E_b sont les énergies des états à une particule a et b . Les deux termes de répulsion électron-électron correspondent à l'intégrale de Coulomb, K_{ab} , et à l'intégrale d'échange, J_{ab} . Cette dernière est une conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde et permet selon (1.150) la distinction entre les énergies singulet, E_s , et triplet E_t . Cette distinction permet d'écrire H sous la forme d'un hamiltonien effectif agissant uniquement dans l'espace de Hilbert des spins. En effet, dans la base $\{|S, M\rangle\}$, l'identité $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)$ permet d'écrire

$$\langle S, M | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | S, M \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right] \quad (1.154)$$

$$= \begin{cases} -\frac{3}{4} \hbar^2, & S = 0, \\ +\frac{1}{4} \hbar^2, & S = 1. \end{cases} \quad (1.155)$$

On déduit ainsi l'hamiltonien effectif de spins :

$$H = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - 2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.156)$$

où

$$J = \hbar^{-2}(E_s - E_t) \quad (1.157)$$

est l'interaction d'échange directe. Si $J > 0$, l'état triplet 'ferromagnétique' est favorisé, alors que si $J < 0$, l'état singulet ou 'antiferromagnétique' avec spins antiparallèles est à son tour favorisé (figure 1.6). On souligne que cet échange direct est le résultat au départ d'une interaction purement électrostatique entre électrons qui se répercute sur l'orientation des spins par la contrainte d'antisymétrie de la fonction d'onde totale.

On peut généraliser l'approche précédente à un système macroscopique de $N(\sim 10^{23})$ spins répartis sur un réseau de dimension spatiale D . En laissant tomber la constante à l'énergie, l'hamiltonien effectif sur réseau prend alors la forme,

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.158)$$

où les indices $\langle i, j \rangle$ sont limités aux sites plus proches voisins pour l'ensemble du réseau. Cet hamiltonien effectif est communément appelé *hamiltonien de Heisenberg*; il est le point de départ d'une modélisation microscopique d'un grand nombre de transitions de phase magnétiques dans les solides.

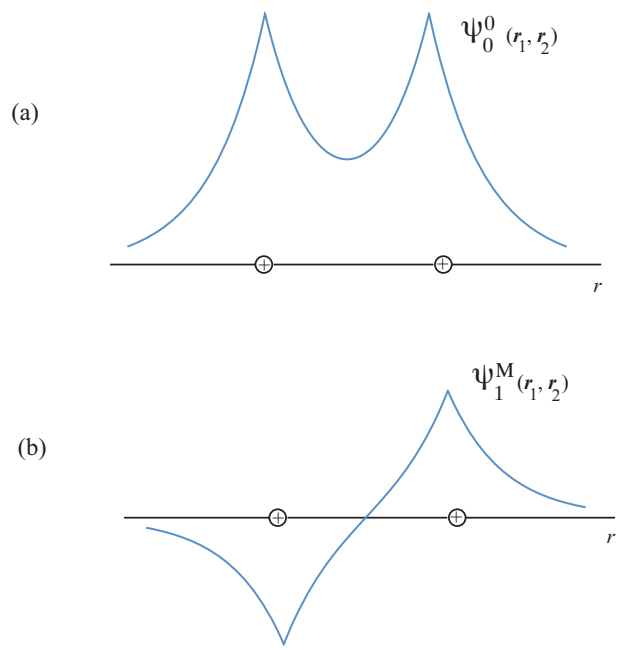


FIGURE 1.6

Fonction d'onde symétrique (a) et antisymétrique (b) d'espace de l'hamiltonien d'échange pour $J < 0$. Pour ce signe de J , le fondamental est la fonction d'onde (liante) en (a) avec les spins antiparallèles.

Chapitre 2

ENSEMBLES STATISTIQUES

Les systèmes étudiés en mécanique quantique sont en général composés d'un petit nombre de particules ou de degrés de liberté. Ils sont caractérisés par une fonction d'onde microscopique représentant un *état pur*. Selon la mécanique quantique, il suffit pour un système intégrable, de spécifier l'ensemble complet d'observables qui commutent pour qu'une description complète du système microscopique soit rendue possible à l'aide d'un petit nombre de mesures.

Pour un système *macroscopique* cependant, le nombre de particules étant $\sim 10^{23}$, il est clair que le nombre d'observables ou de mesures requises est telle qu'une description complète devient hors d'atteinte. Pour un système classique, le pronostic n'est guère plus optimiste puisque sa caractérisation complète nécessiterait la solution simultanée de $\sim 10^{23}$ équations du mouvement qui est également hors de portée. Même si cela s'avérait possible, l'information retenue serait inutilisable, voire même sans intérêt.

Malgré ce manque d'information microscopique, les quantités mesurables pertinentes pour la description d'un système macroscopique sont en fait plus "globales". On s'intéressera par exemple à l'aimantation moyenne, la résistance électrique, la température... etc., du système, dont l'ensemble ne nécessitera en général qu'un petit nombre de mesures.

C'est l'objet de la *physique statistique* de faire le pont entre le *microscopique* et le *macroscopique*¹. Notre manque d'information sur les degrés de liberté microscopiques d'un système macroscopique nous permet d'introduire un des outils de base de la physique statistique qui est *l'opérateur densité*. Ce dernier permet en fait d'étendre la formulation de la mécanique quantique aux systèmes ayant un très grand nombre de degrés de liberté.

Pour un système macroscopique, le très grand nombre de degrés de liberté rend inaccessible la connaissance du microétat précis du système en fonction du temps. *L'information manquante* est liée au poids statistique de ces microétats. Lorsque combinée aux "grands nombres" en jeu, elle conduit en fait à des prédictions extrêmement précises sur les quantités macroscopiques mesurables². C'est le concept *d'entropie statistique* qui permet de quantifier l'information manquante. L'entropie est un ingrédient essentiel entrant dans la description d'objets macroscopiques à l'équilibre à l'aide des *ensembles statistiques*.

1. Le contenu de ce chapitre s'inspire en grande partie de l'excellent livre de R. Balian [1].

2. À titre d'exemple sur l'efficacité de la loi des grands nombres, mentionnons le temps de demi-vie d'un noyau instable comme le ^{14}C , qui est une donnée très précise d'un corps macroscopique et ce, malgré l'imprévisibilité complète des désintégrations individuelles au niveau microscopique.

A Opérateur densité en mécanique statistique quantique

En mécanique quantique, l'état d'un système microscopique est complètement caractérisé par le ket $|\psi\rangle$, élément de l'espace de Hilbert \mathcal{H} . On appellera un tel état, un *microétat*. C'est le cas par exemple de l'état d'un photon sortant d'un polariseur. Dans ce même exemple cependant, si les photons avant l'entrée du polariseur proviennent d'une source non polarisée, alors les différentes polarisations des photons de la source sont équiprobables et traduisent un manque d'information sur le système. On dira alors qu'on a affaire à un *mélange statistique* ou à un *macroétat*. Ainsi, à chaque état de polarisation donnée $|\psi_\lambda\rangle$, on adjoindra la probabilité q_λ d'être réalisée, en raison de notre manque d'information.

De façon générale, l'aspect probabiliste d'un macroétat interviendra donc à deux niveaux :

- purement quantique, lié à l'indéterminisme intrinsèque des $|\psi\rangle$
- de la préparation où le manque d'information conduit au mélange statistique.

Pour un mélange statistique $\{q_\lambda|\psi_\lambda\rangle\}$, il s'ensuit que la probabilité d'obtenir un résultat a_α (valeur propre d'une observable A dans un état propre $|u_\alpha\rangle$ pour un ket $|\psi_\lambda\rangle$) est donnée par

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \sum_{\lambda} q_\lambda \mathcal{P}_\lambda(a_\alpha), \quad (2.1)$$

où $\mathcal{P}_\lambda(a_\alpha) = \langle \psi_\lambda | P_\alpha | \psi_\lambda \rangle$ est la probabilité (4^e postulat de la mécanique quantique) d'obtenir la valeur propre a_α pour un système dans le microétat $|\psi_\lambda\rangle$. Ici, $P_\alpha = |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha|$ est le projecteur dans le microétat $|u_\alpha\rangle$. Ainsi, d'après (2.1), $\mathcal{P}(a_\alpha)$ apparaît comme une somme pondérée de probabilités conditionnelles.

Pour un mélange statistique, l'utilisation de la relation de fermeture dans \mathcal{H} , à savoir $\mathbb{1} = \sum_k |u_k\rangle\langle u_k|$, permet d'écrire pour la valeur moyenne d'une observable A :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\lambda} q_\lambda \langle \psi_\lambda | A | \psi_\lambda \rangle. \\ &= \sum_{k, k', \lambda} q_\lambda \langle u_{k'} | \psi_\lambda \rangle \langle \psi_\lambda | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle, \end{aligned} \quad (2.2)$$

d'où l'on peut introduire

$$D \equiv \sum_{\lambda} q_\lambda |\psi_\lambda\rangle\langle \psi_\lambda| \quad (2.3)$$

qui est l'*opérateur densité*. On peut ainsi écrire

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{k, k'} \langle u_{k'} | D | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle \\ &= \sum_{k'} \langle u_{k'} | D A | u_{k'} \rangle \equiv \text{Tr } D A. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ainsi toutes les valeurs moyennes macroscopiques peuvent s'exprimer à l'aide de cet opérateur. Il en est donc de même des probabilités particulières $\mathcal{P}(a_\alpha)$, qui deviennent pour un mélange statistique :

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \text{Tr } D P_\alpha. \quad (2.5)$$

En définitive, l'opérateur densité résume le caractère quantique à travers les $|\psi_\lambda\rangle$ et notre manque d'information sur la préparation de ce ket par le biais des q_λ .

2.A.1 Propriétés

L'opérateur densité n'est évidemment pas une observable puisqu'il ne peut être lié à un processus de mesure. Il a cependant les propriétés importantes qui suivent :

- (i) *Hermiticité*. Si les q_λ sont réelles, alors $D = D^\dagger$ et n'admet que des valeurs propres réelles sur une base orthonormée.
- (ii) *Normalisation*. $\text{Tr } D = 1$, ce qui équivaut à la règle de somme sur les probabilités : $\sum_\lambda q_\lambda = 1$ (discret) ou $\int dq_\lambda = 1$ (continu).
- (iii) *Semi-positivité*. D est défini comme étant semi-positif, à savoir $\langle \phi | D | \phi \rangle \geq 0, \forall |\phi\rangle \in \mathcal{H}$
- (iv) *Valeurs propres*. Les valeurs propres d_λ , associées à l'équation aux valeurs propres $\det(D_{ij} - d_\lambda I) = 0$, où $D_{ij} = \langle \phi_i | D | \phi_j \rangle$ est la *matrice densité*, sont positives ou nulles. Elles satisfont donc à la condition de normalisation $\sum_\lambda d_\lambda = 1$.
- (v) On appelle *population de l'état* $|u_n\rangle$ l'élément de matrice diagonal :

$$D_{nn} = \sum_\lambda q_\lambda |c_n^{(\lambda)}|^2, \quad (2.6)$$

où $c_n^{(\lambda)} = \langle u_n | \psi_\lambda \rangle$. Le nombre de systèmes trouvés dans l'état $|u_n\rangle$ suite à ' N fois' la mesure de l'observable A (avec vecteurs propres $|u_n\rangle$) est $N D_{nn}$. Les éléments hors-diagonaux de la matrice densité sont quant à eux appelés *cohérences* :

$$D_{np} = \sum_\lambda q_\lambda c_n^{(\lambda)} c_p^{(\lambda)*}.$$

On voit que les cohérences sont liées aux effets d'interférence entre les états $|u_n\rangle$ et $|u_p\rangle$, et que le mélange statistique tend à les réduire. Il est possible de montrer l'inégalité suivante :

$$D_{nn} D_{pp} \geq |D_{np}|^2,$$

entre les populations et les cohérences. Il signifie que les cohérences entre deux états quantiques ne peuvent exister que si les populations respectives sont non nulles.

- (vi) *Évolution temporelle*. La dépendance temporelle de l'opérateur densité pour un système décrit par un hamiltonien H , est régie par l'équation de Liouville-von Neumann

$$i\hbar \frac{dD}{dt} = [H, D] \quad (2.7)$$

À l'aide de l'opérateur d'évolution $U(t) = e^{-iHt/\hbar} U(0)$, valable pour un système conservatif, nous aurons

$$D(t) = \sum_\lambda q_\lambda |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$$

$$= U(t)D(0)U^\dagger(t). \quad (2.8)$$

La dépendance temporelle des valeurs moyennes sera alors de la forme

$$\langle A \rangle_t = \text{Tr } D(t)A. \quad (2.9)$$

Évidemment, si le système est non conservatif, à savoir si $H \rightarrow H(t)$ dépend explicitement du temps et que la propriété de commutation $[H(t), H(t')] = 0$ est satisfaite, l'opérateur d'évolution devient $U(t) = \exp[-i\hbar^{-1} \int_0^t H(t')dt']$, alors que les expressions pour $D(t)$ et $\langle A \rangle_t$ gardent la même forme³. Maintenant, si l'évolution temporelle est aléatoire, en ce sens que l'hamiltonien H n'est connu qu'avec une certaine probabilité, nous avons alors affaire à une classe d'hamiltoniens $\{H_j\}$, associée à une distribution de probabilité $\{\mu_j\}$. Il peut s'agir de corrections *aléatoires* à l'hamiltonien $H \rightarrow H_j = H_0 + \delta H_j$ avec la probabilité μ_j . À titre d'exemples, mentionnons les fluctuations de champ local d'un système de spins plongé dans un champ magnétique externe, les impuretés disposées *aléatoirement* à l'intérieur d'un métal, etc. Lors du calcul des valeurs moyennes d'observables, il nous faudra moyenner (une fois de plus!) sur cette distribution d'hamiltoniens. Les valeurs moyennes deviendront

$$\langle A \rangle_t = \sum_j \mu_j \text{Tr } D_j(t)A, \quad (2.10)$$

où $D_j(t) = U_j(t)D U_j^\dagger(t)$.

2.A.2 Opérateur densité réduit

Si dans un système macroscopique, nous avons affaire à plusieurs types de degrés de liberté appartenant à un espace de Hilbert $\mathcal{H} = \mathcal{H}^A \otimes \mathcal{H}^B \otimes \dots$, produit tensoriel (par exemple, les spins, les phonons, ... etc.), il est possible de construire des opérateurs densité réduits qui n'agissent finalement que dans l'un ou l'autre des espaces de Hilbert. Dans un système composé de degrés de liberté de spin et de réseau (phonons) par exemple, on peut s'intéresser uniquement à des mesures d'aimantation qui ne concernent que les spins. Pour avoir accès à cette quantité, il nous faut donc *intégrer* les degrés de liberté appartenant aux phonons et ainsi obtenir un opérateur densité *réduit* n'agissant que sur les spins. Évidemment, ce type d'intégration risque d'être difficile à effectuer lorsque par exemple on ne peut négliger l'interaction entre les spins et les phonons. Comme autre exemple, mentionnons la construction pour un système de N spins, de l'opérateur densité réduit à un spin. Ce dernier résultera de l'intégration (ou trace partielle) de $N - 1$ degrés de liberté de spin, de sorte que le nouvel opérateur contienne l'influence (corrélations) de tous les spins environnant celui qui nous intéresse.

Plus généralement, soit $\{|k_a, l_b\rangle\}$, une base de kets de l'espace de Hilbert produit tensoriel $\mathcal{H} = \mathcal{H}^A \otimes \mathcal{H}^B$, alors la valeur moyenne d'une observable n'agissant que dans \mathcal{H}^A s'écrit à l'aide des relations de fermeture

$$\langle A_a \rangle = \text{Tr } D(A_a \otimes \mathbb{I})$$

3. Cependant, en général $[H(t), H(t')] \neq 0$, et l'expression ci-dessus est incorrecte pour l'opérateur d'évolution qui prend plutôt la forme $U(t) = T_t \exp[-i\hbar^{-1} \int_0^t H(t')dt']$ où T_t est l'opérateur de mise en ordre chronologique.

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{k_a, k'_a} \left(\sum_{l_b} \langle k_a, l_b | D | k'_a, l_b \rangle \right) \langle k'_a | A_a | k_a \rangle \\
 &= \sum_{k_a, k'_a} \langle k_a | D_a | k'_a \rangle \langle k'_a | A_a | k_a \rangle \\
 &= \text{Tr}_a D_a A_a,
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

où $D_a = \text{Tr}_b D$ est l'opérateur densité réduit, n'agissant que dans \mathcal{H}^A .

B Entropie en mécanique statistique

Pour un ensemble de M événements statistiques (mélange statistique de microétats) de probabilité $0 \leq q_\lambda \leq 1$ ($\lambda = 1 \dots M$), satisfaisant à la contrainte de normalisation $\sum_\lambda q_\lambda = 1$, le manque d'information est quantifié par l'entropie statistique

$$S \equiv -k_B \sum_{\lambda=1}^M q_\lambda \ln q_\lambda, \tag{2.12}$$

où $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J/K$ est la constante de Boltzmann qui fixe les unités de l'entropie en mécanique statistique. De la forme de S , on vérifie immédiatement que lorsque qu'on est *certain* de la préparation d'un microétat, à savoir s'il s'agit d'un état pur avec soit $q_\lambda = 1$ ou $q_\lambda = 0$, il n'y a aucun manque d'information et donc, l'entropie correspondante est nulle. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les $\{q_\lambda\}$ peuvent être assimilées aux valeurs propres de l'opérateur densité dans la base des $\{|\Psi_\lambda\rangle\}$ ($D|\Psi_\lambda\rangle = q_\lambda|\Psi_\lambda\rangle$). Il vient ainsi

$$S = -k_B \text{Tr} D \ln D \tag{2.13}$$

comme définition équivalente de S .

Voici quelques autres propriétés de l'entropie :

- (i) *Positivité*. S est définie positive : $S \geq 0, \forall \{q_\lambda\}$.
 - (ii) *Maximum*. $S = k_B \ln M$ est la valeur maximum de S . Elle survient lorsque l'ensemble des $\{q_\lambda\}$ traduit une préparation équiprobable des microétats ($q_1 = q_2 \dots = q_M = 1/M$).
- En général, l'entropie satisfait à l'inégalité

$$S \leq k_B \ln M. \tag{2.14}$$

Cette inégalité se démontre à l'aide de la relation très utile :

$$S \leq -k_B \text{Tr} (D \ln D') \tag{2.15}$$

valable pour tout opérateur densité D' [1]. Ainsi, pour un opérateur de la forme $D' = D_0 = M^{-1} \mathbb{1}$, où tous les microétats sont équiprobables, nous avons dans une base $\{|\phi_\lambda\rangle\}$ de \mathcal{H} :

$$S \leq -k_B \sum_{\lambda} \langle \phi_\lambda | D \ln D_0 | \phi_\lambda \rangle$$

$$\begin{aligned} &\leq k_B \ln M \sum_{\lambda} \langle \phi_{\lambda} | D | \phi_{\lambda} \rangle \\ &\leq k_B \ln M, \end{aligned} \tag{2.16}$$

en utilisant la propriété de la trace de l'opérateur densité.

- (iii) *Additivité*. Soit l'opérateur densité $D = D_1 \otimes D_2$ dans $\mathcal{H} = \mathcal{H}^1 \otimes \mathcal{H}^2$ qui est produit tensoriel (corrélations nulles) de deux opérateurs densité D_1 et D_2 , agissant respectivement dans \mathcal{H}^1 et \mathcal{H}^2 . Alors, d'après (2.13), $S = S_1 + S_2$ et l'entropie devient additive.
- (iv) *Sous-additivité*. En présence de corrélations, $D \neq D_1 \otimes D_2$, et à partir de (2.15), on démontre sans difficulté l'inégalité $S \leq S_1 + S_2$ qui souligne bien l'idée intuitive que les corrélations diminuent l'entropie.
- (v) *Concavité*. Soit un ensemble d'opérateurs densité D_j ayant une pondération μ_j ($\sum_j \mu_j = 1$). Lorsqu'on les réunit pour former un mélange statistique unique, l'entropie correspondante satisfait à l'inégalité de concavité

$$S\left(\sum_j \mu_j D_j\right) \geq \sum_j \mu_j S(D_j), \tag{2.17}$$

laquelle se démontre aisément à l'aide de (2.15). L'incertitude sur la réalisation des hamiltoniens H_j [cf éq. (2.10)], pour un même ensemble, augmente le manque d'information par rapport au cas où chaque réalisation est considérée séparément.

C Équilibre et principe ergodique

2.C.1 Équilibre

Les quantités macroscopiques moyennes (aimantation, densité...) que l'on cherche à calculer, le sont à partir de *l'état d'équilibre* du système. Ce dernier se caractérise par les données certaines ou statistiques des "constantes du mouvement" (énergie, nombre de particules, etc.). Ces grandeurs sont stationnaires à l'équilibre et n'évoluent plus au niveau macroscopique en fonction du temps. Au niveau microscopique cependant, tel n'est pas le cas. Il persiste en effet une dynamique entre les divers microétats possibles de l'opérateur densité. L'origine de cette dynamique vient de l'hamiltonien H du système qui, en fait, n'est pas connu parfaitement. On ne peut prétendre à sa forme exacte, il subsistera toujours un ensemble de perturbations aléatoires, même infimes ($\{\delta H_j\} \ll H$), qui induiront ces transitions entre microétats qui ne sont pas en toute rigueur des états propres de H_{tot} . À titre d'exemple, considérons un cristal paramagnétique dont chacun des atomes du réseau porte un spin $\frac{1}{2}$ localisé et qui est plongé dans un champ magnétique externe. Un hamiltonien d'interaction $H_Z = -\mu \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_i$ (terme Zeeman) pour le système de spins favorisera donc l'orientation des spins dans la direction du champ. Maintenant, supposons que l'énergie totale du système de spins⁴ soit fixée à E , on pourra ainsi définir un ensemble de microétats $\{|s_1 \dots s_N\rangle\}$ à N spins satisfaisant cette contrainte mécanique. Si à un instant donné, le système est dans un microétat particulier d'énergie E (état propre de H_Z), il suffira d'attendre suffisamment longtemps pour qu'à l'aide d'infimes perturbations (influence du réseau par le biais des phonons, inhomogénéités du

4. La correction à cette énergie provenant des perturbations aléatoires est ici négligeable.

champ magnétique local par l'intermédiaire soit des défauts du réseau, des couches électroniques internes, de l'interaction hyperfine avec le noyau...etc.), des transitions entre divers microétats de même énergie E se produisent. Ainsi, au bout d'un temps $t \rightarrow \infty$, le système aura fait *l'échantillonnage* de tous les microétats satisfaisant à l'ensemble des contraintes mécaniques.

Il est important de souligner ici que si le système est préparé dans un microétat donné au temps $t = 0$, ce sont ces mêmes transitions "lentes mais incessantes" qui, en fonction du temps, amènent le système vers l'équilibre thermique. Ainsi, la marche vers l'équilibre par ce mécanisme est *irréversible* et peut être vue comme une *fuite de l'information*, fixant du même coup le sens de l'écoulement du temps. C'est précisément ce que signifie l'inégalité de concavité (2.17) qui montre en fait que si les perturbations aléatoires δH_j introduisent une évolution mal connue de l'opérateur densité $D(t) = \sum_j \mu_j U_j(t) D(0) U_j^\dagger(t)$, avec $\sum_j \mu_j = 1$, nous avons bien $S(t) \geq S(0)$. Ainsi l'entropie augmente lorsque le système évolue de manière irréversible vers l'équilibre.

La marche vers l'équilibre peut parfois s'effectuer à l'aide de perturbations et d'interactions parfaitement connues (non aléatoires). Prenons par exemple le cas de deux enceintes de gaz différents dilués, séparées par une cloison. Si chacune des particules obéit soit aux équations du mouvement classiques où encore à l'équation de Schrödinger, la mémoire de l'état initial est donc préservée. Si on ouvre la cloison cependant, on constate qu'au bout d'un temps infini, rien ne distingue un tel système à l'équilibre de celui où des perturbations aléatoires seraient à l'origine du mélange. On dit que là aussi il y a perte d'information "apparente" vers des degrés de liberté inaccessibles⁵. L'information 'manquante' est en fait contenue dans les *corrélations* entre les particules générées lors des collisions. Pour illustrer ce point, plaçons nous dans la limite semi-classique pour laquelle la dépendance temporelle de la fonction de distribution est régie par l'équation du mouvement (2.7) dans la limite semi-classique. Nous avons vu en effet que les collisions introduisaient des corrélations, lesquelles sont présentes à travers les densités en phase réduites (fonctions de distribution semi-classiques) $f_{n \geq 2}$ pour $n \geq 2$ particules. Comme cette équation du mouvement a été obtenue à partir de l'équation de Liouville qui est *réversible*, l'information (corrélations) sur les positions et quantités de mouvement se trouve *transférée* sur l'ensemble des densités en phase $f_{n \geq 2}$ de la hiérarchie BBGKY⁶, mais qui est en pratique inaccessible, c.-à-d. non mesurable. L'hypothèse avancée par Boltzmann, appelée "Stosszahlansatz" (chocs aléatoires ou chaos moléculaire), revient à négliger pour chaque collision la 'mémoire' provenant des collisions précédentes. Ainsi en posant $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}') \rightarrow f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f_1(\mathbf{r}', \mathbf{p}')$ dans le terme de collision de la densité réduite à deux corps, les corrélations sont négligées et *l'équation de Boltzmann* qui en résulte traduit dès lors une *irréversibilité*. La quantité

$$\mathbb{H} = - \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) [1 - \ln(h^3 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t))], \quad (2.18)$$

introduite par Boltzmann et qui est en fait $-k_B S_B$, permet de montrer que \mathbb{H} évolue en fonction de t vers un minimum ($d\mathbb{H}/dt \leq 0$), soit un maximum pour S_B ($dS_B/dt \geq 0$) à l'équilibre. C'est le contenu du fameux 'théorème- \mathbb{H} '⁷. Ainsi l'observation de la marche vers l'équilibre pour le gaz dilué traduit bien une augmentation apparente du désordre qui est bien décrite par l'entropie de Boltzmann S_B via le théorème-H. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que l'entropie exacte qui

5. Pour des objets parfaitement discernables comme des spins nucléaires localisés, le renversement du temps et le recouvrement de l'information initiale sur la configuration des spins est possible par un renversement du champ magnétique menant à *l'écho de spin*.

6. La hiérarchie BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) est un ensemble d'équations du mouvement couplant les différents f_n .

7. Boltzmann (1872).

résulte de la hiérarchie complète BBGKY et dont une partie de l'information est inaccessible demeure quant à elle, constante au cours du temps⁸.

Finalement, il est intéressant de faire remarquer qu'en pratique la présence de perturbations aléatoires a pour effet d'affaiblir les corrélations de sorte que S_B se rapproche de S .

2.C.2 Hypothèse ergodique

L'échantillonnage des microétats accessibles au cours d'un temps τ suffisamment long à l'état d'équilibre, nous permet de poser un principe fondamental en mécanique statistique, le principe *ergodique*. Ce principe effectue en effet un lien entre les diverses "répliques" du même système à un temps t_0 et l'échantillonnage des microétats en fonction du temps. Le nombre de répliques étant égal au nombre de microétats accessibles, il constitue un *ensemble statistique*. Le principe ergodique permet ainsi de faire l'équivalence entre une valeur moyenne temporelle et celle obtenue à partir d'un ensemble :

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \mathcal{A}(t) dt \\ &= \sum_{\lambda} \mathcal{P}_{\lambda} A_{\lambda} \equiv \langle A \rangle,\end{aligned}\tag{2.19}$$

tel que donné en (2.12). Ainsi, le nombre de systèmes N_{λ} , dans le microétat $|\psi_{\lambda}\rangle$ nous conduit à la probabilité de préparation $\mathcal{P}_{\lambda} = \lim_{N \rightarrow \infty} N_{\lambda}/N \equiv q_{\lambda}$, laquelle coïncide dans la limite N grand avec le poids statistique des microétats de l'opérateur densité en (2.12). Le concept d'ensemble statistique nous permet donc de nous affranchir de la dépendance temporelle pour toute valeur moyenne même si elle est implicite dans un macroétat d'équilibre.

D Ensembles

Dans la construction de l'opérateur densité pour un système macroscopique, notre manque d'information au niveau microscopique nous oblige donc à maximiser l'entropie. Cette maximisation cependant, est souvent accompagnée de contraintes "mécaniques" qui sont soit précises ou statistiques (énergie totale, nombre de particules, ... etc. fixées ou leurs valeurs moyennes fixées). Ces dernières donnent une information partielle sur le système et permettent en retour de définir le type d'ensemble.

8. Il est à noter qu'à l'aide de l'équation maîtresse, irréversible par construction, on pourrait montrer que le théorème-III se généralise à tout système statistique à l'approche de l'équilibre.

2.D.1 Ensemble microcanonique

Considérons un système macroscopique où l'énergie totale est fixée à $E + \delta E$ où δE est l'incertitude supposée faible ($\delta E \ll E$). Dans ce cas, il n'y a donc rien qui privilégie un microétat plutôt qu'un autre puisque tous satisfont à la contrainte. Il y a donc équiprobabilité et dès lors, $q_1 = q_2 \dots q_M = 1/M$. Selon (2.12),

$$S = k_B \ln M, \quad (2.20)$$

et l'entropie est maximale (*principe de Boltzmann*). Un tel ensemble est appelé *microcanonique*. L'opérateur densité dans un tel ensemble est donné par

$$D = \frac{1}{M} \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|. \quad (2.21)$$

Lorsque nous avons affaire à un système de taille macroscopique, le spectre en énergie est à toutes fins utiles continue. Dans ces conditions, nous faisons appel à la *densité d'états* en énergie $\rho(E)$. Cette dernière est reliée au nombre d'états M de la façon usuelle :

$$M = \rho(E) dE. \quad (2.22)$$

L'entropie pourra donc s'écrire

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega(E) + k_B \ln (dE/\delta E) \\ &\rightarrow k_B \ln \Omega(E) \end{aligned} \quad (2.23)$$

où le second terme est négligeable et peut être ignoré et avec cette fois $\Omega(E) = \rho(E)\delta E$ qui est le nombre d'états d'énergie E .

L'entropie nous permet de définir la quantité suivante :

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.24)$$

à savoir la *température absolue* T du système qui coïncide avec celle introduite en thermodynamique.

Pour deux systèmes d'énergie E_I et E_{II} , n'échangeant pas de façon appréciable d'énergie de sorte que $E = E_I + E_{II}$ (constante), l'entropie totale découle de la propriété d'additivité. Par la condition d'équilibre traduisant une entropie maximale, nous avons

$$\ln \Omega(E_I) + \ln \Omega(E_{II}) = \max \quad (2.25)$$

ou encore

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I)}{\partial E_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II})}{\partial E_{II}}, \quad (2.26)$$

ce qui implique égalité des températures, $T_I = T_{II} = T$ à l'équilibre.

Si les systèmes I et II sont de part et d'autre d'un piston amovible, les volumes des enceintes satisfont à la contrainte $V_I + V_{II} = V$ (constant), avec évidemment la même contrainte sur l'énergie que précédemment. Dès lors, la condition d'équilibre s'écrit

$$\ln \Omega(E_I, V_I) + \ln \Omega(E_{II}, V_{II}) = \max, \quad (2.27)$$

ou

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I, V_I)}{\partial V_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II}, V_{II})}{\partial V_{II}}. \quad (2.28)$$

Si nous introduisons la variable P de *pression*, conjuguée au volume V , *via* la relation

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{k_B T}, \quad (2.29)$$

alors l'équilibre est atteint lorsqu'il y a égalité des pressions $P_I = P_{II}$.

Nous pouvons répéter la même démarche lorsque les cloisons sont poreuses et qu'il y a échange de particules. Donc, si en plus des contraintes sur l'énergie et le volume, on ajoute celle sur le nombre de particules, $N_I + N_{II} = N$ (constant), la condition d'équilibre devient alors

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I, V_I, N_I)}{\partial N_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II}, V_{II}, N_{II})}{\partial N_{II}}. \quad (2.30)$$

La variable conjuguée au nombre de particules sera le *potentiel chimique* μ

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial N} &= - \frac{\mu}{k_B T} \\ &= \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

et à l'équilibre, $\mu_I = \mu_{II} = \mu$.

2.D.2 Ensembles canonique, isobare-isotherme et grand-canonique

Si nous reprenons le cas des systèmes I et II échangeant de l'énergie, avec E_I l'énergie d'un sous-système et E_{II} l'énergie du système représentant le reste de l'univers. Bien qu'on ait toujours la contrainte $E_I + E_{II} = E$ (constant), les fluctuations d'énergie du système II sont négligeables comparativement au système I. On dit que le système I est en *contact thermique* avec un réservoir R. À l'équilibre, l'énergie du système I n'est fixée qu'en moyenne, à savoir $\langle H_I \rangle = \text{cste}$. (dans ce qui suit, nous omettrons l'indice I). Un tel ensemble est dit *canonique*.

Lorsque maintenant il y a en plus de l'énergie, échange de particules entre le sous-système et le réservoir, nous avons deux contraintes statistiques, à savoir $\langle H \rangle = \text{cste}$. et $\langle N \rangle = \text{cste}$. Un tel ensemble est appelé *grand-canonique*.

Afin de déterminer les opérateurs densité pour ces deux ensembles de sous-systèmes, on doit, comme toujours, maximiser l'entropie S , mais en tenant compte des contraintes statistiques. À celles-ci s'ajoute évidemment la condition de normalisation $\text{Tr } D = 1$. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, il nous faut chercher les extremums (maximums) de la fonction

$$F = S(D) - \sum_i \zeta_i \text{Tr } D A_i - \zeta_0 \text{Tr } D. \quad (2.32)$$

La condition $\delta F = 0$ aux extremums, nous conduit à

$$\text{Tr } \delta D [\ln D + \sum_i \zeta_i A_i + \zeta_0 + \mathbb{1}] = 0, \quad (2.33)$$

où nous avons redéfini les multiplicateurs de Lagrange en posant $\zeta_{0,i} \rightarrow \zeta_{0,i}/k_B$. Pour des variations arbitraires de D dans \mathcal{H}_H , cela entraîne

$$D = \frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i}}{Z}, \quad (2.34)$$

qui est la distribution de *Boltzmann-Gibbs*. On peut montrer facilement à l'aide de l'inégalité (2.15) que l'opérateur densité ainsi obtenu correspond bien au maximum d'entropie.

Comme $\text{Tr } D = 1$, (2.34) nous permet d'introduire une fonction très importante en mécanique statistique, la *fonction de partition*,

$$Z = \text{Tr } e^{-\sum_i \zeta_i A_i} \quad (2.35)$$

En fait, la connaissance explicite de cette fonction pour un système donné nous permet en principe d'avoir accès à toutes les valeurs moyennes macroscopiques, fluctuations et fonctions de corrélation d'observables, bref à toute l'information macroscopique à l'équilibre désirable. C'est donc un outil équivalent à l'opérateur densité. Par exemple, les valeurs moyennes d'observables $\langle A_i \rangle$ s'obtiennent par de simples dérivées de Z :

$$\begin{aligned} \langle A_i \rangle &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \zeta_i} \\ &= Z^{-1} \text{Tr } A_i e^{-\sum_k \zeta_k A_k} \\ &= \text{Tr } D A_i. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Comme nous le verrons au prochain chapitre, les dérivées successives de Z permettent d'obtenir les fluctuations autour de la valeur moyenne et évidemment, les corrélations spatiales. En pratique cependant, pour les systèmes où les particules interagissent, il est rare que l'on puisse parvenir à un calcul exact de la fonction de partition. Les calculs se font donc à travers des schémas d'approximation que nous aurons l'occasion de discuter lors des applications (voir § 2.E). À partir de l'expression pour l'entropie statistique, on peut écrire

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr } D \ln D \\ &= k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Les variables naturelles de Z étant les multiplicateurs de Lagrange ζ_i , celles de l'entropie sont en fait les valeurs moyennes $\langle A_i \rangle$. La différentielle totale de l'entropie est donnée par

$$dS = k_B \sum_i \zeta_i d(\langle A_i \rangle), \quad (2.38)$$

d'où

$$\frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} = k_B \zeta_i. \quad (2.39)$$

On en conclut que $\langle A_i \rangle$ et ζ_i sont conjuguées et par conséquent, (2.37) apparaît d'emblée comme une transformée de Legendre.

Ensemble canonique Pour l'ensemble canonique, $\langle A \rangle = \langle H \rangle = E$ et selon (2.39) et (2.24), $\beta \equiv \zeta = (k_B T)^{-1}$ est proportionnel à l'inverse de la température. La fonction de partition devient

$$Z_c = \text{Tr } e^{-\beta H}. \quad (2.40)$$

L'entropie quant à elle, s'écrit comme

$$S = k_B \beta E + k_B \ln Z_c. \quad (2.41)$$

L'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$\begin{aligned} F = F(T, V, N) &\equiv -k_B T \ln Z_c \\ &= E - TS, \end{aligned} \quad (2.42)$$

qui est donc la transformée de Legendre de l'énergie interne $E = E(S, V, N)$, ayant l'entropie S comme variable naturelle. Ici, le volume V et le nombre de particules N sont des données fixes de l'ensemble canonique. La différentielle de l'énergie libre d'Helmholtz est donnée par

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} dN - S dT - T dS \\ &= -P dV + \mu dN - S dT \end{aligned} \quad (2.43)$$

où nous avons utilisé les relations thermodynamiques pour la pression $(\partial E / \partial V)_{S, N} = -P$ et le potentiel chimique $(\partial E / \partial N)_{S, V} = \mu$. On note ici que l'ajout de particules (dN) au système s'exprime comme un "travail" μdN . Suivant (2.43), on obtient les relations thermodynamiques suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} &= -P, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} &= -S. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Finalement, dans l'ensemble canonique, la pression s'exprime à travers l'équation d'état

$$P = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}, \quad (2.45)$$

qui relie la température, le volume et le nombre de particules à la pression.

Ensemble isobare-isotherme L'approche ci-dessus pour l'ensemble canonique se généralise aisément au cas où des paramètres (comme le volume V par exemple) deviennent statistiques ou même lorsque des champs extérieurs (magnétique, électrique...etc.) se couplent au système et effectuent un travail. En fait, chacun de ces termes peut être assimilé à un des éléments de la somme au second membre de droite dans (2.35). Maintenant, si l'on considère seulement le volume comme variable *statistique* supplémentaire, on peut écrire pour l'entropie

$$S = k_B \ln Z_I + \frac{E}{T} + k_B \zeta_p V, \quad (2.46)$$

et à partir de (2.34), on retrouve

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial V} &= k_B \zeta_P \\ &= \frac{P}{T}.\end{aligned}\tag{2.47}$$

Ainsi, on introduit le *potentiel thermodynamique isobare-isotherme*

$$G(T, P, N) \equiv -k_B T \ln Z_I(T, P, N) = E - TS + PV.\tag{2.48}$$

La fonction de partition de cet ensemble isobare-isotherme prend la forme

$$Z_I(T, P, N) = \int dV \operatorname{Tr} e^{-\beta(H+PV)}.\tag{2.49}$$

Comme précédemment, $E = E(S, V, N)$, et la différentielle totale du potentiel devient

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,\tag{2.50}$$

d'où l'on tire

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} &= V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} &= -S,\end{aligned}\tag{2.51}$$

pour les dérivées du potentiel thermodynamique.

Ensemble grand-canonique L'approche ci-dessus se généralise immédiatement au cas de l'ensemble grand-canonique pour lequel le nombre de particules et l'énergie sont fixées statistiquement. Dans ce cas, on utilise l'expression générale de la fonction de partition pour écrire

$$Z_G(T, \zeta_N, V) = \operatorname{Tr} e^{-\beta H - \zeta_N N},\tag{2.52}$$

où ζ_N est le multiplicateur de Lagrange lié à la contrainte du nombre moyen N de particules. Ici la trace s'effectue sur des états de \mathcal{H}_H à *nombre de particules variables* (espace de Fock). De la même manière que précédemment, l'entropie devient pour cet ensemble

$$S = k_B \ln Z_G + k_B \beta E + k_B \zeta_N N.\tag{2.53}$$

Selon (2.39) et (2.31), nous avons

$$\frac{\partial S}{\partial N} = k_B \zeta_N = -\frac{\mu}{T}\tag{2.54}$$

et le *grand potentiel* thermodynamique A s'écrit

$$\begin{aligned}A(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_G \\ &= E - \mu N - TS\end{aligned}\tag{2.55}$$

et sa différentielle totale devient :

$$dA = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2.56)$$

De la même manière que ci-dessus, on trouve facilement

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\mu} &= -S, \\ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= -P, \\ \left(\frac{\partial A}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= -N, \end{aligned} \quad (2.57)$$

comme relations thermodynamiques du grand potentiel.

E Approche variationnelle

La difficulté qu'entraîne le calcul explicite de la fonction de partition ou de l'opérateur densité nous oblige la plupart du temps à avoir recours à des méthodes d'approximation. Parmi ces méthodes figure la théorie de perturbation. Cependant, elle est parfois d'un intérêt limité, en particulier lorsque la perturbation devient importante. Dans cette section, on se propose de discuter une autre approche qui, bien que moins systématique, a le mérite d'être non perturbative et de faire appel à l'intuition physique. C'est *l'approche variationnelle* qui, à l'instar de celle couramment utilisée en mécanique quantique, peut être vue comme une approche *non perturbative*, c.-à-d. qu'en la comparant avec l'approche perturbative pour un problème précis, elle correspondrait à une sommation infinie de termes de perturbation.

Si l'on se reporte à l'obtention de l'opérateur densité en (2.34), D était tel qu'il correspondait à un extremum de l'entropie statistique. Cet extremum est en fait bien un maximum. Il est possible de le montrer en utilisant l'inégalité (2.15) pour un opérateur densité $D_E \neq D$, à savoir

$$S(D_E) < -k_B \text{Tr } D_E \ln D \quad (2.58)$$

En utilisant (2.34), l'inégalité devient

$$S(D_E) < k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \text{Tr } D_E A_i. \quad (2.59)$$

Si D_E est choisi tel que $\text{Tr } D_E A_i = \langle A_i \rangle$, alors

$$\begin{aligned} S(D_E) &< k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle \\ &< S(D) \end{aligned} \quad (2.60)$$

et il en découle que l'entropie statistique pour tout autre opérateur densité D_E est nécessairement plus petite que $S(D)$, telle que donnée en (2.13) et ce, même si D_E est choisi de façon à satisfaire aux contraintes statistiques (2.36). Néanmoins, comme la fonction de partition Z ou le potentiel thermodynamique $-k_B T \ln Z$ ont un grand intérêt et qu'en pratique, la trace de la fonction de partition est souvent difficile à calculer, on est souvent obligé à remplacer D par un opérateur densité *d'essai* D_E , tel que Z devienne calculable.

En pratique, on choisira une classe d'opérateurs D_E , guidée par l'intuition physique et qui dépendra d'un ou plusieurs *paramètres variationnels*. Le "meilleur D_E " sera obtenu à partir de l'inégalité (2.60), en maximisant le premier membre de l'expression suivante

$$S(D_E) - k_B \sum_i \zeta_i \text{Tr } D_E A_i < k_B \ln Z, \quad (2.61)$$

par rapport au(x) paramètre(s) variationnel(s), afin qu'il se rapproche le plus de l'expression exacte $k_B \ln Z$. Cette maximisation est vue sous l'angle de l'entropie statistique, mais lorsque l'on multiplie chaque côté de l'inégalité par $-T$, cela revient à écrire

$$\mathcal{F}_E \equiv k_B T \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle_E - TS(D_E) > F(D) \quad (2.62)$$

et donc, à minimiser l'énergie libre d'essai \mathcal{F}_E . Vue sous cet angle, cette procédure se rapproche d'emblée de celle utilisée en mécanique quantique pour la résolution de l'équation de Schrodinger, lorsque l'énergie est minimisée à l'aide d'une fonction d'onde d'essai.

Chapitre 3

INTRODUCTION AUX TRANSITIONS DE PHASE

La phénoménologie des transitions de phase représente un vaste domaine de la physique. Il s'étend en effet de l'éclosion de l'univers primordial en cosmologie, aux particules élémentaires jusqu'à des phénomènes plutôt quotidiens en physique de la matière condensée comme la fusion de la glace en passant par la métallurgie, le magnétisme, vers des phénomènes quantiques macroscopiques comme la supraconductivité et la suprafluidité ... Bien qu'apparaissant sous de multiples formes, les transitions de phase présentent des propriétés très similaires. C'est le cas notamment des transitions de phase du second ordre que nous aborderons plus en détail dans ce chapitre. Leur description théorique constitue une des percées les plus remarquables de la physique au cours des cinquante dernières années.

A Considérations de base

On distingue deux grandes classes de transitions de phase¹ : la transition *discontinue* ou de *premier ordre* et la transition *continue* ou du *second ordre*². Ces transitions se distinguent par l'émergence, en fonction d'un certain paramètre physique comme la température, la pression, le champ magnétique, ..., d'une valeur moyenne d'équilibre non nulle macroscopique appelée *paramètre d'ordre*. Son émergence est le résultat (pas toujours!) d'une brisure spontanée de symétrie du système étudié.

La transition du premier ordre se caractérise par l'existence d'une *chaleur latente* liée à des sauts d'entropie à la transition et du paramètre d'ordre qui sont reliés à des dérivées premières de l'énergie libre (voir note 2). En revanche, pour une transition continue ou du second ordre, il n'y a pas d'énergie latente et de saut du paramètre d'ordre à la transition, lequel émerge progressivement à partir de zéro à la transition.

Un exemple quotidien de transition discontinue est celui entre les états liquide et solide. Pour l'eau par exemple, lorsqu'à pression atmosphérique l'on abaisse la température à partir de l'état liquide, on atteint la température dite de transition T_t où apparaît "brutalement" une quantité macroscopique de glace dont la densité, différente du liquide, peut être identifiée au paramètre d'ordre. À T_t , la partie solide peut être considérée en équilibre ou en coexistence avec le liquide. Comme on le

1. Ces deux catégories excluent les transitions de phase dites *topologiques*. Ces dernières sont abordées brièvement plus loin dans ce chapitre.

2. La classification premier, second ordre, ... des transitions de phase est due à Erhenfest qui associe l'ordre ' n ' de la transition à une discontinuité de la dérivée ' n^e ' de l'énergie libre.

sait, l'agitation thermique des molécules de H₂O dans l'état liquide est telle que cet état ne présente pas de symétrie particulière. Cependant, H₂O solide est un cristal ordonné de symétrie cubique-face-centrée (cfc), impliquant la présence de liaisons cristallines (van der Waals et ponts hydrogènes). La formation discontinue de la glace à T_f libère alors cette énergie sous forme la chaleur latente, laquelle est associée aux liaisons cristallines. Le changement de symétrie, cependant, n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'une transition discontinue. La transition liquide-gaz, par exemple, peut également être discontinue, même s'il n'y pas de différence de symétrie entre ces deux états de la matière. Par contre, cela diffère en général d'une transition de nature magnétique comme l'apparition d'une aimantation spontanée pour le Fe en dessous de 1042K, qui est continue. Il en va de même des transitions métal-supraconducteur (Hg, Sn, ..., oxydes de cuivre, composés organiques, K₃C₆₀, etc.), liquide-suprafluide (⁴He et ³He), etc.

3.A.1 Transition de phase pour un fluide

De façon générale à T_f , on appellera équilibre entre différents états de la matière, *équilibre de phases*. Pour le solide, le liquide ou le gaz, la condition d'équilibre entre deux phases équivaut à poser

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1 &= \mu_2, \end{aligned} \tag{3.1}$$

pour la température, la pression et le potentiel chimique de deux sous-systèmes. Il est clair que pour les transitions pouvant survenir entre ces trois phases, l'ensemble isobare-isotherme est le plus approprié. Dans ce dernier, le potentiel de Gibbs $G(T, P, N)$ qui est extensif, peut être mis sous la forme

$$G(T, P, N) = N g(T, P), \tag{3.2}$$

où l'énergie libre par particule $g(T, P)$ est une fonction de la pression et de la température. À partir de (2.38), nous en déduisons que cette fonction coïncide avec le potentiel chimique :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} &= \mu(T, P) \\ &= g(T, P), \end{aligned} \tag{3.3}$$

de sorte que μ peut être vu comme l'énergie libre par particule. La condition d'équilibre

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P), \tag{3.4}$$

relie alors T et P et permet donc de construire une *ligne d'équilibre* entre les deux phases considérées. De faibles variations le long de la ligne d'équilibre, la condition devient

$$\mu_1(T + \delta T, P + \delta P) = \mu_2(T + \delta T, P + \delta P), \tag{3.5}$$

Dont le développement au premier ordre conduit à l'égalité des différentielles totales $d\mu_1 = d\mu_2$, soit

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T dP, \tag{3.6}$$

ce qui nous autorise à établir

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (3.7)$$

qui est la relation de *Clausius-Clapeyron*, une relation thermodynamique très importante dans l'étude des transitions discontinues. Ici, $s_{1,2} = -(\partial \mu_{1,2} / \partial T)$ et $v_{1,2} = (\partial \mu_{1,2} / \partial P)$ sont respectivement l'entropie et le volume par particule dans les phases 1 et 2. Cette relation peut également être mise sous la forme

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T(v_1 - v_2)}, \quad (3.8)$$

où $\Delta q = T(s_1 - s_2)$ est la *chaleur latente*, à la transition le long de la ligne d'équilibre.

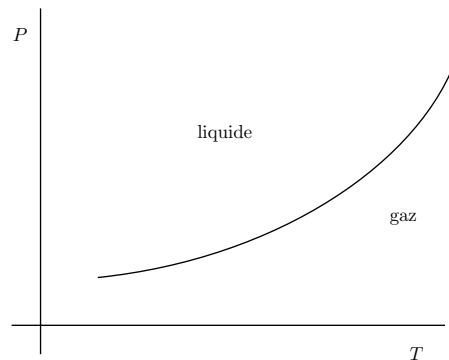


FIGURE 3.1

Ligne de transition de premier ordre liquide-gaz

Prenons la transition gaz-liquide, nous savons par expérience qu'en raison de l'agitation thermique, le volume par molécule ou par atome est supérieur pour le gaz que pour le liquide, ce qui implique $v_1 > v_2$. L'agitation thermique impose donc une incertitude plus grande sur la position de la particule, d'où une entropie plus importante pour le gaz que pour le liquide, à savoir $s_1 > s_2$. La chaleur latente est donc positive lorsque l'on passe du gaz au liquide ($\Delta q > 0$) et il en découle un coefficient positif pour la ligne d'équilibre ($dP/dT > 0$, fig. 3.1).

L'application de la relation Clausius-Clapeyron pour la transition de fusion liquide-solide est très similaire et donne dans la majorité des cas un $dP/dT > 0$. L'existence de liaisons cristallines dans la phase solide indique que la chaleur latente est plus grande qu'à la transition liquide-gaz, d'où un coefficient en pression plus grand et une montée plus rapide de la ligne d'équilibre. Quant au signe de dP/dT pour la transition de fusion, il y a quand même une exception à la règle en ce qui concerne H_2O . En effet, comme la glace flotte sur l'eau, nous avons $v_1 < v_2$ et ce, bien que $s_1 > s_2$, en raison de l'ordre cristallin. Le coefficient en pression est donc négatif dans ce cas particulier ($dP/dT < 0$), d'où la diminution de la température de transition sous pression. C'est ce qui explique la possibilité de faire du patin à glace l'hiver, le crépitement accentué de la neige sous notre poids par temps très froid, etc. La transition de sublimation entre les phases gazeuse et solide apparaît toujours, quant à elle, avec un $dP/dT > 0$. Maintenant, si nous combinons les lignes d'équilibre pour les trois possibilités de transition, on voit qu'il existe un point de rencontre, le *point triple*, où les trois phases gaz, liquide et solide sont en équilibre (fig. 2).

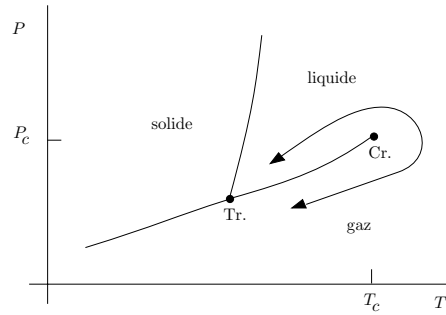


FIGURE 3.2

Diagramme (P, T) pour les phases solide, liquide et gazeuse. À noter que la ligne d'équilibre liquide-gaz se termine par un point critique du second ordre pouvant être contourné continûment.

Avant de clore cette sous-section, nous voudrions mettre en relief une caractéristique fort importante des transitions gaz-liquide, à savoir l'existence d'un *point critique*. En fait, l'application d'une pression de plus en plus grande le long de la ligne d'équilibre fera en sorte de comprimer les molécules dans un espace de plus en plus restreint et ce, plus rapidement pour le gaz que pour le liquide. Il s'ensuit que pour une pression critique P_c suffisamment grande, $v_1 = v_2$. Or, comme le liquide et le gaz possèdent les mêmes éléments de symétrie, lorsque $v_1 = v_2$, rien ne distingue le gaz du liquide. Dans ces conditions, $s_1 = s_2$ et il n'y a plus de chaleur latente à la température de transition qu'on appellera *température critique* T_c . La transition devient donc *continue* ou du *second ordre*. Il est intéressant de noter que puisqu'à $T > T_c$, le liquide et le gaz cessent d'être discernables, nous pouvons passer continûment du liquide au gaz, sans qu'il y ait transition de phase et ce, en contournant le point critique (fig. 3.1)³. L'existence de ce point critique explique par exemple pourquoi l'hélium ne peut se liquéfier qu'en dessous de $T_c = 5.2\text{K}$, peu importe la pression appliquée. De façon plus générale cependant, cela n'implique pas que toutes les transitions du second ordre soient précédées d'une ligne de transition du premier ordre. C'est le cas notamment des transitions *magnétiques*, *supraconductrices*, *suprafluides*, ... sous des conditions normales.

En terminant, comme à $T < T_c$, les volumes des phases liquide et vapeur ne sont pas égaux, il s'ensuit qu'à chaque valeur (P, T) de la ligne d'équilibre correspond deux densités $\rho_G = N_1/V_1$ et $\rho_L = N_2/V_2$ pour le gaz et le liquide dans le diagramme P vs ρ . On peut dès lors construire une *ligne de coexistence* (fig. 3.3), ligne en caractère gras) entre les deux phases à partir du point critique ρ_c . Sur cette figure, nous pouvons également tracer les *isothermes*, que sont les courbes P vs ρ . On remarque alors qu'à très haute température, lorsque $T \gg T_c$, la pression varie linéairement avec ρ selon la relation bien connue pour les gaz parfaits :

$$P = \rho k_B T / M. \quad (3.9)$$

Cependant, à l'approche du point critique, on constate que la forme des isothermes n'est plus linéaire. Cette propriété signifie en fait que les molécules ne sont plus indépendantes et que les interactions entre molécules introduisent des déviations sévères à la loi des gaz parfaits.

3. Une ligne dite de *crossover*, appelée ligne de Widom, est franchie lors du contournement du point critique.

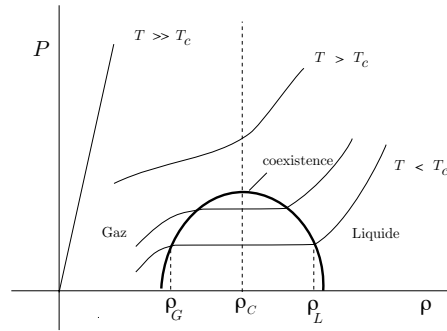


FIGURE 3.3
Isothermes de la transition gaz-liquide pour un fluide.

3.A.2 Analogie magnétique

Les transitions ferromagnétiques sont en général continues et ne présentent pas de chaleur latente au point critique. À $T < T_c$, ce type de système présente une aimantation spontanée d'équilibre $M_0(T)$, en l'absence de champ magnétique appliqué h . Cet état possède en champ nul une double dégénérescence $\pm M_0(T)$ puisque le système doit rester invariant sous renversement du temps. On constate en fait que si nous appliquons un champ magnétique infinitésimal, l'aimantation s'oriente "en bloc" dans la direction du champ. Si le champ augmente en amplitude, le système présentera une aimantation M plus grande que celle d'équilibre $M_0(T)$ à $h = 0$. Maintenant, si on renverse la direction du champ, à savoir lorsque $h = 0^+ \rightarrow 0^-$, l'aimantation totale bascule, c.-à-d. $M_0(T) \rightarrow -M_0(T)$. Comme ces deux états sont dégénérés, il n'y a donc pas de chaleur latente (fig. 3.5). De la même manière que pour un fluide, nous pouvons tracer des isothermes de M vs h , où ici h est l'analogie de la pression et M la variable extensive, analogue à la densité. On constate alors qu'à l'instar de la relation entre P et ρ , la relation entre M et h n'est plus linéaire au voisinage du point critique, soulignant ainsi l'importance des interactions entre spins individuels à l'approche de T_c .

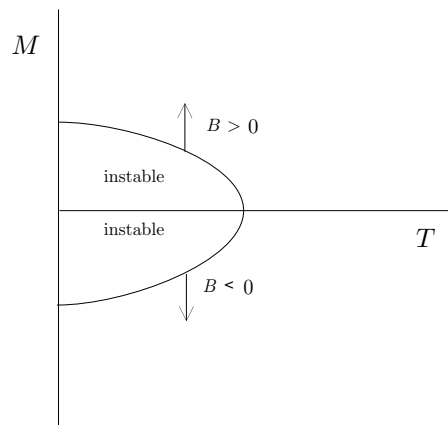


FIGURE 3.4
Diagramme (M_0, T) en présence d'un champ magnétique.

B Comportement critique à l'approche d'une transition continue

Une caractéristique fondamentale des transitions continues est la singularité de certaines fonctions de réponse au point critique. Pour la transition gaz-liquide par exemple, la *compressibilité isotherme* définie par

$$\kappa(T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad (3.10)$$

est singulière à T_c . La compressibilité traduit la réponse en volume sous l'action d'une variation de pression. La singularité de celle-ci proche de T_c peut être mise sous la forme *d'une loi de puissance* :

$$\begin{aligned} \kappa(T) &\sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c) \\ &(T_c - T)^{-\gamma'} \quad (T < T_c), \end{aligned} \quad (3.11)$$

où γ et γ' sont appelés *exposants critiques*. Ils caractérisent de façon quantitative le degré de divergence de $\kappa(T)$. Expérimentalement, la mesure minutieuse de $\kappa(T)$ pour H_2O , près de T_c révèle que $\gamma = \gamma' \simeq 1.2$, alors que pour la transition gaz-liquide pour ${}^4\text{He}$ à la pression critique, $\gamma = \gamma' \simeq 1.3$.

Lorsque $T \rightarrow T_c^\pm$, les transitions liquide-gaz et para-ferromagnétique présentent des analogies étonnantes. On constate en effet que l'analogue de la compressibilité isotherme pour les systèmes magnétiques, à savoir la susceptibilité magnétique en champ nul,

$$\chi(T) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_{T, h \rightarrow 0}, \quad (3.12)$$

présente aussi une singularité à la transition ferromagnétique. En champ nul, elle est de la forme

$$\begin{aligned} \chi(T) &\sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c) \\ &(T_c - T)^{-\gamma'} \quad (T < T_c). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Expérimentalement, pour le fer et le nickel, on observe que $\gamma = \gamma' \simeq 1.3$, valeur qui coïncide essentiellement avec celle de la compressibilité pour la transition gaz-liquide, pourtant de nature très différente!

Dans la limite $h \rightarrow 0$ et pour $T < T_c$, l'intégration de (3.12) nous conduit à

$$M(T, h) = M_0(T) + \chi(T)h, \quad (3.14)$$

en réponse linéaire. Ici, $M_0(T)$ est l'aimantation (paramètre d'ordre) d'équilibre en champ nul, laquelle pour une transition continue s'annule en loi de puissance lorsque $T \rightarrow T_c^-$:

$$M_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad (3.15)$$

, où β est un autre exposant critique de la transition. Les observations expérimentales montrent que pour des systèmes comme le Fe et le Ni, $\beta \simeq .35$. Il est intéressant de noter ici que pour la transition gaz-liquide, l'analogue de l'aimantation spontanée est la différence de densités entre liquide et gaz, $\rho_L - \rho_G$, et il existe une dépendance en température très similaire (ligne de coexistence de la fig. 3.5) :

$$\rho_L - \rho_G \sim (T_c - T)^\beta. \quad (3.16)$$

B. Comportement critique à l'approche d'une transition continue

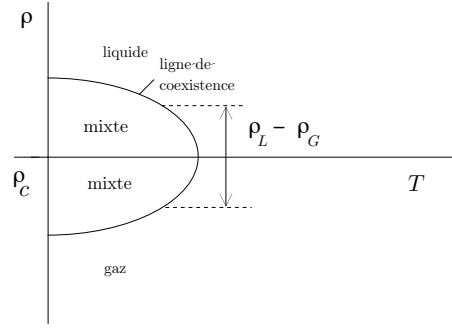


FIGURE 3.5

Variation de la différence de densité $\rho_L - \rho_G$ (paramètre d'ordre) en fonction de la température à la ligne de coexistence entre fluide et gaz.

Pour H_2O par exemple, $\beta \simeq .35$, valeur qui coïncide essentiellement avec celle observée pour la transition magnétique.

L'absence de chaleur latente à T_c pour une transition du second ordre n'implique pas nécessairement l'absence de singularités pour la chaleur spécifique. Par définition, nous avons pour un fluide (système magnétique) :

$$\begin{aligned} C_{V(h)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V(h)} \\ &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V(h)}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

où $Q = TS$ est la chaleur. Ainsi, la chaleur dégagée par la transition au point critique s'exprime comme

$$\Delta Q = \int_{T_c^-}^{T_c^+} C_{V(h)} dT. \quad (3.18)$$

Donc en absence de chaleur latente à une transition de second ordre, on doit avoir $\Delta Q \equiv 0$, ce qui impose en retour une contrainte sur une singularité éventuelle de la chaleur spécifique. En effet, si on pose l'existence d'un comportement singulier de la forme :

$$\begin{aligned} C_{V(h)} &\sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c) \\ &\sim (T_c - T)^{-\alpha'} \quad (T < T_c), \end{aligned} \quad (3.19)$$

où α et α' sont les exposants critiques, alors (3.18) impose $\alpha^{(1)} < 1$. L'exposant de la chaleur spécifique est en général faible et figure parmi les plus difficiles à mesurer expérimentalement. En guise d'illustrations, mentionnons que pour la transition gaz-liquide de l' 4He par ex., $\alpha \simeq .127$ et $\alpha' \simeq .159$, alors que pour la transition antiferromagnétique de FeF_2 , on observe $\alpha = \alpha' \simeq .112 \pm .044$. Pour la transition ferromagnétique du fer, cependant, la chaleur spécifique ne diverge pas mais semble plutôt montrer un pic et correspond à $\alpha < 0$. Pour la transition métal-supraconducteur comme pour l'aluminium à $T_c \sim 1K$, il y a une *saut* de chaleur spécifique correspondant à $\alpha = 0$.

Strictement à T_c , nous avons vu que la croissance *non linéaire* de M avec h ou encore de $\rho_L - \rho_G$ avec $(P - P_c)$ nous renseigne sur les interactions entre les constituants (spins ou molécules). Il

est en fait possible d'introduire un autre exposant critique, δ , lié à la non-linéarité des isothermes critiques, soit

$$M \sim h^{1/\delta}, \quad (T = T_c) \quad (3.20)$$

pour la transition ferromagnétique et

$$\rho_L - \rho_G \sim |P - P_c|^{1/\delta} \quad (T = T_c), \quad (3.21)$$

pour la transition liquide-gaz. Pour le fer et le nickel, on observe la valeur $\delta \simeq 4.3$ alors que pour H_2O et ${}^4\text{He}$, $\delta \simeq 4$ et $\delta \simeq 3.95$, respectivement. Donc ici encore, même si les systèmes sont très différents au niveau microscopique, il se dégage une certaine *universalité* dans les comportements critiques.

3.B.1 Paramètre d'ordre et corrélations

Nous avons mentionné ci-dessus que la description des transitions de phase se caractérise par l'existence d'une valeur moyenne statique macroscopique non nulle $\phi_0(T)$ à $T < T_c$, appelée le *paramètre d'ordre*. Pour une transition continue sans chaleur latente, le paramètre d'ordre s'annule de façon *continue* lorsque $T \rightarrow T_c^-$, alors que pour celle de premier ordre, $\phi_0(T)$ passe *discontinûment* d'une valeur finie (macroscopique) à zéro (fig. 3.6). Ainsi, pour la transition gaz-liquide, le paramètre d'ordre est donné par $\phi_0 \equiv \rho_L - \rho_G$, alors que pour un ferroaimant, $\phi_0 \equiv M_0$. Comme ϕ_0 est une valeur moyenne d'ensemble, il y aura obligatoirement, en tant que variable interne, des *fluctuations* du paramètre d'ordre dans l'espace et dans le temps. Nous sommes donc amenés naturellement à considérer les *corrélations* spatiales (statiques), voire même temporelles (dynamiques) du paramètre d'ordre. C'est en fait précisément l'objet de la théorie moderne des transitions de phase que d'étudier les fluctuations critiques de ϕ près de T_c , en tant que source des singularités observées au point critique, ainsi que de la similarité frappante des exposants critiques pour divers systèmes. C'est le défi relevé par la physique statistique qui est parvenue à une description théorique unifiée de ces phénomènes.

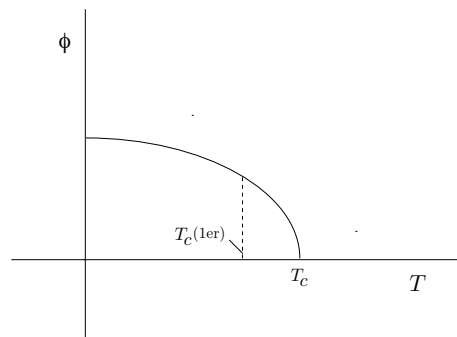


FIGURE 3.6

Variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition continue et discontinue.

Il est possible d'illustrer l'importance des corrélations à l'approche d'un point critique à l'aide d'un phénomène étonnant, connu depuis plus d'un siècle pour la transition liquide-gaz, qui est celui de *l'opalescence critique*. Lorsque nous approchons cette transition à partir de la phase gazeuse le point critique en température, on observe l'apparition de fluctuations importantes de la densité qui

Exposant	Magnétisme	Liquide-gaz	T
α	$C_H \sim \epsilon ^{-\alpha}$	$C_V \sim \epsilon ^{-\alpha}$	$T \rightarrow T_c^\pm$
β	$M \sim \epsilon ^\beta$	$\rho_L - \rho_G \sim \epsilon ^\beta$	$T \rightarrow T_c^-$
γ	$\chi(T) \sim \epsilon ^{-\gamma}$	$\kappa(T) \sim \epsilon ^{-\gamma}$	$T \rightarrow T_c^\pm$
δ	$M \sim B^{1/\delta}$	$\rho_L - \rho_G \sim P - P_c ^{1/\delta}$	$T = T_c$
η	$G_M(r) \sim 1/r^{d-2+\eta}$	$G_n(r) \sim 1/r^{d-2+\eta}$	$T = T_c$
ν	$\xi \sim \epsilon ^{-\nu}$	$\xi \sim \epsilon ^{-\nu}$	$T \rightarrow T_c^\pm$

TABLE 3.1

Indices critiques statiques pour les systèmes magnétiques et fluides. Le paramètre critique fonction de la température $\epsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c}$.

se traduisent par la formation et la vaporisation incessantes au cours du temps de gouttelettes de liquide. Plus on se rapproche de T_c et plus la taille de ces gouttelettes augmente pour finalement atteindre une taille macroscopique à T_c . D'un point de vue dynamique, le temps mis par les gouttelettes pour se vaporiser ou se former devient alors très grand, c'est ce qu'on appelle le *ralentissement critique*. Il indique tout simplement que l'équilibre entre gaz et liquide à T_c est long à réaliser. C'est ainsi que pour $T \rightarrow T_c$, la taille moyenne des gouttelettes devient suffisamment grande pour que la lumière visible de longueur d'onde de l'ordre du micron soit diffusée de façon accrue par le système qui cesse par exemple d'être transparent pour acquérir une apparence "laiteuse", d'où le phénomène d'opalescence critique⁴.

La formation de gouttelettes macroscopiques nécessite donc la présence de corrélations spatiales très fortes entre les molécules constituantes. Ces corrélations sont à *longue portée* à T_c . Les corrélations à grande distance existent également entre les spins d'un système magnétique à l'approche du point critique. Ici, l'analogue des gouttelettes est en fait des îlots de spins orientés dans la même direction et la taille de certains de ceux-ci atteignent celle de l'échantillon à T_c .

Il apparaît donc naturel d'introduire une longueur caractéristique, ξ , pour la taille moyenne du plus grand amas ordonné, c'est la *longueur de corrélation*. Comme elle est singulière à T_c , elle prend la forme

$$\begin{aligned} \xi &\sim (T - T_c)^{-\nu} \quad (T > T_c) \\ &\sim (T_c - T)^{-\nu'} \quad (T < T_c), \end{aligned} \quad (3.22)$$

ce qui permet d'introduire un autre exposant critique, ν , qui, en général est supposé égal à ν' . ξ donne donc l'échelle de longueur (maximum) sur laquelle les fluctuations du paramètre d'ordre sont corrélées entre elles. Pour des distances $r \gg \xi$, les corrélations deviennent négligeables. Empiriquement, l'ensemble des expériences (diffusion par ex.) montrent que $r \gg \xi$, les corrélations

4. On a un phénomène de diffusion de la lumière similaire lorsque l'atmosphère devient chargée d'humidité et que la visibilité diminue sensiblement par la brume.

sont exponentiellement amorties. On peut écrire

$$\begin{aligned} G_\phi(r) &= \langle \phi(r)\phi(0) \rangle \\ &\sim e^{-r/\xi} \quad (T > T_c, r \gg \xi). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Comme à T_c , $\xi \rightarrow \infty$ et la limite $r \ll \xi$ est atteinte. Dans ces conditions, on observe que les corrélations du paramètre d'ordre ont une *décroissance algébrique* ou en *lois de puissance*⁵ :

$$G_\phi(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad (T = T_c), \quad (3.24)$$

où d est la dimension spatiale du système et η est l'exposant critique de la fonction de corrélation.

La présence d'une loi de puissance pour la fonction de corrélation au point critique illustre la structure *fractale* des corrélations. Prenons l'exemple du ferroaimant, si l'on regarde l'amas ordonné de longueur $\xi \rightarrow \infty$, on constate qu'il est constitué d'amas légèrement plus petits, mais pour lesquels les spins sont orientés dans la direction opposée. Localisons un de ces amas et regardons à l'intérieur de celui-ci, on constate alors que lui aussi est constitué d'amas légèrement plus petits, mais de spins opposés. On pourrait ainsi continuer cette opération de "grossissement de l'échelle d'observation" et constater *l'invariance d'échelle* (fractale). Cette structure fractale persiste jusqu'au moment où l'échelle la plus petite, qui est celle des constituants microscopiques que sont les "amas à un spin", est atteinte. La structure fractale est en fait clairement exprimée mathématiquement par la propriété d'homogénéité de la loi de puissance en (3.24). En effet, si l'on effectue un changement d'échelle $r \rightarrow r's$ où $s > 1$ (contraction des longueurs), on a

$$\begin{aligned} G_\phi(r = r's) &= s^{2-d-\eta} G_\phi(r') \\ &\sim \frac{1}{r'^{d-2+\eta}}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

et $G_\phi(r')$ garde la même forme que $G_\phi(r)$ et ce pour tout $r \ll \xi$.

Bien qu'à $T > T_c$, les fluctuations d'amas corrélés ont lieu sur une longueur maximale de l'ordre de ξ qui est *finie*, une structure fractale persiste *grosso modo* jusqu'à ξ . Ainsi, au lieu de (3.24) près du point critique, il est donc plus juste de poser

$$G_\phi(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \quad (T > T_c). \quad (3.26)$$

À $T < T_c$, une description similaire pour G_ϕ s'applique en notant cependant que dans la phase ordonnée la définition de G_ϕ est modifiée :

$$G_\phi(r) = \langle \phi(r)\phi(0) \rangle - \phi_0^2 \quad (3.27)$$

où le carré du paramètre d'ordre à l'équilibre ϕ_0^2 est une constante uniquement fonction de la température.

5. Relation de Fisher.

3.B.2 Universalité

Nous avons souligné à maintes reprises la similarité frappante entre exposants critiques de substances dont les constituants microscopiques diffèrent, voire même les interactions entre ceux-ci. La figure 3.7 donne une illustration de ce phénomène pour l'exposant β lié à la condensation d'un grand nombre de substances ayant des températures critiques différentes. Lorsqu'on ramène les données de ρ vs T en fonction de la densité et de la température réduites, c.-à-d. en ρ/ρ_c vs T/T_c , tous les profils en température se superposent sur une même et unique courbe d'exposant $\beta \simeq .34$. Une superposition similaire peut également apparaître pour les ferroaimants, les alliages binaires, les supraconducteurs conventionnels, etc.

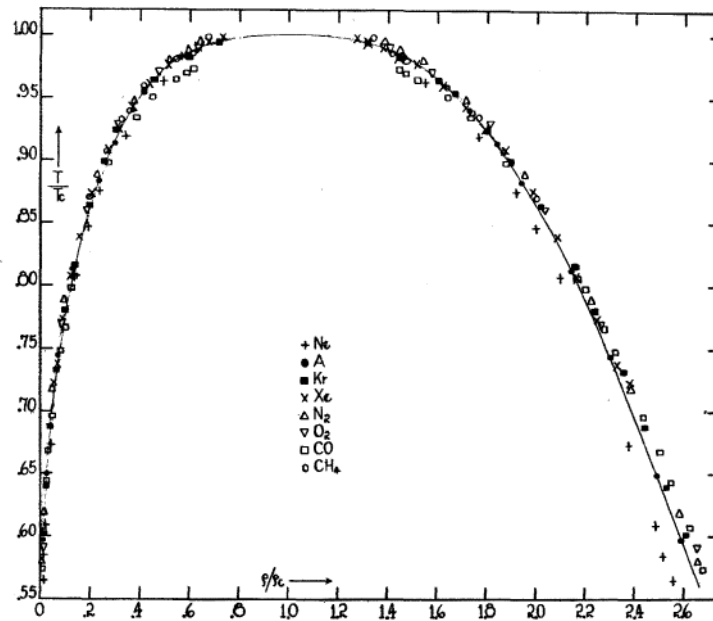


FIGURE 3.7

Loi des états correspondants pour un ensemble de transitions gaz-liquide illustrant l'universalité du comportement du paramètre d'ordre $\rho_L - \rho_G \sim (1 - T/T_c)^\beta$ avec $\beta = 1/3$ (ligne pleine). Illustration tirée de : E. A. Guggenheim, *Journal of Chemical Physics* **13**, 253 (1945) (Tous droits réservés)

Cette *loi des états correspondants* suggère donc l'existence de *classes d'universalité* en phénomènes critiques dans lesquelles, des substances et des transitions différentes, présentent néanmoins des comportements critiques (exposants) similaires. Ce fut un des triomphes de la théorie moderne des phénomènes critiques d'avoir su donner une description théorique complète et quantitative de l'universalité observée dans les transitions de phase. Son origine tient en fait à la structure fractale des corrélations macroscopiques à T_c - elle-même universelle à toutes les corrélations critiques- qui, lorsque superposé à l'effet de la *dimension spatiale* et des *degrés de liberté internes* du paramètre d'ordre, fait disparaître à l'échelle de ξ toute espèce "d'individualité" microscopique. Tout ce passe comme si à l'échelle de $\xi \rightarrow \infty$, la nature particulière des constituants et des forces qui les relient perdent complètement leur pertinence, seules la *dimension spatiale* d du système et le *nombre de composantes* n du paramètre d'ordre $\phi = (\phi_1, \dots, \phi_n)$ restent pertinents dans la définition d'une d'universalité.

Exposant	Xe	Fe	Ni
α	.1	$-.03 \pm .12$	$.04 \pm .12$
β	$.35 \pm .015$	$.34 \pm .01$	$.358 \pm .003$
γ	$1.3 \pm .15$	$1.33 \pm .03$	$1.33 \pm .02$
δ	$4.2 \pm .4$	$4.3 \pm .1$	$4.29 \pm .05$
η	$.1 \pm .1$	$.07 \pm .04$	$.041 \pm .01$
ν	.57	$.69 \pm .02$	$.64 \pm .1$

TABLE 3.2

Principaux indices critiques statiques mesurés pour les transitions ferromagnétiques (Fe, Ni) et liquide-gaz (Xe).

Les tableaux 3.1 et 3.2 récapitulent les principaux exposants statiques pour les transitions de phase de deuxième ordre pour quelques systèmes.

C Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique

L'existence de corrélations à grande distance lors d'une transition de phase du second ordre montre clairement l'importance des interactions entre les constituants élémentaires du système macroscopique. Pour un système magnétique, ce sont les électrons et leurs degrés de liberté électroniques qui interagissent. Dans le cas simple où les spins peuvent être considérés comme *localisés* sur chacun des atomes constituant le réseau, c'est l'interaction d'*échange* entre spins qui joue habituellement un rôle important. L'échange résulte en fait du recouvrement des orbitales électroniques entre sites. Or comme on le sait, les fonctions d'onde d'états liés atomiques décroissent exponentiellement en fonction de la distance, ce qui force l'intégrale d'échange à avoir une portée finie et à toutes fins utiles limitée aux plus proches voisins. C'est précisément la portée finie des interactions qui rend le calcul de la fonction de partition si difficile et nous oblige à avoir recours à des approximations. L'une d'entre elles qui est couramment utilisée est celle dite de *champ moyen*.

Nous introduirons la théorie de champ moyen pour le cas de la transition ferromagnétique avec spins localisés. C'est l'hypothèse de Weiss⁶ pour l'existence d'un champ moléculaire macroscopique menant à la transition ferromagnétique. Elle repose sur la présence d'une majorité de spins pointant dans une certaine direction privilégiée en dessous de la température critique T_c . Dans cette région en température, il apparaît légitime de supposer l'existence d'un *champ macroscopique*

6. 1907

C. Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique

interne qui tend à aligner les spins selon une direction donnée. Manifestement, ce champ macroscopique moléculaire est proportionnel à l'aimantation spontanée \mathbf{M} . On posera dans la théorie de Weiss :

$$\mathbf{B}_W = \lambda \mathbf{M}, \quad (3.28)$$

où λ est une constante liée à l'interaction spin-spin, sans laquelle évidemment, le champ moléculaire n'existerait pas. Dans une approche *phénoménologique*, par opposition à une approche *microscopique*, on ne cherche pas à déterminer λ à l'aide de constantes microscopiques, on postule seulement son existence.

En présence d'un champ magnétique externe, l'hamiltonien de champ moyen peut s'écrire

$$H_W = -g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}). \quad (3.29)$$

Si on choisit $\mathbf{H} = h\mathbf{z}$ ($\|\mathbf{M}\|$) comme orientation du champ externe, la fonction de partition canonique prend la forme

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta H_W} \\ &= \text{Tr} e^{\beta g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z (h + \lambda M)}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Ainsi, postuler l'existence d'un champ moléculaire revient à négliger entièrement les corrélations, de sorte que la fonction de partition s'exprime en un produit de N fonctions de partition indépendantes associées à chacun des sites, lesquels sont tous affectés de la même façon :

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{i=1}^N Z_i = (\text{Tr} e^{\beta g\mu_B S^z (h + \lambda M)})^N \\ &= [2 \cosh(\beta \mu_B (h + \lambda M))]^N, \end{aligned} \quad (3.31)$$

où pour des spins $\frac{1}{2}$, le facteur de Landé $g \simeq 2$. L'énergie libre pour la configuration du champ moléculaire M devient ⁷

$$F(\beta, h, M) = -k_B T \ln Z(\beta, h, M), \quad (3.32)$$

d'où l'on tire pour l'aimantation totale :

$$\begin{aligned} M &= -\left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_H \\ &= N\mu_B \tanh \beta \mu_B (h + \lambda M), \end{aligned} \quad (3.33)$$

qui est une équation d'état dont les solutions correspondent à l'aimantation d'équilibre qu'on notera $M_0(T)$. Cette équation "d'auto-cohérence" n'admet pas de solution analytique à toutes les températures. Pour la description de la transition ferromagnétique, il devient pertinent de regarder les solutions possibles en champ nul. On voit d'emblée que pour $T \rightarrow \infty$, la seule solution est pour $M_0 = 0$, alors que pour $T \rightarrow 0$, $\tanh(\pm\infty) \rightarrow \pm 1$ et $M \rightarrow M_0 = \pm N\mu_B$, atteignant sa valeur de saturation. Il existe donc une température intermédiaire où la solution de (3.33) cesse d'être triviale.

7. L'énergie libre, tout comme la fonction de partition, ont ici comme variables T (ou β), h et M . Il s'agit en fait de ces mêmes fonctions pour *une configuration* du champ moléculaire M et qu'un meilleur niveau d'approximation consisterait à tenir compte des *fluctuations* de M , en tant que variable interne.

Appelons cette température T_c . Au voisinage de cette dernière, $M(T) \ll M_0$, l'équation d'état (3.33) conduit alors à la condition pour T_c , à savoir $N\mu_B\beta_c\mu_B\lambda = 1$, d'où

$$T_c = C\lambda, \quad (3.34)$$

où $C = N\mu_B^2/k_B$ est appelée constante de Curie.

3.C.1 Exposants critiques en théorie de champ moyen

Paramètre d'ordre d'aimantation en champ nul. Près de T_c , il est possible d'obtenir une solution analytique pour l'aimantation d'équilibre. Dans un premier temps, il est commode de définir les quantités réduites $\bar{M} \equiv M/(N\mu_B)$ et $\bar{T} \equiv T/T_c$, de sorte que l'expression (3.33) peut s'écrire

$$\bar{M} = \tanh(\beta\mu_B h + \bar{M}/\bar{T}). \quad (3.35)$$

En champ nul, près de T_c , soit $\bar{T} \approx 1$, \bar{M} devient faible. Ainsi, en développant le second membre de (3.35) pour $\bar{M} \ll 1$, on obtient à $\mathcal{O}(\bar{M}^3)$,

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}}{\bar{T}} - \frac{1}{3} \frac{\bar{M}^3}{\bar{T}^3} + \mathcal{O}(\bar{M}^5). \quad (3.36)$$

À $T \rightarrow T_c^+$, $\bar{T} \rightarrow 1^+$ et la seule solution possible est triviale ($\bar{M}_0 = 0$). À $T \rightarrow T_c^-$ ou $\bar{T} \rightarrow 1^-$, une solution non triviale émerge pour le paramètre d'ordre :

$$\bar{M}(T) = \sqrt{3} \bar{T} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (3.37)$$

où $\beta = \frac{1}{2}$ est l'exposant critique du paramètre d'ordre en théorie de champ moyen (figure 3.8). La théorie de Weiss reproduit donc, du moins qualitativement, l'émergence d'un paramètre d'ordre d'aimantation pour la transition magnétique de nature continue⁸.

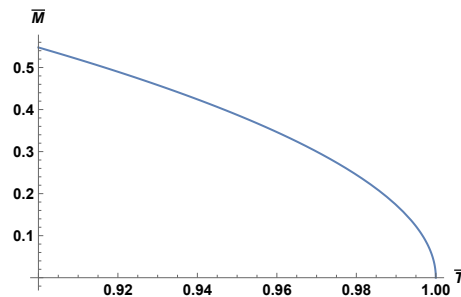


FIGURE 3.8

Variation du paramètre d'ordre d'aimantation réduite \bar{M} en théorie de champ moyen près de la température critique $\bar{T} = T/T_c = 1$.

8. L'exposant $\beta = 1/2$ est significativement plus grand que les valeurs expérimentales observées dans la plupart des situations de transition magnétique.

C. Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique

Susceptibilité magnétique en champ nul. Analysons à l'intérieur de la théorie de Weiss le comportement critique près de T_c de la susceptibilité magnétique en champ $h \rightarrow 0$. En termes des variables réduites, la susceptibilité s'écrit

$$\chi(T) = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T = N\mu_B \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial h} \right)_T \quad (3.38)$$

Au-dessus, mais près de T_c et pour $h \rightarrow 0$, l'argument de la fonction hyperbolique en (3.35) est faible et son développement à l'ordre linéaire conduit à

$$\bar{M} \rightarrow \beta\mu_B h + \bar{M}/\bar{T} + \dots$$

La dérivation par rapport au champ donne

$$\left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial h} \right)_T = \frac{\beta\mu_B}{1 - 1/\bar{T}} \quad (3.39)$$

et l'expression de la susceptibilité au-dessus de T_c devient

$$\chi(T) = C(T - T_c)^{-\gamma}, \quad (3.40)$$

où $\gamma = 1$ est l'exposant critique de la susceptibilité magnétique en champ nul au-dessus de T_c et $C = N\mu_B^2/k_B$ est la constante de Curie. La susceptibilité magnétique uniforme diverge donc à l'approche de la transition.

À $T \rightarrow T_c^-$, selon (3.37), $\bar{M}(T) \neq 0$, et le développement de (3.35) doit être poussé à un ordre plus haut, soit

$$\bar{M} \rightarrow \beta\mu_B h + \bar{M}/\bar{T} - \frac{1}{3}(\beta\mu_B h + \bar{M}/\bar{T})^3 + \dots$$

La dérivée en champ $h \rightarrow 0$ de cette expression donne la susceptibilité

$$\chi(T) = \frac{M_0\beta\mu_B(1 - [\bar{M}(T)]^2/\bar{T}^2)}{1 - 1/\bar{T} + [\bar{M}(T)]^2}, \quad (3.41)$$

laquelle fait apparaître la contribution de l'aimantation d'équilibre (3.37). Près de T_c^- , $\bar{M} \ll 1$ et seule sa contribution au dénominateur compte. Après substitution de (3.37), on trouve

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \frac{M_0\beta\mu_B}{1 - 1/\bar{T} + [\bar{M}(T)]^2} \\ &= \frac{1}{2}C(T_c - T)^{-\gamma'}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

où $\gamma' = \gamma = 1$. On remarquera ici que le coefficient de la susceptibilité diffère de part et d'autre de T_c (figure 3.9).

Isotherme critique. Si on se place au point critique, c.-à-d. à $T = T_c$, lorsque h et M varient, il est possible d'extraire l'isotherme critique en champ moyen. Si on découple h de \bar{M} dans (3.35), on trouve

$$\tanh(\beta\mu_B h) = \frac{\bar{M} - \tanh(\bar{M}/\bar{T})}{1 - \bar{M}\tanh(\bar{M}/\bar{T})}. \quad (3.43)$$

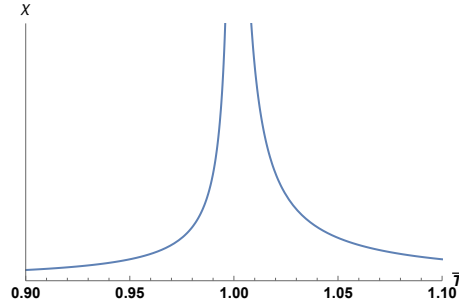


FIGURE 3.9

Variation de la susceptibilité magnétique en théorie de champ moyen près de la température critique $\bar{T} = T/T_c = 1$.

En champ faible à $\bar{T} = 1$, $\bar{M} \ll 1$, et le développement de part et d'autre permet d'obtenir

$$\bar{M} = \sqrt[3]{3\beta_c \mu_B} h^{1/\delta} \quad (T = T_c), \quad (3.44)$$

avec un exposant critique $\delta = 3$, en théorie de champ moyen. Ce résultat confirme donc la non-linéarité de M avec h à T_c et ce, même en champ faible.

Maintenant, si on s'éloigne de T_c , le développement de (3.43) en champ faible donne à son tour

$$\mu_B \beta h \simeq \bar{M}(1 - \bar{T}^{-1}) + \bar{M}^3 \left[\frac{1}{3} \bar{T}^{-3} + \bar{T}^{-1}(1 - \bar{T}^{-1}) \right] + \mathcal{O}(\bar{M}^5), \quad (3.45)$$

pour $T \neq T_c$. On voit que dans la limite paramagnétique, lorsque $T \gg T_c$, cette expression se réduit à

$$\bar{M} \simeq \mu_B \beta h, \quad (3.46)$$

qui redevient linéaire. De cette dernière, on retrouve bien une susceptibilité de Curie

$$\chi(T) = \frac{N \mu_B^2}{k_B T} \quad (T \gg T_c), \quad (3.47)$$

caractéristique d'un ensemble de N spins sans interaction.

Énergie libre et chaleur spécifique Afin de dériver l'expression de la chaleur spécifique près de T_c , nous avons besoin de l'expression de l'énergie libre dans cette gamme en température.

Cependant l'expression de l'énergie libre de Weiss en (3.32) (voir aussi note 7) fait apparaître simultanément les variables conjuguées M et h , ce qui empêche l'obtention d'une énergie libre fonction de M . Il est possible d'y remédier en remarquant que si les solutions de (3.35) pour $M(T)$ sont celles qui minimisent l'énergie libre, alors on peut écrire

$$\begin{aligned} \bar{M} &= - \frac{1}{M_0} \frac{\partial F}{\partial h} \Big|_{h \rightarrow 0} = \tanh(\beta \mu_B h + \bar{M}/\bar{T}) \Big|_{h \rightarrow 0} \\ &= - \frac{\beta \mu_B}{M_0} \frac{\partial F}{(\beta \mu_B \partial h)} \Big|_{h \rightarrow 0} \\ &= - \frac{1}{k_B T_c} \frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{M}} \Big|_{h \rightarrow 0} \end{aligned} \quad (3.48)$$

C. Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique

où on a identifié à une constante multiplicative près la dérivée par rapport à h à une dérivée par rapport à \bar{M} , dans la limite $h \rightarrow 0$. Ici $\bar{F} = F/N$ est l'énergie libre par site. Ainsi on peut voir l'équation précédente comme une minimisation d'une énergie libre de Gibbs $\bar{\Gamma}$ avec \bar{M} comme variable naturelle. Près de T_c , on a

$$\begin{aligned} \beta_c \frac{\partial \bar{\Gamma}}{\partial \bar{M}} &\equiv \frac{\partial}{\partial \bar{M}} \left\{ \frac{\bar{F}}{k_B T_c} + \frac{1}{2} \bar{M}^2 \right\} = 0 \\ &= \bar{M}(1 - \bar{T}^{-1}) + \frac{1}{3} \frac{\bar{M}^3}{\bar{T}^3} + \mathcal{O}(\bar{M}^5) \end{aligned} \quad (3.49)$$

L'intégrale sur \bar{M} de cette expression donne forme à l'énergie libre par spin :

$$\bar{\Gamma}(T, \bar{M}) \simeq \bar{\Gamma}^0 + a(T)\bar{M}^2 + b(T_c)\bar{M}^4 + \dots, \quad (3.50)$$

qui est appelée *développement de Landau*⁹. La constante d'intégration $\bar{\Gamma}^0$ est ici l'énergie libre sans interaction, soit à $\bar{M} = 0$. Les paramètres de développement sont donnés par

$$\begin{aligned} a(T) &= a'(T - T_c) \\ b(T_c) &= \left. \frac{k_B T_c^3}{12 T^2} \right|_{T=T_c}, \end{aligned} \quad (3.51)$$

avec $a' = \frac{1}{2}k_B$ et où nous avons gardé comme unique dépendance en température, celle du coefficient $a(T)$, laquelle peut toujours, le cas échéant, être *linéarisée* près de T_c . Tous les autres coefficients sont évalués à T_c , ce qui ne représente pas une erreur appréciable pour autant que ce développement se limite à la région près de T_c . La condition de minimisation $\partial \bar{\Gamma} / \partial \bar{M} = 0$, nous permet de vérifier que l'aimantation d'équilibre est de la forme

$$\begin{aligned} \bar{M} &= 0 \quad (T > T_c) \\ \bar{M}(T) &= \sqrt{-\frac{a(T)}{2b(T_c)}} \quad (T < T_c) \\ &= \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \end{aligned} \quad (3.52)$$

qui coïncide avec (3.37) près de T_c^- . Il est commode d'expliciter l'énergie libre par spin pour la configuration d'équilibre $\bar{M}(T)$, c.-à-d. en substituant (3.52) dans (3.50) pour donner

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_{eq} &= \bar{\Gamma}[\beta, \bar{M}(T)] \\ &= \bar{\Gamma}^0 \quad (T > T_c) \\ &= \bar{\Gamma}^0 - \frac{a^2(T)}{4b(T_c)} \quad (T < T_c). \end{aligned} \quad (3.53)$$

On peut alors avoir accès à la chaleur spécifique par spin en présence d'ordre à longue distance. En théorie de champ moyen, elle est donnée par

$$C = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_{eq}}{\partial T^2} \right)$$

9. De façon générale, la *théorie de Landau* (phénoménologique) des transitions de phase du second ordre revient à postuler l'existence d'un tel développement près de T_c .

$$\begin{aligned}
 &= 0 \quad (T > T_c) \\
 &= \frac{T a'^2}{2b(T_c)} \quad (T < T_c)
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Il n'y a alors pas de divergence, mais plutôt un saut de chaleur spécifique à T_c ¹⁰. Selon l'expression générale (3.19) pour les transitions continues, nous avons $\alpha = \alpha' = 0$.

D Approche microscopique à la théorie de champ moyen

Dans le cadre de la théorie de Weiss du ferromagnétisme de la section précédente, nous avons postulé l'existence d'un champ moyen par une approche dite *phénoménologique* à la transition. La structure microscopique du paramètre λ dans un telle théorie n'est pas spécifiée. On se propose dans ce qui suit d'en faire une justification microscopique à l'aide de la méthode variationnelle introduite au § 2.E. Il nous faut au départ spécifier la nature microscopique des interactions susceptibles de mener au ferromagnétisme. Nous nous placerons dans le cadre du "magnétisme localisé" où les constituants magnétiques élémentaires, à savoir les électrons avec spins, sont *localisés* sur chacun des sites du réseau cristallin considéré. De cette manière, tous les degrés de liberté orbitaux (structure de bande) des électrons sont considérés comme étant non pertinents et le système est en fait un isolant. Dans l'autre limite, le caractère *itinérant* des électrons est prononcé dans l'apparition du ferromagnétisme¹¹. On supposera que c'est l'interaction d'échange J_{ij} , issue du recouvrement des orbitales atomiques périphériques, qui est responsable du couplage entre spins localisés. En raison de la portée réduite de ce recouvrement, on supposera qu'elle est non nulle que si i et j sont plus proches voisins. L'hamiltonien microscopique est donc du type Heisenberg¹² :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{3.55}$$

où la somme ne s'applique que pour les proches voisins. L'intégrale d'échange favorise un alignement parallèle des spins (ferromagnétisme) si $J_{ij} > 0$ et antiparallèle (antiferromagnétisme) si $J_{ij} < 0$.

Le modèle de Heisenberg avec les $n = 3$ composantes pour chaque spin $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ correspond à un hamiltonien (quantique) à N corps complexe dont la solution exacte n'existe qu'à une dimension¹³. Nous imposerons donc une simplification supplémentaire à notre hamiltonien qui est celle de ne retenir qu'une composante de spin, la composante z . Dans ce cas, l'hamiltonien est connu sous le nom *d'hamiltonien d'Ising*¹⁴ :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z - g\mu_B \sum_{i=1}^N h_i S_i^z, \tag{3.56}$$

10. Ce saut de chaleur spécifique prédit en champ moyen cadre bien avec ce qui attendu pour une transition du second ordre (continue) dans la classification d'Erhenfest, où la deuxième dérivée de l'énergie libre est discontinue.

11. C'est ce qui est appelé ferromagnétisme itinérant.

12. Historiquement cet hamiltonien nous vient de la physique moléculaire. Pour la molécule d'hydrogène par exemple, il y a abaissement d'énergie par effet d'échange si les deux spins sont antiparallèles et dans un état singulet. Dans un tel cas, $J_{1,2} < 0$, ce qui mène à l'état singulet de la molécule.

13. La solution est obtenue grâce à l'ansatz de Bethe (1931).

14. Ernt Ising a introduit le modèle du même nom dans ses travaux de thèse (1924).

où nous avons ajouté la présence d'un champ magnétique h_i au site $i = 1, \dots, N$. Même sous cette forme simplifiée, la fonction de partition canonique de cet hamiltonien est loin d'être triviale. Elle ne peut être effectuée exactement qu'en dimensions un et deux¹⁵. L'approximation variationnelle propose de chercher une classe d'hamiltoniens plus simples H_E , pour lesquels

$$Z_E = \text{Tr} e^{-\beta H_E} \quad (3.57)$$

est calculable. On considèrera ici la classe d'hamiltoniens d'essai à un corps

$$H_E = - \sum_{i=1}^N S_i^z x_i, \quad (3.58)$$

où x_i est le paramètre variationnel. L'approche variationnelle consiste à maximiser l'entropie d'essai au premier membre de (2.60). On peut récrire en fait l'inégalité (2.61) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} -TS(D_E) + \langle H \rangle_E &\geq -k_B T \ln Z \\ F_{CM} \equiv \langle H - H_E \rangle_E + F_E &\geq F, \end{aligned} \quad (3.59)$$

où $F_E = \langle H_E \rangle_E - TS(D_E)$. Il s'agit dès lors de minimiser le terme d'énergie libre de gauche qui est en fait équivalent à l'énergie libre d'essai en (2.62). La similitude entre notre hamiltonien et celui de Weiss en (3.29) nous suggère d'appeler notre énergie libre d'essai, l'énergie libre champ moyen F_{CM} . Ainsi, le meilleur champ moyen consiste à poser

$$F_{CM}(\beta, x_i^*) = \text{Min}[\langle H - H_E \rangle_E + F_E]_{x_i^*}, \quad (3.60)$$

où x_i^* est la valeur minimisant F_{CM} . Afin de l'explicitier, il est commode pour des spins $\frac{1}{2}$ de ramener les valeurs propres de S^z à ± 1 et ainsi écrire

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i B'_i S_i^z, \quad (3.61)$$

où $J'_{ij} = \frac{1}{4} J_{ij}$ et $B'_i = \mu_B h_i$. Notre énergie libre d'essai est donnée par

$$F_E = -k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i), \quad (3.62)$$

alors que la différence d'énergie interne s'écrit

$$\begin{aligned} \langle H - H_E \rangle_E &= - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} \langle S_i^z S_j^z \rangle_E - \sum_i (B'_i - x_i) \langle S_i^z \rangle_E \\ &= - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} \langle S_i^z \rangle_E \langle S_j^z \rangle_E - \sum_i (B'_i - x_i) \langle S_i^z \rangle_E, \end{aligned} \quad (3.63)$$

où le découplage de la seconde ligne résulte de la forme "à un corps" de Z_E . En utilisant (3.57), il est aisé de montrer que

$$\langle S_i^z \rangle_E = \tanh \beta x_i, \quad (3.64)$$

¹⁵ La solution à une dimension remonte aux travaux de thèse d'Ising (1924), alors qu'en deux dimensions, la solution exacte revient à L. Onsager (1944), solution qui est considérée comme un véritable tour de force en physique statistique.

alors, à l'aide de (3.62-3.64), nous avons

$$F_{CM}(\beta, B', \{x_i\}) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} (\tanh \beta x_i) (\tanh \beta x_j) - \sum_i (B'_i - x_i) \tanh \beta x_i - k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i). \quad (3.65)$$

La condition de minimisation $(\partial F_{CM} / \partial x_i)_{x_i^*} = 0$ nous conduit à la relation d'auto-cohérence :

$$x_i^* = B'_i + 2 \sum_j J'_{ij} \tanh \beta x_j^* \quad (3.66)$$

La substitution de ces valeurs dans F_{CM} nous donne le résultat escompté. Cependant, nous sommes intéressés plus particulièrement à l'énergie libre de Gibbs $\Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}_i\})$ ayant la variable d'aimantation de site $\bar{M}_i = M_i / \mu_B$ comme variable naturelle. Par transformée de Legendre, nous avons

$$\Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}_i\}) = F_{CM} + \sum_i B'_i \bar{M}_i, \quad (3.67)$$

où pour $x_i = x_i^*$:

$$\begin{aligned} \bar{M}_i &= - \frac{\partial F_{CM}}{\partial B'_i} \\ &= \tanh \beta x_i^*. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Comme $-1 \leq \bar{M}_i \leq 1$, on peut inverser cette relation et obtenir

$$x_i^* = \beta^{-1} \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \bar{M}_i}{1 - \bar{M}_i} \right). \quad (3.69)$$

À l'aide de ces expressions, nous pouvons expliciter le potentiel de Gibbs :

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}_i\}) &= \Gamma^0 - \sum_{\langle i,j \rangle} \bar{M}_i J'_{ij} \bar{M}_j \\ &+ \beta^{-1} \sum_i \left(\frac{1 + \bar{M}_i}{2} \ln(1 + \bar{M}_i) + \frac{1 - \bar{M}_i}{2} \ln(1 - \bar{M}_i) \right) \end{aligned} \quad (3.70)$$

où $\Gamma^0 = -N k_B T \ln 2$ est l'énergie libre en absence d'interaction. On remarque que l'énergie libre contient une partie interactive $\sim U$, soit le terme d'énergie interne où l'échange apparaît explicitement, et un autre de type $\sim TS$ qui est de nature entropique.

Si les corrélations sont négligées, on s'intéresse à la configuration uniforme d'aimantation $\bar{M}_i = \bar{M}$ indépendante de i . L'énergie interne de (3.70) devient alors

$$- \sum_{\langle i,j \rangle} \bar{M}_i J'_{ij} \bar{M}_j \rightarrow \bar{M}^2 \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} = N \bar{M}^2 z J', \quad (3.71)$$

où nous avons supposé que l'échange $J'_{ij} = J'$ était uniforme avec z comme nombre de coordination ou de plus proches voisins pour chaque site du réseau. Maintenant, près du point critique,

on est en droit de poser que $\bar{M}_i \ll 1$. Ainsi, le développement de Taylor des logarithmes du terme entropique nous permet d'écrire pour l'énergie libre de Gibbs par site :

$$\bar{\Gamma}_{CM}(T, \bar{M}) \equiv N^{-1} \Gamma_{CM}(T, \bar{M}) = \bar{\Gamma}^0(T) + a(T)\bar{M}^2 + b(T_c)\bar{M}^4 + \dots, \quad (3.72)$$

laquelle coïncide avec le développement de Landau donné en (3.10) (voir fig. 3.50). Les paramètres de développement sont donnés par

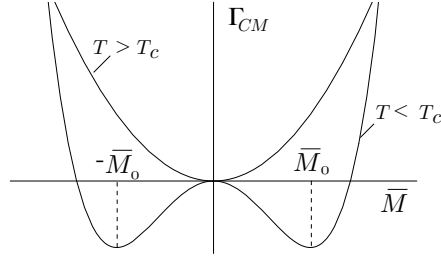


FIGURE 3.10

Développement de Landau pour l'énergie libre de Gibbs de part et d'autre de la température critique T_c .

$$\begin{aligned} a(T) &= a'(T - T_c) \\ b(T_c) &= \frac{k_B T}{12} \Big|_{T=T_c}, \end{aligned} \quad (3.73)$$

où $a' = k_B/2$. La température critique s'exprime maintenant à l'aide des constantes :

$$T_c = k_B^{-1} 2z J' \quad (3.74)$$

À partir de l'expression (3.34) de la théorie de Weiss, on en déduit

$$\lambda = \frac{2z J'}{N \mu_B^2}, \quad (3.75)$$

qui donne une expression microscopique de la constante de couplage champ moyen phénoménologique. La condition d'équilibre

$$(\partial \bar{\Gamma}_{CM} / \partial \bar{M})(\mu_B)^{-1} = h,$$

nous permet de reproduire une fois de plus (3.52) pour $\bar{M}(T)$ en champ nul $h = 0$. En champ non nul, mais au point critique à $T = T_c$, on obtient ainsi à nouveau l'isotherme critique (3.44),

$$\bar{M} = \sqrt[3]{3\beta_c \mu_B} h^{1/\delta}, \quad (3.76)$$

avec $\delta = 3$ comme exposant critique.

Également, la substitution de $\bar{M}(T)$ dans (3.72) donne l'expression (3.53) pour l'énergie libre d'équilibre. La chaleur spécifique $C = -T(\partial^2 \bar{\Gamma}_{CM}[\bar{M}] / \partial T^2)$ présentera donc un saut comme le montre (3.54). En dernier lieu, pour la susceptibilité :

$$\chi(T) = N \mu_B \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial h} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= N\mu_B^2 \left(\frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_{CM}}{\partial \bar{M}^2} \right)^{-1} \\
 &= N\mu_B^2 (2a(T) + 12b(T_c)\bar{M}_0^2(T) + \dots)^{-1}, \tag{3.77}
 \end{aligned}$$

d'où l'on vérifie sans difficulté l'obtention des expressions (3.38) et (3.42) au-dessus et au-dessous de T_c , respectivement.

La figure 4.9 résume de manière qualitative la différence - tant au niveau des exposants critiques que la valeur de T_c - entre les résultats de la théorie de champ moyen et ceux mesurés par l'expérience pour la transition ferromagnétique.

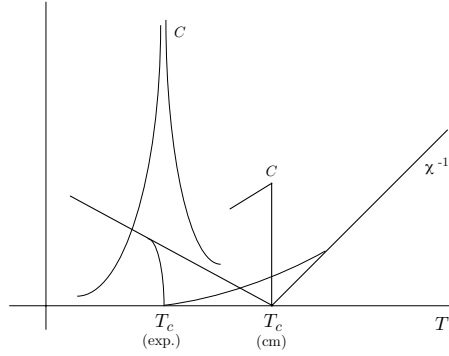


FIGURE 3.11

Chaleur spécifique (C) et inverse de la susceptibilité magnétique (χ^{-1}) résultant de la théorie de champ moyen (trait gras) et de l'observation.

3.D.1 Corrélations spatiales

Comme nous l'avons indiqué à la section précédente au niveau de l'approximation (3.71), la solution uniforme néglige par définition les corrélations et les variations spatiales du paramètre d'ordre. Si nous relaxons cette contrainte, l'utilisation de (3.70), nous permet alors d'avoir accès à la longueur de corrélation ξ ainsi qu'à la fonction de corrélation $G_{ij} = G(r_j - r_i)$ du paramètre d'ordre. Par définition de la fonction de corrélation $G_{ij} = \partial M_i / \partial h_j$, relie les variations (réponse) d'aimantation au site j à une variation de champ en i . Son inverse prend la forme

$$\begin{aligned}
 (G^{-1})_{ij} &= \left(\frac{\partial h_i}{\partial M_j} \right) \\
 &= (\mu_B^2)^{-1} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \bar{M}_i \partial \bar{M}_j} \right). \tag{3.78}
 \end{aligned}$$

L'utilisation du potentiel de Gibbs (3.70) donne immédiatement

$$(G^{-1})_{ij} = (\mu_B^2)^{-1} (-2J'_{ij} + \beta^{-1} \delta_{ij} [1 + \bar{M}_i^2 + \dots]). \tag{3.79}$$

L'inversion de cette matrice n'étant pas immédiate, il est commode de travailler dans l'espace de Fourier en introduisant la transformée suivante

$$\begin{aligned} G^{-1}(\mathbf{q}) &= \sum_j (G^{-1})_{ij} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\ &= (\mu_B^2)^{-1} (-2J'(\mathbf{q}) + \beta^{-1}[1 + \bar{M}^2(T)]), \end{aligned} \quad (3.80)$$

où nous avons remplacé \bar{M}_i par sa valeur d'équilibre $\bar{M}(T)$. La seule dépendance en vecteur d'onde apparaît dans la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange. Pour un réseau cubique, elle est donnée par

$$\begin{aligned} J'(\mathbf{q}) &= \sum_j J'_{ij} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\ &= 2J'(\cos q_x d_0 + \cos q_y d_0 + \cos q_z d_0), \end{aligned} \quad (3.81)$$

où d_0 est la constante de réseau. Au voisinage d'une transition ferromagnétique, les corrélations les plus importantes sont celles qui font intervenir des îlots de spins de taille plus grande que la maille élémentaire ($\sim d_0^3$). Dans l'espace de Fourier, cela correspond à des longueurs d'onde plus grandes que d_0 . Il est donc justifié d'étudier $G(\mathbf{q})$ à petits vecteurs d'onde, c.-à-d. pour $q d_0 \ll 1$. C'est la limite du continuum. Dans cette limite, nous pouvons faire le développement des cosinus, et pour $T > T_c$, nous obtenons à partir de (3.80),

$$G(q) = \epsilon^{-1} \frac{\mu_B^2 \beta_c}{1 + \xi^2(T) q^2}, \quad (3.82)$$

où $\epsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$ et

$$\xi = \xi_0^+ \epsilon^{-\nu}, \quad (3.83)$$

est la longueur de corrélation avec l'exposant critique $\nu = \frac{1}{2}$. Ici $\xi_0^+ = d_0 \sqrt{2J'\beta_c}$ est appelée *longueur de cohérence*. Elle représente la plus petite longueur (microscopique) pour les corrélations de spins; elle est en général de l'ordre de la portée des interactions. À l'aide de (3.74), on vérifie en effet que $\xi_0^+ \sim d_0$. La transformée $G(q)$ a donc la forme d'une Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est égale ξ^{-1} . C'est par le biais de l'intensité de diffusion neutronique près de T_c qu'il est possible de mesurer directement $G(q)$ et ainsi avoir accès à ξ ; la relation de Fisher (3.26) a permis d'introduire l'exposant η . Il s'agit donc de vérifier ici que la fonction de corrélation spatiale $G(r \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ est bien de la forme (3.26). Par transformée de Fourier, nous avons en trois dimensions

$$\begin{aligned} G(r) &= \epsilon^{-1} \mu_B^2 \beta_c (2\pi)^{-3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{1 + \xi^2 q^2} \\ &= \epsilon^{-1} \mu_B^2 \beta_c \frac{1}{4\pi^2 r} \Im \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iqr} dq}{1 + \xi^2 q^2}. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Cette dernière intégrale s'effectue aisément en la prolongeant dans le plan complexe avec un parcours en demi-cercle dans le plan supérieur entourant le pôle simple en $q = i\xi^{-1}$. Par le théorème des résidus, on obtient

$$G(r) = \mu_B^2 \beta_c (\xi_0^+)^{-2} (4\pi)^{-1} \frac{e^{-r/\xi}}{r}. \quad (3.85)$$

À partir de la forme générique (3.26), on en déduit qu'à dimension 3, la théorie de champ moyen donne $\eta = 0$ comme exposant critique pour la décroissance algébrique de la fonction de corrélation à T_c ($G(r) \sim 1/r$) ou à $T > T_c$ pour $r \ll \xi$.

Maintenant pour la région basse température à $T < T_c$, la substitution de l'aimantation d'équilibre (3.52) dans (3.80) conduit à l'expression

$$G(q) = |\epsilon|^{-1} \frac{2\mu_B^2 \beta_c}{1 + \xi^2(T)q^2}, \quad (3.86)$$

avec cette fois

$$\xi = \xi_0^- \epsilon^{-\nu'}, \quad (3.87)$$

pour la longueur de corrélation. L'exposant $\nu' = \nu = \frac{1}{2}$, restant le même de part et d'autre de T_c . La longueur de cohérence $\xi_0^- = d_0 \sqrt{J' \beta_c}$ diffère de ξ_0^+ par le facteur numérique $\sqrt{2}$.

Fonctionnelle d'énergie libre Landau-Ginzburg. Près de T_c et en présence de corrélations spatiales, la fonctionnelle de Gibbs (3.70) devient, une fois complété le carré du terme d'énergie interne :

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}(\mathbf{r})\}) = \Gamma^0 - \sum_{i, \hat{\mathbf{r}}} \frac{1}{2} J' (\bar{M}(\mathbf{r}_i) - \bar{M}(\mathbf{r}_i + d_0 \hat{\mathbf{r}}))^2 \\ + a(T) \bar{M}^2(\mathbf{r}_i) + b(T_c) \bar{M}^4(\mathbf{r}_i) + \dots, \end{aligned} \quad (3.88)$$

où $\bar{M}(\mathbf{r}_i) \equiv \bar{M}_i$ et $\hat{\mathbf{r}}$ étant le vecteur unité pour chaque voisin pour les trois directions de l'espace. Dans la limite du continuum où seules les variations lentes du paramètre d'ordre sont pertinentes, nous pouvons effectuer la limite $d_0 \rightarrow 0$ dans l'expression précédente et faire apparaître des dérivées spatiales du paramètre d'ordre. En passant des sommes à l'intégrale, nous avons

$$\Gamma_{CM}[\bar{M}] = \Gamma^0 + \int \frac{d\mathbf{r}}{v_0} \left[c (\nabla_{\mathbf{r}} \bar{M}(\mathbf{r}))^2 + a(T) \bar{M}^2(\mathbf{r}) + b(T_c) \bar{M}^4(\mathbf{r}) \right], \quad (3.89)$$

qui est appelée *fonctionnelle de Landau-Ginzburg*. Elle diffère donc du développement de Landau en (3.50) par l'introduction d'un terme de "rigidité" du paramètre d'ordre $\sim c |\nabla M|^2$ qui en limite la variation spatiale. Les coefficients $a(T)$ et $b(T_c)$ sont donnés en (3.73), alors que le coefficient de rigidité est donné par

$$c = d_0^2 J'. \quad (3.90)$$

En utilisant la transformée de Fourier du paramètre d'ordre :

$$\bar{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \bar{M}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.91)$$

il est intéressant de récrire la fonctionnelle de Landau-Ginzburg dans l'espace des vecteurs d'onde :

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}[\bar{M}] = \Gamma^0 + \sum_{\mathbf{q}} [a(T) + c q^2] \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \\ + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3), \end{aligned} \quad (3.92)$$

d'où l'on retrouve la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, à savoir

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}) &= \mu_B^2 \left(\frac{\partial^2 \Gamma_{CM}[\bar{M}]}{\partial \bar{M}(\mathbf{q}) \partial \bar{M}(-\mathbf{q})} \right)^{-1} \\ &= \frac{\mu_B^2}{2[a(T) + c q^2]} \end{aligned} \quad (3.93)$$

telle que donnée en (3.82). De plus, on constate qu'à partir de cette dernière, la longueur de corrélation s'exprime comme le rapport de deux coefficients de la fonctionnelle de Landau-Ginzburg :

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{c}{a(T)}}. \quad (3.94)$$

E Théorie gaussienne des fluctuations au voisinage du point critique

Dans une théorie de champ moyen, les fluctuations du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre sont négligées. C'est pour cette raison que la chaleur spécifique ne présente pas de divergence à T_c , mais seulement un saut. Il est possible de tenir compte de telles fluctuations qui, à l'ordre le plus bas, s'inscrivent dans une théorie appelée *théorie gaussienne*. À l'intérieur de celle-ci, nous retrouvons tous les autres exposants du champ moyen de la section précédente, sauf pour la chaleur spécifique. De plus, la théorie gaussienne est le point de départ de méthodes beaucoup plus sophistiquées comme celle du groupe de renormalisation.

Il y a plusieurs manières de l'introduire, certaines étant plus formelles que d'autres. Une justification simple de cette théorie revient à considérer la fonctionnelle de Landau-Ginzburg telle que donnée en (6.29) de la section précédente où \bar{M} apparaît dès lors comme une variable interne statistique, ce qui suggère d'écrire la fonction de partition près de T_c sous la forme¹⁶

$$Z = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp\left(-\beta \int \frac{d\mathbf{r}}{v_0} [c(\nabla_{\mathbf{r}}\bar{M}(\mathbf{r}))^2 + a(T)\bar{M}^2(\mathbf{r}) + b(T_c)\bar{M}^4(\mathbf{r})]\right) \quad (3.95)$$

qui est en fait une *intégrale fonctionnelle* sur toutes les configurations du paramètre d'ordre. Ici, $\mathcal{D}\bar{M}$ est appelée mesure d'intégration qu'on prendra égale à

$$\mathcal{D}\bar{M} = \prod_{\{\mathbf{r}\}} (2\pi)^{-1} d\bar{M}(\mathbf{r}), \quad (3.96)$$

où $\{\mathbf{r}\}$ parcourt une infinité de valeurs pour la fonction $\bar{M}(\mathbf{r})$ dans le continuum, ce qui explique la nature fonctionnelle de l'intégration. Afin de revenir à un schéma d'intégration plus standard, il est commode de travailler dans l'espace de Fourier. En utilisant (3.91), on peut alors écrire

$$Z = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp\left(-\beta \left(\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \bar{G}^{-1}(\mathbf{q}) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})\right)\right)$$

16. Il est possible de générer une telle intégrale fonctionnelle à partir la fonction de partition pour l'hamiltonien d'Ising (3.56), grâce à une transformation de type Hubbard-Stratonovich (1959).

$$+ \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3)], \quad (3.97)$$

où maintenant la mesure d'intégration prend la forme

$$\mathcal{D}\bar{M} = \prod_{\mathbf{q}} \frac{d\bar{M}(\mathbf{q})}{\sqrt{2\pi i}} \quad (3.98)$$

et où nous avons introduit

$$\bar{G}^{-1}(q) = 2(a(T) + cq^2), \quad (3.99)$$

D'après la forme de Z , on voit immédiatement que c'est le terme quartique qui pose des difficultés. Ce genre d'intégrale est en fait impossible à effectuer à deux et trois dimensions¹⁷. Comme le paramètre d'ordre $\bar{M}(\mathbf{r})$ est réel, il découle de (3.91) que $\bar{M}^*(\mathbf{q}) = \bar{M}(-\mathbf{q})$, alors on peut voir l'hamiltonien effectif de l'argument de l'exponentielle comme celui contenant un terme quadratique pour les modes de fluctuations d'aimantation *libres* (les $\bar{M}(\mathbf{q})$!) et un terme quartique pour *l'interaction entre ces modes*. La description des fluctuations critiques peut donc être assimilée comme un véritable problème à N corps, ici classique. Comme dans tout problème à N corps, la solution libre ou sans interactions constitue une limite physique pertinente, c'est pourquoi nous nous limiterons à l'approximation gaussienne pour Z qui revient à ne prendre en compte que la partie quadratique de la fonctionnelle.

Au-dessus de T_c , là où il n'y a pas d'aimantation d'équilibre, la fonction de partition de l'approximation gaussienne s'écrit en tenant compte de la symétrie d'inversion entre les modes en \mathbf{q} et $-\mathbf{q}$:

$$\begin{aligned} Z &\rightarrow Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}>0} \bar{G}^{-1}(q) [\bar{M}(\mathbf{q})\bar{M}(-\mathbf{q}) + \bar{M}(-\mathbf{q})\bar{M}(\mathbf{q})]} \\ &= Z_0 \prod_{\mathbf{q}>0} \iint (\pi)^{-1} d\Re \bar{M}(\mathbf{q}) d\Im \bar{M}(\mathbf{q}) e^{-\beta \bar{G}^{-1}(q) ([\Re \bar{M}(\mathbf{q})]^2 + [\Im \bar{M}(\mathbf{q})]^2)} \\ &= Z_0 \prod_{\mathbf{q}>0} Z_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (3.100)$$

qui est un produit de fonctions de partition puisque chacun des modes de fluctuations est indépendant. Comme on s'intéresse à la chaleur spécifique, l'énergie libre est donnée par la somme des énergies libres pour chacun des modes de fluctuations :

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \sum_{\mathbf{q}>0} \ln Z_{\mathbf{q}} \\ &= k_B T \frac{1}{2} \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d q \ln(2\beta[a(T) + cq^2]), \end{aligned} \quad (3.101)$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ vient du fait qu'on a élargi le domaine d'intégration à tous les q .

La chaleur spécifique en dimension d est donnée par

$$C = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)$$

17. En une dimension, l'intégrale pour Z peut être calculée exactement à l'aide de la méthode de la matrice de transfert. Voir D. J. Scalapino *et al.*, Phys. Rev B **6**, 3409 (1972).

E. Théorie gaussienne des fluctuations au voisinage du point critique

$$= k_B T^2 \frac{V \Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^{q_0} q^{d-1} dq \frac{(\partial a(T)/\partial T)^2}{[a(T) + c q^2]^2} + (\text{t.m.s.}), \quad (3.102)$$

où nous avons négligé un terme moins singulier (t.m.s.). Ici, Ω_d est l'intégrale sur l'angle solide à d dimensions et $q_0 = \pi/d_0$ est la coupure de bord de zone de Brillouin pour le vecteur d'onde. On en déduit le comportement critique suivant :

$$C = C_0^+ \epsilon^{-\alpha}, \quad (3.103)$$

où

$$\begin{aligned} C_0^+ &= V c_d k_B (\xi_0^+)^{-d}, \\ c_d &= \frac{\Omega_d}{2(2\pi)^d} \int_0^\infty \frac{x^{d-1} dx}{(1+x^2)^2}. \end{aligned} \quad (3.104)$$

L'exposant critique à $T > T_c$ est quant à lui donné par

$$\boxed{\alpha = 2 - \nu d} \quad (3.105)$$

Comme dans l'approximation gaussienne

$$\bar{G}(\mathbf{q}) = \langle \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \rangle \quad (3.106)$$

qui est donnée en (3.116), on a toujours $\nu = \frac{1}{2}$. L'exposant critique α augmente donc en baissant la dimension spatiale du système. C'est une indication que l'effet des fluctuations s'accroît à mesure que la dimensionnalité du système diminue. En second lieu, on remarque aussi que pour la dimension $d = 4$, la théorie gaussienne prédit $\alpha = 0$ qui est l'exposant champ moyen en l'absence de fluctuations¹⁸. Ainsi, même dans cette théorie relativement simple, on en conclut que la dimension 4 apparaît comme une dimension charnière ou critique pour la théorie de champ moyen.

La dérivation du comportement critique de la chaleur spécifique à $T < T_c$ s'effectue de manière analogue. Cependant, l'existence d'une aimantation d'équilibre $\bar{M}(T) \neq 0$, nous oblige, selon (3.52), à inclure le terme quartique. Ce dernier peut en fait être traité en approximation gaussienne de la manière suivante. À partir de (3.91), on constate que la solution *uniforme* $\bar{M}(T)$ qui est indépendante de \mathbf{r} ne possède qu'une seule composante de Fourier, à savoir celle à $\mathbf{q} = 0$, d'où l'identification $\bar{M}(\mathbf{q} = 0) = \sqrt{N} \bar{M}(T)$ pour l'aimantation d'équilibre. À partir de là, avec la séparation des sommations $\sum_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} + \sum_{\mathbf{q} = 0}$, en parties non uniforme et uniforme, on procède au découplage du terme quartique :

$$\begin{aligned} & \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \\ & \approx N b(T_c) \bar{M}^4(T) + 6b(T_c) \bar{M}^2(T) \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \end{aligned}$$

¹⁸. En dimension $d > 4$, les exposants de la théorie de champ moyen sont exacts, alors qu'en dimension $d < 4$, des corrections importantes sont à prévoir dans la plupart des cas. À la dimension critique $d = 4$, il existe des corrections logarithmiques non triviales à la théorie de champ moyen.

$$+ \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) + \dots \quad (3.107)$$

En négligeant les termes quartique et cubique de cette expression et en utilisant (3.52), la fonction de partition devient pour $T < T_c$:

$$Z = e^{-\beta N \bar{\Gamma}_{CM}[\bar{M}(T)]} \int \mathcal{D}\bar{M} e^{-\beta \sum_{\mathbf{q} \neq 0} [-2a(T) + c q^2] \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})}. \quad (3.108)$$

On reconnaît ici le premier terme de droite comme étant l'énergie libre champ moyen (3.50) pour la configuration d'équilibre $\bar{M}(T)$. La partie gaussienne peut quant à elle être ramenée à une forme similaire à (3.100). En procédant donc comme précédemment, nous obtenons à $T \rightarrow T_c^-$ la chaleur spécifique :

$$C = \Delta C + C_0^- |\epsilon|^{-\alpha'}, \quad (3.109)$$

avec comme exposant critique $\alpha' = \alpha$. Ici ΔC est le saut de chaleur spécifique à T_c en théorie de champ moyen (éq. 3.54). Le coefficient de la partie singulière est donné par

$$C_0^- = V c_d k_B (\xi_0^-)^{-d},$$

$$c_d = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_{0^+}^{\infty} \frac{x^{d-1} dx}{(1+x^2)^2}, \quad (3.110)$$

avec comme rapports des amplitudes de part et d'autre de T_c :

$$\frac{C_0^+}{C_0^-} = \left(\frac{\xi_0^+}{\xi_0^-} \right)^{-d}. \quad (3.111)$$

Ce résultat pour la chaleur spécifique est remarquable en ce qu'il fait apparaître la théorie gaussienne comme la première correction en fluctuations à la théorie de champ moyen. Il suggère également l'existence d'un développement systématique pour le traitement des fluctuations. Ce dernier est connue sous le nom de *développement en boucles*, le terme "boucle" ici se référant à la représentation diagrammatique du développement¹⁹.

19. Les diagrammes de Feynman qui lui sont associés possèdent en effet un nombre de boucles donné pour chaque ordre de développement.

F Critère de Ginzburg

Malgré les écarts importants observés dans beaucoup de cas entre l'expérience et les théories gaussienne et de champ moyen, on constate cependant que certains types de transition s'en rapprochent. À titre d'exemples, mentionnons ici la transition supraconductrice dans les métaux conventionnels comme Al, Sn, qui présente un accord remarquable avec les prédictions du champ moyen, tandis que les transitions magnétiques montrent, nous l'avons vu, un désaccord marqué.

Ces différences peuvent en fait s'expliquer à l'aide du *critère de Ginzburg*, qui indique de manière semi-quantitative la région en température où les écarts par rapport aux théories gaussienne et de champ moyen sont importants, forçant le recours à des méthodes plus sophistiquées pour l'obtention de résultats plus quantitatifs. L'établissement de ce critère peut être rendu très naturellement si on interprète les résultats de (3.109) pour la chaleur spécifique comme les premiers termes d'un développement. L'idée de Ginzburg consiste à poser que lorsque la première correction gaussienne due aux fluctuations ($\equiv C_{fl}$) devient du même ordre que le saut ΔC de la théorie de champ moyen, la température est alors suffisamment près de T_c et le développement limité (3.109) devient insuffisant. Les corrections d'ordre supérieur deviennent dès lors importantes en induisant des modifications aux exposants critiques de la théorie de champ moyen²⁰. Considérons en effet le rapport des deux termes

$$\frac{C_{fl}}{\Delta C} = \left(\frac{\Delta t_G}{|\epsilon|} \right)^{2-d/2}, \quad (3.112)$$

où ΔC est ici exprimé par unité de volume (d_0^d). On peut donc introduire la *largeur critique de Ginzburg*:

$$\Delta t_G = \left(\frac{c_d k_B (\xi_0^-)^{-d}}{\Delta C} \right)^{2/(4-d)} \quad (3.113)$$

Pour une dimension $d < 4$, celle-ci dépend donc essentiellement de la longueur de cohérence ξ_0^- (la portée des forces!) et de ΔC , des quantités non universelles c.-à-d., qu'elles dépendent de quantités microscopiques. Compte tenu de l'expression (3.112), la largeur critique de Ginzburg peut s'écrire sous la forme

$$\Delta t_G = \left| \frac{T_{fl} - T_c}{T_c} \right|, \quad (3.114)$$

ce qui permet d'introduire une température caractéristique T_{fl} en dessous de laquelle la description des fluctuations va au-delà de l'indépendance des modes de l'approche gaussienne. À partir de l'expression

$$\Delta t_G \sim k_B^2 (\xi_0^-)^{-6} (\Delta C)^{-2}, \quad (3.115)$$

valide pour les systèmes tridimensionnels ($d = 3$), il est intéressant d'illustrer l'application du critère pour quelques cas concrets :

20. Ce changement de valeur des exposants ne se produit pas "brutalement", à une "température donnée", mais bien dans un certain intervalle de température, à l'approche de T_c , communément appelée *région de "crossover"* pour les exposants.

Supraconducteurs conventionnels. Les supraconducteurs dits conventionnels comme Al, Nb, Hg, ...etc., sont caractérisés par de grandes longueurs de cohérence ξ_0 . En fait, ξ_0 est l'échelle de longueur pour la taille des constituants composites de la supraconductivité, à savoir les *paires de Cooper*. C'est une grandeur presque macroscopique qui est de l'ordre de $10^3 \dots 10^4 \text{Å}$! À cette échelle de distance, deux électrons de vecteurs d'onde et de spins opposés sont tellement attirés l'un vers l'autre qu'ils perdent leur caractère individuel qu'ils avaient à courte distance pour former l'état lié de la paire de Cooper. La valeur mesurée du saut de chaleur spécifique est quant à elle $\Delta C \sim 2 \dots \text{JK}^{-1}/\text{cm}^3$. Il s'ensuit que la largeur de Ginzburg Δt_G peut être réduite à des valeurs aussi faibles que $\sim 10^{-14}$!! Ainsi, T_{fl} est tellement près de T_c qu'il est virtuellement impossible de détecter des déviations par rapport au champ moyen. On constate en effet que la chaleur spécifique ne présente pas de divergence, mais plutôt un saut compatible avec la prédiction champ moyen (3.54) (voir figure 6.2 au chapitre sur la supraconductivité).

Supraconducteurs non conventionnels. Parmi les nouveaux supraconducteurs non conventionnels, il y a ceux dits à haute température critique. Le composé à base d'yttrium par exemple, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ possède une température critique de l'ordre 100K qui est deux ordres de grandeur plus grande que celle des supraconducteurs conventionnels comme Al. L'augmentation de la température critique signifie aussi que l'énergie de liaison de la paire de Cooper augmente dans les mêmes proportions. Lorsque l'énergie de liaison est plus grande, la liaison est plus confinée dans l'espace et ξ_0 diminue donc dans le même rapport. Pour ces composés, nous avons $\xi_0 \sim 10 \text{Å}$, de sorte que Δt_G peut atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{-2} \dots 10^{-1}$, rendant en principe observables des déviations par rapport au champ moyen. Il y a effectivement des observations expérimentales qui abondent en ce sens. Cependant, il faut souligner ici que la largeur de Ginzburg telle que donnée en (3.115), ne tient pas compte de la grande anisotropie spatiale de ces matériaux qui a, elle aussi, une influence non négligeable sur les fluctuations.

Magnétisme localisé. Comme nous l'avons vu, le ferromagnétisme localisé est caractérisé par des interactions d'échange à courte distance. On a montré dans le cadre du modèle d'Ising par exemple, que $\xi_0^\pm \sim d_0$ c.-à-d., de l'ordre de quelques Å. La largeur critique $\Delta t_G \sim .1$ est appréciable et laisse présager de fortes corrections au champ moyen et à la théorie gaussienne, ce qui concorde avec l'observation (cf. figure 3.11 et tableau 3.2).

Fluides. La transition gaz-liquide repose dans beaucoup de cas sur l'existence de la force de van der Waals. Cette dernière se combine à l'interaction de coeur dur pour donner lieu au potentiel "6-12" de Lennard-Jones entre paires de molécules ou d'atomes. L'attraction est significative pour une distance caractéristique notée σ de quelques Å dépendante de l'atome ou de la molécule, ce qui en fait une interaction à courte distance comme pour le magnétisme. Il s'ensuit que pour $\xi_0 \sim \sigma$, on est en droit de s'attendre à l'instar du magnétisme, à des déviations importantes. On observe en effet que non seulement les exposants pour les deux types de transition (cf. tableau 4.2) sont très similaires en raison de l'universalité, mais aussi que les largeurs critiques (non universelles) observées sont comparables.

Ferroélectricité. L'orientation des dipôles électriques dans une substance polaire peut donner lieu à une transition du second ordre qui est soit ferroélectrique ou antiferroélectrique. Le composé perovskite BaTiO_3 est un exemple de ferroélectrique avec un $T_c = 295\text{K}$. L'interaction dipôle-dipôle qui décroît en $1/r^3$ est responsable au niveau macroscopique de l'orientation des dipôles. Sa décroissance plus lente a pour effet d'augmenter la valeur de ξ_0 aux alentours d'une centaine d'Å, menant à $\Delta t_G \sim 10^{-4}$, qui est intermédiaire. Les écarts par rapport au champ moyen sont donc relativement

faibles pour les ferroélectriques.

G Hypothèse d'échelle

Dans ce qui précède, nous avons à maintes reprises souligné que les singularités des fonctions de réponse étaient le résultat de la portée infinie des corrélations du paramètre d'ordre. Dans les approximations champ moyen et gaussienne, nous avons vu également que tous les comportements critiques s'exprimaient à l'aide de lois de puissance fonction de l'écart relatif de température $|\epsilon| = |T - T_c|/T_c$, par rapport à T_c . Or, la longueur de corrélation (3.22) s'exprime précisément de cette manière. Dans le développement de la théorie moderne des transitions de phase du second ordre, une première grande percée a pu être réalisée en *postulant* que la longueur de corrélation ξ jouait un rôle essentiel dans l'apparition de la criticalité près de T_c . C'est l'objectif de *l'hypothèse d'échelle*²¹ de montrer que si toutes les fonctions thermodynamiques pouvant donner lieu à un comportement critique s'expriment à l'aide de puissances de ξ , il sera possible d'établir des liens entre les divers exposants critiques. Bien qu'une telle *hypothèse ne nous fournit pas les valeurs des exposants critiques*, elle impose néanmoins des contraintes strictes entre eux. Un des triomphes des développements théoriques qui ont suivi, tel le groupe de renormalisation, aura été de confirmer la validité d'une telle hypothèse au niveau microscopique et de prédire de manière quantitative la valeur des exposants critiques.

Dans ce qui suit, on s'intéressera à formuler les *lois d'échelle* statiques qui découlent de l'hypothèse d'échelle. Pour ce faire, il s'agira de *dimensionner* les diverses quantités et fonctions pertinentes de la transition continue et de les mettre à l'échelle de ξ . Débutons l'analyse d'échelle par la transformée de Fourier

$$G(q) = \langle M(\mathbf{q})M(-\mathbf{q}) \rangle \quad (3.116)$$

de la fonction de corrélation, où M est génériquement un champ statistique tel que sa valeur moyenne $\langle M \rangle$ peut être identifiée au paramètre d'ordre de la phase ordonnée. Ici, il pourra s'agir de l'aimantation, la densité, etc. De façon générale, on écrira $G(q)$ comme une fonction f de la forme :

$$\begin{aligned} G(q) &= f(q\xi, b_1\xi^{-1}, b_2\xi^{-1}, \dots) \\ &\equiv f(\zeta, \lambda_1, \lambda_2, \dots), \end{aligned} \quad (3.117)$$

où b_1, b_2, \dots sont des longueurs microscopiques (constante de réseau, portée de l'interaction, etc.). On s'intéressera à des valeurs de $\zeta = q\xi$ fixées et pour $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \rightarrow 0$. Un développement de Taylor pour les λ_i nous permet d'écrire :

$$\lim_{\lambda_{i=1,2,\dots} \rightarrow 0} f(\zeta, \lambda_1, \lambda_2, \dots) = \tilde{g}(\zeta) \lambda_1^{x_1} \lambda_2^{x_2} \dots, \quad (3.118)$$

avec $x_i \geq 0$. Si l'on pose $\tilde{g}(\zeta) = g(\zeta) b_1^{-x_1} b_2^{-x_2} \dots$, on peut alors écrire

$$G(q) = \xi^{-y} g(q\xi), \quad (3.119)$$

où $y = x_1 + x_2 + \dots$. Ainsi le fait d'exprimer $G(q)$ à l'aide d'une *fonction d'échelle* $g(\zeta)$ de la variable sans dimension $\zeta = q\xi$, fait ressortir une puissance de ξ comme la seule caractéristique critique

21. Cette hypothèse d'échelle est due initialement à B. Widom (1965).

de $G(q)$. Maintenant comme $G(q = 0)$ est reliée à la susceptibilité par la relation de fluctuation-dissipation statique $G(q = 0) = k_B T \chi(T)$ et que $\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}$, alors l'expression (3.119) nous permet d'établir :

$$\begin{aligned} G(0) &\propto |\epsilon|^{-\nu y} \\ &\propto |\epsilon|^{-\nu y} \end{aligned} \quad (3.120)$$

avec

$$\nu y = \gamma. \quad (3.121)$$

À $T = T_c$, nous avons vu en § 3.B.1 que la transformée de Fourier (3.116) possède le comportement critique en vecteur d'onde

$$G(q) \propto q^{\eta-2}, \quad (3.122)$$

ce qui implique selon (3.119) que $g(q\xi) \sim (q\xi)^{\eta-2}$, d'où l'on tire

$$\begin{aligned} G(q) &\propto \xi^y (q\xi)^{\eta-2} \\ &\propto \xi^{y+\eta-2} q^{\eta-2}. \end{aligned} \quad (3.123)$$

Comme $\xi \rightarrow \infty$ au point critique, la dépendance sur ξ doit être éliminée en imposant $y + \eta - 2 = 0$. Or, sachant que $\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}$, nous aurons à partir de (3.121) :

$$\boxed{(2 - \eta)\nu = \gamma.} \quad (3.124)$$

Cette équation qui relie les trois exposants statiques η , ν et γ entre eux est appelée *première loi d'échelle*.

On voit de ce qui précède que l'hypothèse d'échelle est directement liée à une analyse dimensionnelle où toutes les quantités sont dimensionnées à l'aide de ξ . Ainsi, à l'aide de la variable d'échelle ξ , la transformée de Fourier de la fonction de corrélation se réécrit de la manière suivante

$$\begin{aligned} G(q) &= \int d^d r \langle (M(\mathbf{r}) - \langle M \rangle)(M(0) - \langle M \rangle) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \xi^{d+2d_M} \int d^d (\xi^{-1} r) \langle \xi^{-d_M} (M(\mathbf{r}) - \langle M \rangle) \xi^{-d_M} (M(0) - \langle M \rangle) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \xi^{d+2d_M} g(q\xi). \end{aligned} \quad (3.125)$$

Nous faisons ainsi apparaître la dimension d'échelle d_M du paramètre d'ordre $\langle M \rangle$. D'après (3.119), on doit avoir $y = d + 2d_M$, et puisque $\langle M \rangle \sim |\epsilon|^\beta \sim \xi^{-\beta/\nu} \sim \xi^{d_M}$ et $y = 2 - \eta$, nous établissons

$$\boxed{\beta = \frac{\nu}{2}(\eta + d - 2),} \quad (3.126)$$

comme *deuxième loi d'échelle*.

Si nous regardons maintenant l'énergie libre par unité de volume $\bar{F} = F/V$ où $F = -k_B T \ln Z$, la dimension pertinente de \bar{F} est donc celle de l'inverse d'un volume, à savoir $\bar{F} \propto \xi^{-d}$.²² Ainsi la

²² Ici la dimension de $k_B T$ n'intervient pas puisque c'est une quantité régulière à T_c qui n'est pas de la forme $(T - T_c)^x$ et donc pas dimensionnable à l'aide de ξ .

chaleur spécifique par unité de volume pourra s'écrire

$$C = -T \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial T^2} \propto |\epsilon|^{\nu d - 2} \propto |\epsilon|^{-\alpha} \quad (3.127)$$

d'où l'on tire

$$\alpha = 2 - \nu d, \quad (3.128)$$

correspondant à la *troisième loi d'échelle*²³

Le paramètre d'ordre pouvant s'obtenir comme une dérivée de l'énergie libre par rapport au champ source extérieur h nous donne la relation

$$M = - \frac{\partial \bar{F}}{\partial h} \propto \xi^{-d - d_h} \propto \xi^{d_M}, \quad (3.129)$$

ce qui permet d'introduire la dimension d'échelle du champ externe $d_h = -(d + d_M)$, soit $d_h = \frac{1}{2}(\eta - 2 - d)$. Or, comme l'isotherme à T_c est décrit par $\langle M \rangle \sim h^{1/\delta}$, on obtient sans difficulté la quatrième loi d'échelle

$$\delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta}. \quad (3.130)$$

Bien que l'hypothèse d'échelle ne fournisse pas les valeurs des exposants, l'utilisation des exposants mesurés montre une concordance remarquable de ses conséquences (lois d'échelle) avec les observations. À titre d'illustration de la vérification de l'hypothèse d'échelle, on peut se référer aux exposants mesurés pour la transition ferromagnétique du fer au tableau 4.2. Selon la première loi d'échelle en (3.124), $\gamma = (2 - \eta)\nu \simeq (1.93).69 = 1.33$, ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée pour γ . De manière générale, on observe un accord à l'intérieur de 10%, ce qui souligne la justesse de cette hypothèse dans la compréhension des phénomènes critiques. Suite à ce succès à la fin des années 60, ce domaine de recherche de la physique statistique a connu une percée fulgurante avec le développement de la théorie du groupe de renormalisation, laquelle apportait une justification rigoureuse de l'ansatz et de l'origine de l'universalité au point critique, tout en permettant un calcul direct et contrôlé des exposants critiques.

23. Cette troisième loi porte le nom *d'hyperscaling*.

Chapitre 4

SECONDE QUANTIFICATION

A Espace de Hilbert à n particules

On considère un ensemble de n particules identiques. i.e., ayant les mêmes propriétés intrinsèques comme la masse, charge, spin, ... Soit le vecteur d'état *produit tensoriel* à n -particules

$$|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\otimes} = |\varphi_1\rangle \otimes |\varphi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_n\rangle \in \mathcal{H}^{\otimes n}, \quad (4.1)$$

pour la particule '1' dans l'état $|\varphi_1\rangle$, la particule '2' dans l'état $|\varphi_2\rangle$, etc. Ce ket est élément de l'espace de Hilbert produit tensoriel

$$\mathcal{H}^{\otimes n} = \mathcal{H}^1 \otimes \mathcal{H}^2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^n.$$

En raison du recouvrement possible des paquets d'ondes associés à chaque particule, un tel état à n -particules ne saurait faire partie des états physiques puisque le recouvrement donne naissance à la *dégénérescence d'échange* qui implique que les $n!$ combinaisons des φ_i de (4.1) constituent autant de possibilités de décrire un tel état physique. Cette dégénérescence est levée par un postulat supplémentaire à la mécanique quantique, le *postulat de symétrisation* :

Les états physiques à n -particules identiques sont soit symétriques ou antisymétriques selon qu'il s'agisse de bosons (photons, phonons, ^4He , ...) ou de fermions (électrons, neutrons, protons, ^3He , ...).

Les kets physiques (non normalisés) s'obtiennent à partir de (4.1)

$$S_{\nu}|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\otimes} \equiv |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu}, \quad (4.2)$$

où $\nu = +$, pour des bosons, et $\nu = -$ pour des fermions. Ici S_{ν} est un projecteur, qui pour des bosons est un *symétriseur* d'états,

$$S_+ = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathcal{P}_n} P_{\pi}, \quad (4.3)$$

alors que pour des fermions,

$$S_- = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathcal{P}_n} (-1)^{\pi} P_{\pi}, \quad (4.4)$$

est un *antisymétriseur* d'états. Ici P_{π} est l'opérateur d'une permutation ' π ' de l'ensemble (groupe) de permutations \mathcal{P}_n pour n particules. Pour des fermions, chaque permutation est affectée d'un signe $(-1)^{\pi}$ où π est la parité de la permutation, qui est soit paire ou impaire selon que P_{π} consiste en un nombre pair ou impaire de permutations élémentaires aussi appelées transpositions.

Représentation d'occupation. Les kets à une particule $|\varphi_i\rangle$ ci-dessus sont normés, mais quelconques. Il est souvent approprié d'utiliser pour ces derniers une base $\{|\psi_r\rangle\} = \{|\psi_{r_1}\rangle, \dots, |\psi_{r_n}\rangle\}$ d'une observable à une particule,

$$A|\psi_r\rangle = \alpha_r|\psi_r\rangle. \quad (4.5)$$

Dans ce cas, il est commode de se représenter les kets physiques en *représentation d'occupation*,

$$|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle_+ = \frac{\sqrt{n!}}{\sqrt{n_1!n_2!\dots n_r!}} |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_r \dots\rangle_+ \quad (4.6)$$

$$|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle_- = \sqrt{n!} |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_r \dots\rangle_- \quad (4.7)$$

lesquels, peut-on vérifier, sont normés. Ici n_r est le nombre d'occupation de l'état ψ_r , soit

$$n_r = 0, 1, \dots, n, \quad (\nu = +) \quad (4.8)$$

$$n_r = 0, 1, \quad (\nu = -). \quad (4.9)$$

Il est instructif d'examiner pour notre système à n particules l'action de l'observable à un corps suivant

$$A(n) = \sum_{j=1}^n A_j, \quad (4.10)$$

où A_j satisfait (4.5), alors

$$\begin{aligned} A(n)|\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_{r_n}\rangle_\nu &= S_\nu A(n)|\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_{r_j} \dots \psi_{r_n}\rangle_\otimes \\ &= S_\nu \sum_{j=1}^n |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, A\psi_{r_j} \dots \psi_{r_n}\rangle_\otimes \\ &= S_\nu \sum_{j=1}^n \alpha_{r_j} |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_{r_j} \dots \psi_{r_n}\rangle_\otimes \\ &= S_\nu \sum_r n_r \alpha_r |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_{r_n}\rangle_\otimes \\ &= \sum_r n_r \alpha_r |\psi_{r_1}, \psi_{r_2}, \dots, \psi_{r_n}\rangle_\nu \end{aligned} \quad (4.11)$$

où n_r est le nombre de particules dans l'état $|\psi_r\rangle$. En représentation d'occupation, nous aurons

$$A(n)|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle_\nu = \sum_r n_r \alpha_r |n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle_\nu. \quad (4.12)$$

L'action de A revient donc à compter le nombre n_r de particules dans l'état ψ_r avec la valeur propre α_r .

B Espace de Fock

Dans nombre de situations, nous sommes amenés à considérer des systèmes où le nombre de particules est variable, d'où l'importance d'introduire des vecteurs d'états où le nombre de particules n'est pas fixé. Le formalisme dit de la seconde quantification permet la description de tels systèmes. Dans ce cadre, on construit l'espace de Fock \mathcal{F} à partir de la somme directe des espaces de Hilbert à n -particules

$$\mathcal{F}(\mathcal{H}) = \mathcal{H}^0 \oplus \mathcal{H}_v^{\otimes 1} \oplus \mathcal{H}_v^{\otimes 2} \oplus \dots \quad (4.13)$$

Ici l'espace $\mathcal{H}^0 = \{\lambda|0\rangle\}$ est l'espace du 'vide' de particule que l'on notera $|0\rangle$. Un état de l'espace de Fock est donné par une suite

$$|\Phi\rangle = \{|0\rangle, |\Phi(1)\rangle, \dots, |\Phi(n)\rangle, \dots\}, \quad (4.14)$$

où les $|\Phi(n)\rangle \in \mathcal{H}_v^{\otimes n}$ avec la propriété d'orthogonalité

$$\langle \Phi(m) | \Phi(n) \rangle = 0, \quad (n \neq m). \quad (4.15)$$

4.B.1 Opérateurs de création et d'annihilation

Dans l'espace de Fock, on introduit des opérateurs qui permettent le passage entre deux espaces $\mathcal{H}_v^{\otimes n}$ successifs, ce sont les *opérateurs de création et d'annihilation*. On définit l'opérateur de création $a^\dagger(\varphi)$ d'une particule dans l'état $|\varphi\rangle$ suivant la relation,

$$a^\dagger(\varphi)|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_v \equiv \sqrt{n+1}|\varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_v. \quad (4.16)$$

L'opérateur d'annihilation ou de destruction $a(\varphi)$ est défini en prenant l'adjoint, $[a^\dagger(\varphi)]^\dagger = a(\varphi)$, de l'opérateur de création de particules. Ainsi, considérons le produit scalaire

$$\begin{aligned} [a^\dagger(\varphi)|\psi_1, \dots, \psi_m\rangle_v]^* |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_v &= {}_v\langle \psi_1, \dots, \psi_m | a(\varphi) |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_v \\ &= \sqrt{m+1} {}_v\langle \varphi, \psi_1, \dots, \psi_m | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_v \delta_{n, m+1}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

où la seconde ligne découle de la définition (4.16), qui sera évidemment non nulle que si les ket et bra ont le même nombre de particules. À partir de la définition des kets (4.2) et le fait que S_v est un projecteur, à savoir $S_v^2 = S_v = S_v^\dagger$, on peut écrire pour (4.17)

$$\begin{aligned} \sqrt{n} {}_v\langle \varphi, \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_v &= \sqrt{n} {}_\otimes\langle \varphi, \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | S_v | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\otimes \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} {}_\otimes\langle \varphi, \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | \frac{1}{(n-1)!} \sum_{\pi \in \mathcal{P}_n} v^\pi |\varphi_{\pi(1)}, \dots, \varphi_{\pi(n)} \rangle_\otimes \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} {}_\otimes\langle \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | \frac{1}{(n-1)!} \sum_{i=1}^n \sum_{\pi \in \mathcal{P}_n} v^\pi v^{i-1} \langle \varphi | \varphi_i \rangle |\varphi_{\pi(1)}, \dots, \varphi_{\pi(i-1)}, \varphi_{\pi(i+1)}, \varphi_{\pi(n)} \rangle_\otimes \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n v^{i-1} \langle \varphi | \varphi_i \rangle_\otimes \langle \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | S_v^\dagger S_v | \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \varphi_n \rangle_\otimes \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n v^{i-1} \langle \varphi | \varphi_i \rangle {}_v\langle \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \varphi_n \rangle_v \end{aligned}$$

$$= {}_\nu \langle \psi_1, \dots, \psi_{n-1} | a(\varphi) | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu. \quad (4.18)$$

Ainsi par simple identification, on établit l'action de l'opérateur de destruction suivant la relation

$$a(\varphi) | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} | \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \varphi_n \rangle_\nu \langle \varphi | \varphi_i \rangle, \quad (4.19)$$

qui peut être vu comme l'annihilation de la composante $|\varphi\rangle$ pour chaque état mono-particulaire $|\varphi_i\rangle$ de l'état à n particules.

4.B.2 Relations de commutation et d'anticommutation

Les propriétés de commutation entre les opérateurs $a^{(\dagger)}(\varphi)$ dépendent de la nature bosonique ou fermionique des particules. Elles s'obtiennent aisément à l'aide des relations (4.16) et (4.19) introduites ci-dessus. Considérons dans un premier temps le produit d'opérateurs de création à l'intérieur de la statistique ν . À partir de (4.16) et la propriété des kets, nous avons

$$\begin{aligned} a^\dagger(\varphi) a^\dagger(\psi) | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu &= \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} | \varphi, \psi, \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu \\ &= \nu \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} | \psi, \varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu \\ &= \nu a^\dagger(\psi) a^\dagger(\varphi) | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu. \end{aligned} \quad (4.20)$$

On en déduit que pour des bosons ($\nu = +$), $a^\dagger(\varphi) a^\dagger(\psi) = a^\dagger(\psi) a^\dagger(\varphi)$, ce qui est équivalent à la relation de *commutation* :

$$\begin{aligned} [a^\dagger(\varphi), a^\dagger(\psi)] &= a^\dagger(\varphi) a^\dagger(\psi) - a^\dagger(\psi) a^\dagger(\varphi) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

De façon similaire pour les fermions ($\nu = -$), nous avons $a^\dagger(\varphi) a^\dagger(\psi) = -a^\dagger(\psi) a^\dagger(\varphi)$, ce qui donne lieu à la relation d'*anticommutation* :

$$\begin{aligned} \{a^\dagger(\varphi), a^\dagger(\psi)\} &= a^\dagger(\varphi) a^\dagger(\psi) + a^\dagger(\psi) a^\dagger(\varphi) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (4.22)$$

En prenant l'adjoint des deux expressions précédentes, on en conclut que les opérateurs d'annihilation pour les bosons obéissent également à la relation de commutation

$$\begin{aligned} [a(\varphi), a(\psi)] &= a(\varphi) a(\psi) - a(\psi) a(\varphi) \\ &= 0, \end{aligned} \quad (4.23)$$

alors que pour les fermions, la relation d'anticommutation suivante est satisfaite :

$$\begin{aligned} \{a(\varphi), a(\psi)\} &= a(\varphi) a(\psi) + a(\psi) a(\varphi) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Maintenant, si on examine l'action du produit mixte $a^\dagger(\varphi) a(\psi)$:

$$a^\dagger(\varphi) a(\psi) | \varphi_1, \dots, \varphi_n \rangle_\nu = a^\dagger(\varphi) \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} | \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n \rangle_\nu \langle \psi | \varphi_i \rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} |\varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle \psi | \varphi_i \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle \psi | \varphi_i \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Parallèlement, le produit $a(\psi)a^\dagger(\varphi)$ permet d'écrire

$$\begin{aligned}
 a(\psi)a^\dagger(\varphi)|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu &= a(\psi)\sqrt{n+1}|\varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \\
 &= \frac{\sqrt{n+1}}{\sqrt{n+1}} \sum_{i=0}^n \nu^i |\varphi, \varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle \psi | \varphi_i \rangle \\
 &= |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle \psi | \varphi \rangle + \nu \sum_{i=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle \psi | \varphi_i \rangle
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Pour des bosons ($\nu = +$), la soustraction de (4.26) et (4.25) donnera la relation de commutation :

$$[a(\psi), a^\dagger(\varphi)] = \langle \psi | \varphi \rangle, \tag{4.27}$$

alors que pour des fermions ($\nu = -$), leur addition donnera

$$\{a(\psi), a^\dagger(\varphi)\} = \langle \psi | \varphi \rangle. \tag{4.28}$$

Bases particulières. Il est utile d'illustrer la forme des relations de commutation et d'anticommuation pour quelques bases particulières fréquemment utilisées. Pour une base *discrète* $|\psi\rangle \rightarrow |\psi_r\rangle$, telle que celle des ondes planes où le nombre quantique discret r devient $r \rightarrow \mathbf{k}, \sigma$, avec σ pour le spin¹, les relations (4.27) et (4.28) s'écrivent respectivement,

$$[a_{\mathbf{k}, \sigma}, a_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger] = \langle \psi_{\mathbf{k}, \sigma} | \psi_{\mathbf{k}', \sigma'} \rangle = \delta_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \delta_{\sigma \sigma'} \tag{4.29}$$

$$\{a_{\mathbf{k}, \sigma}, a_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \delta_{\sigma \sigma'}. \tag{4.30}$$

Dans le cas d'une base *continue* comme celle de la représentation position, $|\psi_r\rangle \rightarrow |\mathbf{r}, \sigma\rangle$ les relations (4.27) et (4.28) deviennent

$$[a_\sigma(\mathbf{r}), a_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')] = \langle \mathbf{r}, \sigma | \mathbf{r}', \sigma' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma \sigma'} \tag{4.31}$$

$$\{a_\sigma(\mathbf{r}), a_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma \sigma'}. \tag{4.32}$$

États de particules indépendantes. Tout état de particules indépendantes s'obtient par application des opérateurs de création sur le vide,

$$|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^\dagger(\varphi_1) \dots a^\dagger(\varphi_n) |0\rangle, \tag{4.33}$$

1. Le nombre quantique $\hbar \mathbf{k}$ associé à l'opérateur d'impulsion \mathbf{P} prend des valeurs discrètes pour des conditions aux frontières périodiques dans un volume V .

qui est bien symétrique ($\nu = +$) ou antisymétrique ($\nu = -$) en raison des relations de commutation (4.23) ou d'anticommutation (4.24). Lorsque que nous avons affaire à un base monoparticulaire $\{|\psi_r\rangle\}$, nous aurons en représentation d'occupation :

$$|n_1, \dots, n_r, \dots\rangle_\nu = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \dots \frac{(a_r^\dagger)^{n_r}}{\sqrt{n_r!}} \dots |0\rangle, \quad (4.34)$$

qui rappelle le cas d'états à n quantas pour l'oscillateur harmonique.

On peut montrer les relations suivantes, soit

$$\begin{aligned} a_r^\dagger |n_1, \dots, n_r, \dots\rangle_+ &= \sqrt{n_r + 1} |n_1, \dots, n_r + 1, \dots\rangle_+ \\ a_r |n_1, \dots, n_r, \dots\rangle_+ &= \sqrt{n_r} |n_1, \dots, n_r - 1, \dots\rangle_+ \end{aligned} \quad (4.35)$$

pour les bosons où $n_r = 0, 1, 2, \dots$, et

$$\begin{aligned} a_r^\dagger |n_1, \dots, n_r, \dots\rangle_- &= (-1)^{\gamma_r} (1 - n_r) |n_1, \dots, n_r + 1, \dots\rangle_-, \\ a_r |n_1, \dots, n_r, \dots\rangle_- &= n_r (-1)^{\gamma_r} |n_1, \dots, n_r - 1, \dots\rangle_-, \end{aligned} \quad (4.36)$$

où $\gamma_r = \sum_{j=1}^{r-1} n_j$, et $n_r = 0, 1$ pour les fermions.

4.B.3 Opérateurs à une particule

On cherche à déterminer l'expression de l'opérateur à un corps défini en (4.10) en termes des opérateurs de création et d'annihilation. Si on regarde son action dans $\mathcal{H}_\nu^{\otimes n}$, on peut écrire

$$\begin{aligned} A|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu &= \frac{1}{n!} \sum_j \sum_\pi P_\pi \nu^\pi A_j |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\otimes \\ &= \frac{1}{n!} \sum_j \sum_\pi P_\pi \nu^\pi |\varphi_1, \dots, A\varphi_j, \varphi_n\rangle_\otimes. \end{aligned} \quad (4.37)$$

On peut montrer que l'action de A est en fait équivalente à

$$A = \sum_r a^\dagger(A\psi_r)a(\psi_r), \quad (4.38)$$

où $\{|\psi_r\rangle\}$ est une base discrète à une particule. En effet, si par la relation (4.19) nous avons

$$a(\psi_r)|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle\psi_r|\varphi_i\rangle, \quad (4.39)$$

qui selon (4.16), permet d'établir l'équivalence

$$\begin{aligned} \sum_r a^\dagger(A\psi_r)a(\psi_r)|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu &= \sum_r \sum_{j=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, A\psi_r, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle\psi_r|\varphi_j\rangle \\ &= \sum_{j=1}^n A \left(\sum_r |\psi_r\rangle \langle\psi_r| \right) |\varphi_j\rangle \nu^{j-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{j=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, A\varphi_j, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \\
 &= \sum_{j=1}^n A_j |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \\
 &= A |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu}.
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Maintenant, de ce qui précède et des relations (4.19) et (4.16) pour a et a^\dagger , on peut trouver dans la base discrète $\{|\psi_r\rangle\}$:

$$\begin{aligned}
 A|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} &= \sum_j \sum_r \underbrace{\left(\sum_s |\psi_s\rangle \langle \psi_s| \right)}_{\mathbb{1}} A|\psi_r\rangle \nu^{j-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \langle \psi_r | \varphi_j \rangle \\
 &= \sum_{r,s} \langle \psi_s | A | \psi_r \rangle |\psi_s\rangle (\sqrt{n} a_r |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu}) \\
 &= \sum_{r,s} \langle \psi_s | A | \psi_r \rangle a_s^\dagger a_r |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu},
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

ce qui permet d'écrire pour les opérateurs à un corps :

$$\boxed{A = \sum_{r,s} \langle \psi_r | A | \psi_s \rangle a_r^\dagger a_s.} \tag{4.42}$$

Opérateur nombre de particules. Considérons l'action de l'opérateur N , que l'on définit comme

$$N|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} = \sum_r a^\dagger(\psi_r) a(\psi_r) |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu}, \tag{4.43}$$

nous aurons à l'aide de (4.19) et (4.16),

$$\begin{aligned}
 N|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} &= \sum_r a^\dagger(\psi_r) \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n \nu^{j-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \langle \psi_r | \varphi_j \rangle \\
 &= \sum_r \sum_{j=1}^n \nu^{j-1} |\psi_r, \varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \langle \psi_r | \varphi_j \rangle \\
 &= \underbrace{\left(\sum_r |\psi_r\rangle \langle \psi_r| \right)}_{\mathbb{1}} \sum_{j=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_j, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \\
 &= \sum_{j=1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_j, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu} \\
 &= n |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_{\nu},
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

ce qui montre que l'opérateur

$$N = \sum_r a^\dagger(\psi_r) a(\psi_r)$$

$$\equiv \sum_r a_r^\dagger a_r \quad (4.45)$$

correspond à l'opérateur nombre de particules ayant comme valeur propre le nombre total de particules, n , dans la base des états $\{|\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle\}$. Dans la représentation position, par exemple, pour les particules avec spin σ , où $|\psi_r\rangle \rightarrow |\mathbf{r}, \sigma\rangle$, nous avons pour l'opérateur nombre de particules :

$$N = \int d^3 r \sum_\sigma a_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) a_\sigma(\mathbf{r}). \quad (4.46)$$

Le nombre de particules peut être vu comme une intégrale $N = \int d^3 r \rho(\mathbf{r})$ sur l'opérateur densité de particules, $\rho(\mathbf{r})$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\sigma a_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) a_\sigma(\mathbf{r}).$$

Si on opte plutôt pour la base discrète $|\psi_r\rangle \rightarrow |\mathbf{k}, \sigma\rangle$, l'opérateur nombre s'exprime sous la forme

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} N_{\mathbf{k}, \sigma}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

ce qui permet également de définir $N_{\mathbf{k}, \sigma}$ comme l'opérateur nombre de particules dans l'état \mathbf{k}, σ .

Énergie cinétique. Comme autre exemple d'opérateur à un corps, considérons l'énergie cinétique totale d'une ensemble de particules soit

$$A = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m}. \quad (4.48)$$

Ainsi en seconde quantification selon (4.42), cet opérateur dans la base $\{|\mathbf{k}, \sigma\rangle\}$ prend la forme :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{k}', \sigma'} \langle \mathbf{k}, \sigma | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \mathbf{k}', \sigma' \rangle a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}', \sigma'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}, \sigma} \end{aligned} \quad (4.49)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ est l'énergie cinétique d'une particule de quantité de mouvement \mathbf{k} .

En représentation position, nous aurons pour l'énergie cinétique :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} &= \int d^3 r \int d^3 r' \sum_{\sigma, \sigma'} \langle \mathbf{r}, \sigma | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \mathbf{r}', \sigma' \rangle a_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) a_{\sigma'}(\mathbf{r}') \\ &= - \int d^3 r \int d^3 r' \sum_{\sigma, \sigma'} a_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r}, \sigma | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 | \mathbf{r}', \sigma' \rangle a_{\sigma'}(\mathbf{r}') \\ &= - \int d^3 r \sum_\sigma a_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 a_\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.50)$$

4.B.4 Opérateurs à deux particules

Les opérateurs à deux particules

$$V = \sum_{i < j} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (4.51)$$

font partie intégrante des systèmes de particules en interaction dans le problème à N-corps de fermions ou de bosons. On montre que la représentation de seconde quantification pour ce type d'opérateurs dans une base discrète $\{|\psi_r\rangle\}$ est de la forme :

$$\frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{s_2} a_{s_1} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \quad (4.52)$$

pour tout ket ν -symétrique.

Ainsi à l'aide de l'action de l'opérateur d'annihilation (4.19), on a en partant de la gauche de l'expression ci-dessus

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{s_2} a_{s_1} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{s_2} \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle s_1 | \varphi_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n} \sqrt{n-1}} \sum_{i=1}^n \nu^{i-1} \\ & \quad \times \left[\sum_{j=1}^{i-1} \nu^{j-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle s_1 | \varphi_i \rangle \langle s_2 | \varphi_j \rangle \right. \\ & \quad \left. + \sum_{j=i+1}^n \nu^j |\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \langle s_1 | \varphi_i \rangle \langle s_2 | \varphi_j \rangle \right]. \end{aligned}$$

En utilisant successivement (4.16) et la relation de fermeture

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \psi_{r_2} \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{i-1}, \psi_{r_1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \right. \\ & \quad \left. + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \psi_{r_2} \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{i-1}, \psi_{r_1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \right] \langle s_1, s_2 | \varphi_i, \varphi_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{r_1, r_2} \langle r_1, r_2 | V | \varphi_i, \varphi_j \rangle |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \psi_{r_2} \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{i-1}, \psi_{r_1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \right. \\ & \quad \left. + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \sum_{r_1, r_2} \langle r_1, r_2 | V | \varphi_i, \varphi_j \rangle |\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \psi_{r_2} \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{i-1}, \psi_{r_1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} V_{ij} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n V_{ij} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} |\varphi_1, \dots, \varphi_n\rangle_\nu. \quad (4.53) \end{aligned}$$

On tire donc l'égalité suivante en seconde quantification :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{r_1, r_2} \sum_{s_1, s_2} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{s_2} a_{s_1} . \quad (4.54)$$

Interaction indépendante du spin. On peut illustrer le résultat précédent pour le cas d'une interaction à deux corps $V \rightarrow V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ que l'on prendra invariante par translation et indépendante du spin – l'interaction coulombienne en est un exemple. Ainsi en représentation position où $|r\rangle \rightarrow |\mathbf{r}, \sigma\rangle$ et $\sum_r \rightarrow \sum_\sigma \int d^3 r$, l'élément de matrice devient

$$\begin{aligned} \langle r_1, r_2 | V | s_1, s_2 \rangle &\rightarrow \langle \mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2 | V(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) | \mathbf{r}'_1, \sigma'_1; \mathbf{r}'_2, \sigma'_2 \rangle \\ &= V(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2) \langle \mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2 | \mathbf{r}'_1, \sigma'_1; \mathbf{r}'_2, \sigma'_2 \rangle \\ &= V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \delta_{\sigma_1, \sigma'_1} \delta_{\sigma_2, \sigma'_2} . \end{aligned} \quad (4.55)$$

L'interaction en seconde quantification prend donc la forme

$$V = \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \sum_{\sigma_1, \sigma_2} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) a_{\sigma_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) a_{\sigma_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) a_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) a_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) . \quad (4.56)$$

4.B.5 Fermions et bosons en une dimension : transformation Wigner-Jordan

4.B.6 Ondes de spin : transformation Holstein-Primakov

Chapitre 5

BOSONS

A Systèmes de bosons libres

On considère l'hamiltonien d'un système de bosons libres en seconde quantification :

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \quad (5.1)$$

où l'énergie cinétique d'un boson dans l'état \mathbf{k} est donnée par

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.2)$$

La fonction de partition grand canonique pour un tel système prend la forme :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu N)}. \quad (5.3)$$

$N = \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}$ est le nombre de particules total, $N_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}$, celui de l'état k , et μ est le potentiel chimique. Le produit d'opérateurs $c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}$ commute pour toutes les valeurs de \mathbf{k} , la fonction de partition se factorise :

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{\mathbf{k}} Z_{\mathbf{k}} \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \text{Tr}_{|n_{\mathbf{k}}, \dots\rangle} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) N_{\mathbf{k}}} \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + \dots \right) \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

pour laquelle nous avons utilisé l'équation aux valeurs propres en représentation d'occupation $N_{\mathbf{k}} |n_{\mathbf{k}}, \dots\rangle = n_{\mathbf{k}} |n_{\mathbf{k}}, \dots\rangle$, avec $n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots$ pour des bosons.

Le nombre d'occupation noté $n(\epsilon_{\mathbf{k}})$ est donné par le nombre moyen de particules dans l'état \mathbf{k} , soit :

$$\begin{aligned} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) &= \langle N_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= Z_{\mathbf{k}}^{-1} \text{Tr}_{|n_{\mathbf{k}}\rangle} N_{\mathbf{k}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) N_{\mathbf{k}}} \end{aligned}$$

$$n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln Z_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}, \quad (5.5)$$

appelée distribution de *Bose-Einstein*. Ainsi le nombre moyen de particules total par unité de volume V est donné par :

$$n = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = \int \rho(\epsilon) \frac{d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}, \quad (5.6)$$

où $\rho(\epsilon) = \sqrt{\epsilon} m^{3/2} / (\sqrt{2\pi^2} \hbar^3)$ est la densité d'états de bosons à trois dimensions. Il est commode d'exprimer l'expression précédente en termes d'une intégrale impropre $I(\gamma)$ fonction du paramètre $\gamma = \beta\mu$, à savoir :

$$n = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} I(\gamma), \quad (5.7)$$

où

$$I(\gamma) = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\gamma} - 1} dx. \quad (5.8)$$

Ainsi, comme la valeur moyenne n est fixée en statistique grand canonique, il faut que $I(\gamma)$ et donc $\mu(T)$ soit une fonction de T . De plus, comme l'intégrande est nécessairement positive, il faut obligatoirement que $\gamma < 0$; en baissant la température, $\mu(T)$ va croître à partir de valeurs négatives pour finalement atteindre zéro à une température notée T_λ déterminée par la condition $\mu(T_\lambda) = 0$:

$$k_B T_\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi^2 n}{I(0)} \right)^{2/3} \quad (5.9)$$

qui définit la température de *condensation Bose-Einstein*.

Ainsi pour une densité typique pour l'⁴He, soit 0.146 g/cm³ ($\equiv mn$), on tire $T_\lambda \simeq 3.13\text{K}$. Cette valeur est sensiblement plus élevée que la valeur observée expérimentalement de 2.17K de l'⁴He pour la transition superfluide – transition qui est, comme nous le verrons, plus qu'une condensation Bose-Einstein. L'écart vient du fait que nous avons négligé l'interaction entre les bosons et d'une utilisation d'une énergie du type $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Avant d'aborder le problème de la transition superfluide de l'⁴He, on peut examiner d'un peu plus près la nature de la condensation de Bose-Einstein. En fait pour tout $T < T_\lambda$, un nombre macroscopique de particules occupera l'état $k = 0$ dans la limite $\mu \rightarrow 0^-$. Appelons ce nombre N_0 . À partir de (5.6), on peut écrire dans cette gamme de température :

$$n = n_0 + \sum_{k \neq 0} n(\epsilon_{\mathbf{k}}) = n_0 + \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} I(0) \quad (5.10)$$

$$\rightarrow n_0 + n \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (5.11)$$

On a alors

$$n_0 = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (5.12)$$

ce qui traduit bien l'émergence d'une condensation d'un nombre macroscopique dans l'état $k = 0$. On note que pour $T \rightarrow 0$, toutes les particules sont dans 'l'état condensée' ($n = n_0$).

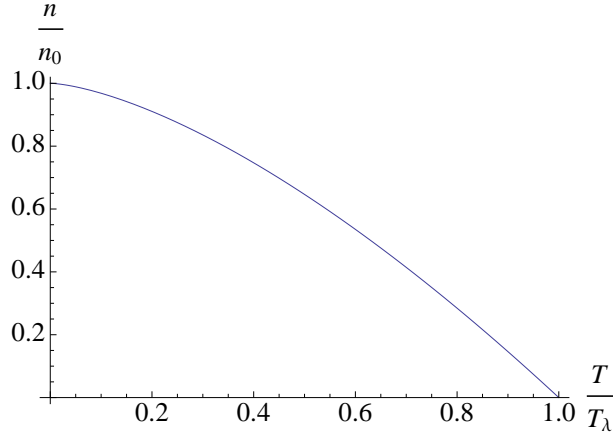


FIGURE 5.1

Densité du condensât de Bose-Einstein n/n_0 vs la température réduite T/T_λ .

Chaleur spécifique. L'impact de cette condensation sur les propriétés thermodynamiques comme la chaleur spécifique est intéressante. Pour l'expliciter, on calcule dans un premier temps l'énergie interne $E = \langle H \rangle$:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \langle N_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= V \int_0^\infty \rho(\epsilon) \frac{\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} d\epsilon, \end{aligned} \quad (5.13)$$

où $\rho(E) = \hbar^{-3} \pi^{-2} m^{3/2} \sqrt{\epsilon/2}$ est la densité d'états. Avec un changement de variable similaire à celui employé ci-dessus pour la densité, on trouve pour l'énergie par particule

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{V}{N} (k_B T)^{5/2} \frac{m^{3/2}}{\pi^2 \sqrt{2}} \tilde{I}(\gamma) \\ &= k_B T \frac{\tilde{I}(\gamma)}{I(\gamma)}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

où nous avons utilisé l'expression (5.7) pour la densité et introduit l'intégrale

$$\tilde{I}(\gamma) = \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\gamma} - 1} dx. \quad (5.15)$$

La chaleur spécifique devient alors

$$C = \frac{dE}{dT} \quad (5.16)$$

$$\frac{C}{N} = k_B \frac{\tilde{I}(\gamma)}{I(\gamma)} + k_B T \frac{d}{d\gamma} \left(\frac{\tilde{I}(\gamma)}{I(\gamma)} \right) \frac{d\gamma}{dT}. \quad (5.17)$$

Cette fonction est tracée à la figure 5.2. On constate que la chaleur spécifique présente une ‘pointe’ à la température de condensation T_λ . Il s’agit d’une discontinuité dans la dérivée de C ou dans la troisième dérivée de l’énergie libre par rapport à la température. Selon la classification d’Ehrenfest, la condensation de Bose-Einstein correspondrait à une ‘transition du troisième ordre’.

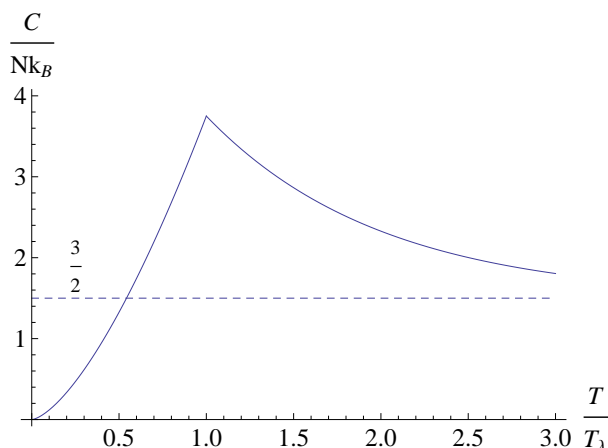


FIGURE 5.2

Chaleur spécifique par particule en fonction de la température pour un système de bosons libres à trois dimensions. La ligne pointillée est la limite classique de Dulong-Petit ($C/N = \frac{3}{2} k_B$).

On peut avoir une idée plus précise de la dépendance en température de la chaleur spécifique en dessous de T_λ en considérant la densité de particules, n_{th} excitées thermiquement hors du condensat, notée n_{th} . À partir de (5.12), on trouve immédiatement $n_{\text{th}} = n(T/T_\lambda)^{3/2}$ à $T \leq T_\lambda$. Comme il s’agit de particules excitées thermiquement, elles peuvent être considérées comme classiques et donc régies par le théorème d’équipartition de l’énergie. Selon ce théorème, l’énergie interne correspondante par unité de volume est donnée par $E/V = \frac{3}{2} n_{\text{th}} k_B T$, ce qui donne une dépendance en loi de puissance pour la chaleur spécifique

$$\frac{C}{V} = n k_B \frac{15}{4} \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (5.18)$$

5.A.1 Condensation de Bose-Einstein : atomes froids

L’observation expérimentale d’une condensation de Bose-Einstein telle que décrite ci-dessus n’est pas une tâche aisée et en pratique difficile, voire virtuellement impossible à réaliser. Celle-ci pré-suppose comme nous l’avons vu l’absence d’interaction entre particules ce qui en fait une limite pratiquement inaccessible. Nous avons mentionné que l’ ^4He (super)fluide a été considéré suivant sa découverte comme un condensât de Bose-Einstein¹, ce qui est vrai qu’en partie puisque les in-

1. Cette hypothèse a été mise de l’avant par les frères London.

teractions inter atomique sont particulièrement fortes dans ce système. De plus, l'émergence d'un nombre macroscopique d'atomes ^4He dans le niveau d'énergie le plus bas apparaît à partir d'un état non pas gazeux de bosons, mais d'un état liquide normal à une température supérieure à T_λ et pour lequel les interactions sont fortes. C'est également le cas de la majorité des gaz dans la limite thermodynamique lorsqu'ils sont refroidis à des températures suffisamment basses : des transitions liquide-gaz ou encore solide-liquide précèdent de loin les effets quantiques liés à la statistique des particules en présence, empêchant ainsi la condensation de Bose-Einstein d'avoir lieu.

Des efforts considérables de recherche ont été déployés ces dernières décennies pour parvenir à son observation à partir d'un état gazeux suffisamment dilué pour que les interactions restent relativement faibles. Grâce à des techniques de refroidissement impliquant le rayonnement laser, le piègeage magnétique et les techniques dites d'évaporations successives, il est maintenant possible d'atteindre des températures extrêmement basses de l'ordre de $10^{-6} \dots 10^{-9}\text{K}$. Selon (5.9), cette gamme de température permet en principe d'avoir une condensation pour des systèmes dilués (n faible) et même pour des masses m relativement élevées.

Rappelons que pour la transition quantique de Bose-Einstein puisse avoir lieu, les effets quantiques liés à la statistique, ici de bosons, doivent être importants, i.e., que la longueur d'onde de Broglie des particules $\lambda_{\text{th}} = h/\sqrt{3mk_B T}$, donnant l'étendue spatiale de la fonction d'onde des particules à température T doit être plus grande que la distance moyenne d entre particules ($\lambda_{\text{th}} \gg d$) et ce, afin que la dégénérescence d'échange puisse avoir lieu. Les alcalins comme le ^{87}Rb et le ^{23}Na sont des systèmes particulièrement intéressants de ce point de vue, car le couplage entre le spin de l'électron s périphérique et le spin du noyau en font un atome de spin total ($F = S + I$) entier qui se comporte donc comme un boson aux températures atteintes par les techniques de refroidissement ci-dessus. On arrive ainsi à confiner dans une région l'espace d'une cinquantaine de microns un gaz de $N \sim 10^3 \dots$ et plus d'atomes, soit des bosons composites comme le ^{87}Rb . Ce nombre qui est bien en deçà de la limite thermodynamique, permet d'atteindre de faibles densités et des interactions à deux corps de loin inférieures à celles prévalant pour des systèmes comme l' ^4He ². Une transition de phase vers un pur condensât de Bose-Einstein a été observée pour la première fois en 1995 par l'équipe de Wieman, Cornell *et al.* de l'Université Boulder pour le ^{87}Rb - découverte qui a valu à C. Wieman, W. Ketterle et E. Cornell le prix Nobel de 2001³. Comme le montre la figure 5.3, on voit l'apparition d'un pic central associé à la condensation d'un nuage atomique d'une étendue de l'ordre de 2 nm (d'énergie ~ 0) pour une température $T_\lambda \sim 100$ nK. Il ne s'agit pas d'un gaz de bosons idéal ou parfait : les interactions, bien que faibles, sont présentes de sorte que le condensât est plutôt un état cohérent quantique impliquant la superposition d'états mono particuliers de différentes quantités de mouvement près de zéro. C'est *un état cohérent* qui représente un état quantique macroscopique où tous les atomes agissent collectivement. Nous aborderons les états cohérents de bosons à la section § 5.B.1 dans le cadre d'un traitement en couplage faible de l' ^4He superfluide. La possibilité de générer des états quantiques de condensat de Bose-Einstein a ouvert tout un domaine de recherche autant fondamentale qu'appliquée qui est celui des *atomes froids*⁴.

2. Dans l' ^4He , les interactions à trois corps sont même pertinentes.

3. L'un des trois récipiendaires du prix Nobel, W. Ketterle du MIT, a réussi peu de temps auparavant un exploit similaire sur des atomes de sodium.

4. Ces systèmes incluent également des systèmes de *fermions* composites comme le ^7Li , ...

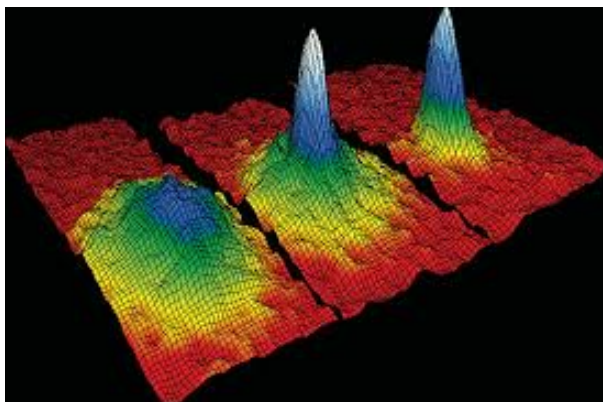


FIGURE 5.3

Profils d'intensité de vitesses (v_x, v_z) d'un système d'environ 2000 atomes (alcalins) froids de ^{87}Rb pour des températures de part et d'autre de la transition de condensation de Bose-Einstein vers un état cohérent macroscopique. Le maximum développé au centre de l'image pour les deux profils de droite indique la transition d'un état gazeux vers celui d'une occupation macroscopique d'états d'énergies voisines. La température de transition est de l'ordre de la centaine de nano Kelvins. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman and E. A. Cornell, *Science* **269**, 198 (1995).

B Helium superfluide

La comparaison des prédictions du modèle de bosons libres avec l'expérience pour un système tel que ^4He est intéressante. Dans un premier temps, ^4He passe de l'état gazeux à l'état liquide à $T_l = 4.2\text{K}$ à pression ambiante. Cependant contrairement à d'autres systèmes de gaz rares, plus lourds, comme le Ne, l'Ar, ..., ^4He ne présente pas de transition liquide-solide à pression ambiante en raison de la 'petite masse' de ^4He qui est favorable à une relativement grande longueur d'onde thermique $\lambda_{\text{th}} \sim \hbar / \sqrt{m k_B T}$. Cette longueur fixe l'extension spatiale des effets quantiques donnant ainsi lieu pour ^4He à de fortes fluctuations quantiques ou de point zéro nuisant à la transition de cristallisation. En fait, une pression finie d'environ 25 bars est nécessaire pour que ^4He puisse atteindre l'état solide (voir figure 5.4). Autre conséquence de fluctuations quantiques importantes est l'absence d'un point triple dans le diagramme de phase liant les phases liquide, solide et gazeuse, contrairement à la plupart des liquides normaux (eau, gaz rares plus lourds, etc., cf. fig. 3.2). Ces modifications sont la manifestation d'effets quantiques liés à la statistique des particules à basse température⁵.

La phase liquide normale à basse pression pour ^4He n'est cependant pas stable et subit une instabilité importante à la température $T_\lambda = 2.17\text{K}$. Cette instabilité a toutes les caractéristiques d'un point critique associée à une transition continue avec un comportement singulier de la chaleur spécifique comme le montre la figure 5.5. Son comportement critique, $C \sim |T - T_\lambda|^{-\alpha}$ est compatible avec un exposant $\alpha \rightarrow 0$ proche de zéro, soit une singularité de type logarithmique

$$C \sim A \log |T - T_\lambda| + B \quad (5.19)$$

5. On notera que le diagramme de phase d'un autre isotope plus léger de l'hélium, ^3He , diffère également de celui attendu des atomes plus lourds. Cependant, il diffère aussi de celui de ^4He . Les fluctuations quantiques font intervenir la statistique de fermions pour ^3He , évidemment fondamentalement différente de celle des bosons pour ^4He .

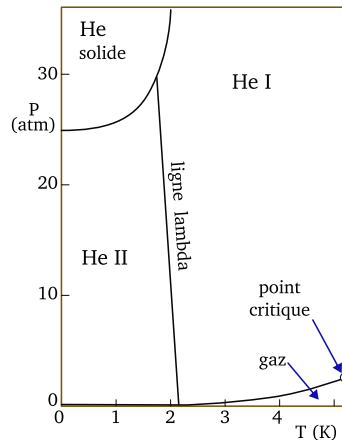


FIGURE 5.4
Diagramme de phase de l'⁴He.

Un tel exposant critique appartient à la classe d'universalité dite 'XY' à dimension spatiale $d = 3$. Il s'agit donc d'un paramètre d'ordre à deux composantes. Les propriétés de la nouvelle phase liquide ordonnée sont plutôt remarquables. À $T < T_\lambda$, une portion macroscopique du liquide se voit par exemple privée de toute viscosité et peut se déplacer sans friction. Dans des conduits capillaires suffisamment étroits, i.e., là où le liquide normal à $T > T_\lambda$ ne peut se déplacer sous l'effet de la viscosité, l'⁴He dans sa nouvelle phase s'écoule sans résistance — c'est l'expérience de Kapitza (1937) qui démontra de manière ferme l'existence de cette transition. L'ordre à longue distance qui s'établit à $T < T_\lambda$ est dit 'superfluide'. On soupçonna assez tôt que cet état avait une origine quantique descriptible à l'aide d'une fonction d'onde macroscopique, la fonction d'onde de London (F. London, 1940),

$$\psi = |\psi|e^{i\varphi}, \quad (5.20)$$

Un tel paramètre d'ordre avec *amplitude* et *phase* correspond bien à la classe d'universalité mise en évidence par les expériences de chaleur spécifique. La nature *macroscopique* de la fonction d'onde, celle-ci proche de la limite classique, permet d'identifier son module avec la densité de particules superfluide⁶,

$$n_s = |\psi|^2. \quad (5.21)$$

London proposa que cette densité macroscopique était le résultat d'une condensation de Bose-Einstein telle que prédite pour le modèle de bosons libres considéré ci-dessus. Cependant, le modèle de bosons libres était incapable de rendre compte des effets collectifs, notamment l'absence de viscosité. L'interaction inter-atomes, qui est forte, s'avère essentielle à l'existence du superfluide. L'influence de l'interaction est aussi essentielle à la réduction de $n_s \ll n$ qui, bien que macroscopique, diffère d'environ 20% de la densité totale.

Des expériences fines de viscosité permettent d'extraire la dépendance en température des densités n_s et n_n , superfluide et normale (expériences d'Andronikashvili, 1946) de l'⁴He (Fig.5.6)⁷. Ainsi en

6. Cette correspondance au niveau *macroscopique* se distingue de la mécanique quantique au plan *microscopique*, i.e., là où le module carré de la fonction d'onde se limite à décrire une densité de probabilité et non une densité de particules.

7. C'est le modèle à deux fluides de Landau (1941).

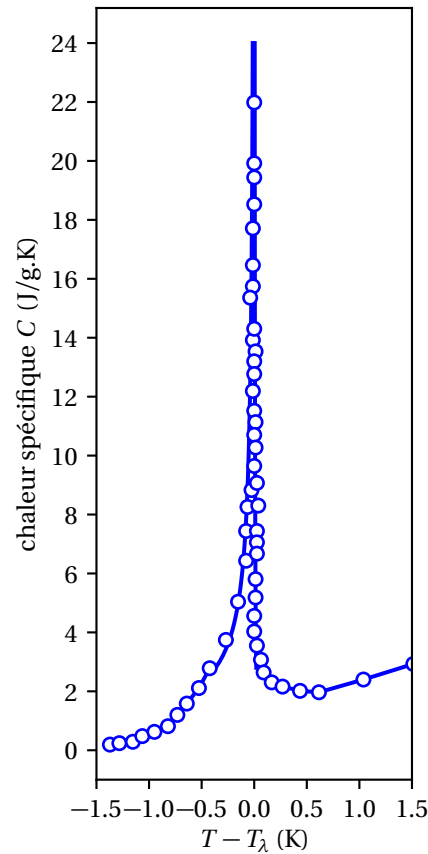


FIGURE 5.5

Chaleur spécifique de l'⁴He autour du point critique λ. Données de M. J. Buckingham and W. M. Fairbank, *Progress in Low Temperature Physics*, **3**, 80 (1961).

dessous et près de T_λ , on trouve le comportement critique

$$n_s \sim (T_\lambda - T)^{2\beta} \quad (5.22)$$

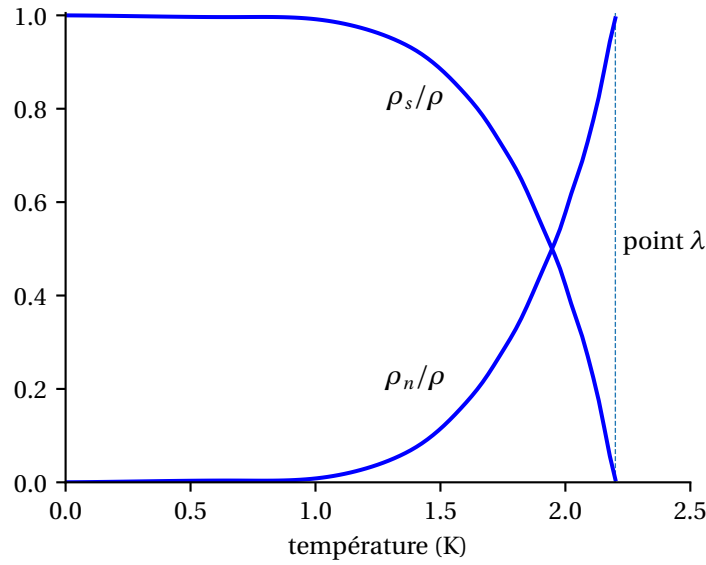
avec l'exposant

$$\beta \approx 0.335, \quad (5.23)$$

qui est bien typique de la classe d'universalité XY compatible avec une fonction d'onde pour le paramètre d'ordre (amplitude et phase). Maintenant si ψ est une fonction d'onde, on peut définir un flux ou plutôt un superflux par la relation entre le courant et la fonction d'onde en mécanique quantique :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s &= \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= n_s \frac{\hbar}{m} \nabla \varphi = n_s \mathbf{v}_s \end{aligned} \quad (5.24)$$

où \mathbf{v}_s est la *vitesse macroscopique* du superfluide. Ainsi tout mouvement du superfluide est associé aux variations spatiales de la phase de sa fonction d'onde.


FIGURE 5.6

Expérience d'Andronikashvili (1946) sur le mouvement oscillant de disques en-dessous du point λ (haut) d'où l'on peut extraire les composantes normale ($\rho_n \equiv n_n$) et superfluide ($\rho_s \equiv n_s$) en fonction de la température (bas). Données tirées de K. R. Atkins, *Adv. Phys.* **1**, 169 (1952).

5.B.1 Approche phénoménologique à la transition superfluide

La comparaison des résultats précédents pour ^4He avec les prédictions de la condensation de Bose-Einstein du modèle de bosons libres montrent bien que ce dernier est insuffisant pour décrire la transition vers l'état superfluide. Un ingrédient fondamental faisant défaut au modèle de bosons libres est celui des interactions entre bosons. La nature de ces interactions pour les gaz rares tels que l'hélium est bien décrite par le potentiel Lennard-Jones. Ce potentiel possède une partie répulsive en $\sim 1/r^{12}$ aux courtes distances, laquelle lisse l'impact du principe de Pauli (^4He est un boson composite de fermions); elle est suivie d'une partie attractive de type van der Waals en $-1/r^6$. Il s'avère que c'est la partie répulsive à courte distance qui joue un rôle clé dans l'établissement de l'état superfluide, la partie attractive étant bien évidemment essentielle pour l'existence de la transition liquide-gaz et liquide-solide sous pression.

On considère l'hamiltonien suivant

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (5.25)$$

où $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ est un potentiel répulsif à deux corps. En seconde quantification, cet hamiltonien devient en représentation position

$$H = \int d^3r b^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) b(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) b^\dagger(\mathbf{r}) b^\dagger(\mathbf{r}') b(\mathbf{r}') b(\mathbf{r}), \quad (5.26)$$

où $b^{(\dagger)}$ sont les opérateurs d'annihilation (création) du champ de boson satisfaisant la relation de

commutation :

$$[b(\mathbf{r}), b^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Pour notre système on postulera l'existence d'un *état fondamental cohérent* de la forme

$$|\Phi\rangle = \exp \left[\int d^3 r b^\dagger(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \right] |0\rangle, \quad (5.27)$$

construit à partir du vide de particule $|0\rangle$ dans l'espace de Fock. Ici

$$\phi(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})| e^{i\varphi(\mathbf{r})} \quad (5.28)$$

est une fonction complexe de la position que l'on verra coïncider avec le paramètre d'ordre superfluide. Un simple développement de l'exponentielle de l'état cohérent montre que celui-ci ne conserve pas le nombre de particules, ce qui est manifeste par le fait que cet état est un état propre de l'opérateur d'annihilation,

$$\begin{aligned} \langle b(\mathbf{r}) \rangle &= \frac{\langle \Phi | b(\mathbf{r}) | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \\ &= \phi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Le nombre de particules et la phase sont des variables conjuguées et obéissent à la relation d'incertitude

$$\Delta\varphi \Delta N \geq \frac{1}{2} \quad (5.30)$$

Ainsi la fluctuation de nombre de particules réduit l'incertitude de la phase et dans la limite macroscopique où $\Delta N \rightarrow \infty$, les fluctuations de la phase deviennent négligeables et la fonction $\phi(\mathbf{r})$ traduit une cohérence de phase à longue distance. L'*ansatz* d'un état cohérent permet donc de clarifier l'origine de la fonction d'onde macroscopique 'à la London'.

À température nulle le grand potentiel $A = E - \mu N - TS$ se réduit à l'expression de l'énergie de l'état fondamental dans l'état cohérent :

$$\begin{aligned} \bar{E}[\phi] &= E - \mu N \\ &= \frac{\langle \Phi | E - \mu N | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \\ &= \int d^3 r \phi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \phi^*(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (5.31)$$

qui devient une *fonctionnelle* de $\phi(\mathbf{r})$.

Si on pose pour simplifier une 'répulsion delta de coeur dur' entre particules :

$$U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = U \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (5.32)$$

où U a maintenant les dimensions énergie \times volume, la fonctionnelle devient

$$\bar{E}[\phi] = \int d^3 r \phi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} U \int d^3 r \phi^*(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

Une simple intégration par partie du terme cinétique permet d'écrire l'énergie sous la forme d'une fonctionnelle de type *Ginzburg-Landau*

$$\bar{E}[\phi] = \int d^3r [a|\phi(\mathbf{r})|^2 + b|\phi(\mathbf{r})|^4 + c|\nabla\phi(\mathbf{r})|^2], \quad (5.34)$$

où

$$\begin{aligned} a &= -\mu \\ b &= \frac{U}{2} \\ c &= \frac{\hbar^2}{2m}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Ainsi la fonctionnelle fait apparaître le potentiel du paramètre d'ordre $V[\phi] = a|\phi(\mathbf{r})|^2 + b|\phi(\mathbf{r})|^4$ qui a la forme d'un chapeau mexicain (figure 5.7).

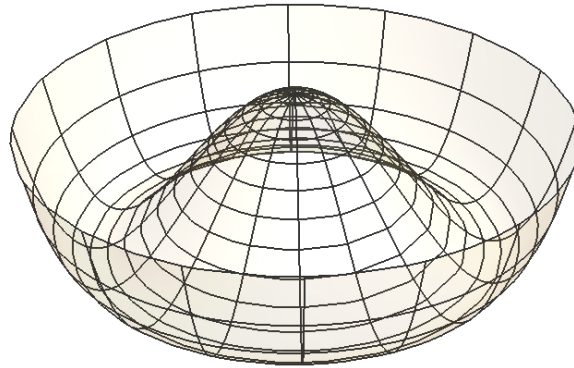


FIGURE 5.7

Potentiel $V[\phi]$ de la fonctionnelle Landau-Ginzburg du paramètre d'ordre $\phi = |\phi|e^{i\varphi}$ à température nulle, invariant par rapport à la phase φ .

Pour notre ansatz, ϕ est un paramètre variationnel et la minimisation $\delta\bar{E}/\delta\phi^* = 0$ de la fonctionnelle permet d'obtenir l'équation de *Gross-Pitaevskii* (1958) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + U|\phi(\mathbf{r})|^2\phi(\mathbf{r}) = \mu\phi(\mathbf{r}) \quad (5.36)$$

qui est une équation 'à la Schrödinger', non linéaire, régissant les variations spatiales du paramètre d'ordre.

On constate que dans le cas homogène du champ moléculaire, soit là où les variations spatiales sont absentes, $\nabla^2\phi = 0$ et que $\phi = \sqrt{n_s}e^{i\varphi}$, nous avons

$$U|\phi|^2 = \mu \rightarrow n_s U \quad (5.37)$$

On voit que lorsque $U \rightarrow 0$, soit la situation des bosons libres, on retrouve bien l'annulation du potentiel chimique de la condensation de Bose-Einstein.

États cohérents. Un exemple simple d'états cohérents de bosons est celui de l'oscillateur harmonique linéaire d'hamiltonien,

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2, \quad (5.38)$$

lequel admet des états stationnaires orthonormés

$$|\psi_n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle \equiv |n\rangle \quad (5.39)$$

et que l'on exprime en représentation d'occupation de quanta d'oscillateur à l'aide des opérateurs de création et d'annihilation

$$a = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega}} \left[\frac{P}{\sqrt{2m}} - i \left(\frac{m\omega^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} X \right], \quad (5.40)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega}} \left[\frac{P}{\sqrt{2m}} + i \left(\frac{m\omega^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} X \right], \quad (5.41)$$

où $\omega = \sqrt{k/m}$ est la fréquence naturelle de l'oscillateur. Ces opérateurs obéissent à la relation de commutation

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (5.42)$$

Ils agissent en tant qu'opérateurs d'échelle sur les états à n quanta :

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (5.43)$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (5.44)$$

À partir de ces opérateurs, on introduit l'opérateur nombre de quanta $N = a^\dagger a$ qui satisfait l'équation aux valeurs propres :

$$N |n\rangle = n |n\rangle \quad (5.45)$$

On définit l'état cohérent

$$|\alpha\rangle = C \left[|0\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{1!}} |1\rangle + \frac{\alpha^2}{\sqrt{2!}} |2\rangle + \dots \right] \quad (5.46)$$

comme une superposition sur les états à 0, 1, 2, ... quanta d'oscillateurs, où C est une constante de normalisation et $\alpha \in \mathbb{C}$ appartient au corps des complexes. Compte tenu de (5.43-5.44), on reconnaît le développement d'une exponentielle, ce qui permet d'écrire l'expression équivalente :

$$|\alpha\rangle = C \exp(a^\dagger \alpha) |0\rangle \quad (5.47)$$

L'expression de la norme au carré de l'état cohérent,

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = |C|^2 [\langle 0|0\rangle + |\alpha|^2 \langle 1|1\rangle + (2!)^{-1} |\alpha|^4 \langle 2|2\rangle + \dots] \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} &= |C|^2 [\langle 0|0\rangle + |\alpha|^2 + (2!)^{-1} (|\alpha|^2)^2 + \dots] \\ &= |C|^2 e^{|\alpha|^2} = 1, \end{aligned} \quad (5.49)$$

permet de fixer la constante de normalisation

$$C = e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (5.50)$$

Une propriété clé de l'état cohérent est qu'il constitue un état propre de l'opérateur de d'annihilation :

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad (5.51)$$

avec la valeur propre complexe α . L'adjointe de cette équation est donnée par :

$$\langle\alpha|a^\dagger = \langle\alpha|\alpha^*. \quad (5.52)$$

À l'aide de (5.51), on peut écrire pour la valeur moyenne de l'opérateur d'annihilation dans un état cohérent :

$$\langle\alpha|a|\alpha\rangle = \alpha. \quad (5.53)$$

On tire également les égalités

$$\langle\alpha|N|\alpha\rangle = |\alpha|^2 \quad (5.54)$$

$$\langle\alpha|N^2|\alpha\rangle = |\alpha|^2 + |\alpha|^4. \quad (5.55)$$

L'écart quadratique moyen pour le nombre de quanta dans l'état cohérent devient

$$\begin{aligned} \Delta N &= \sqrt{\langle\alpha|(N - \langle N \rangle)^2|\alpha\rangle} \\ &= |\alpha| = \sqrt{\langle N \rangle}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Maintenant, la représentation d'Euler de $\alpha = |\alpha|e^{i\theta}$ permet d'écrire pour la dérivée angulaire de l'état cohérent :

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} |\alpha\rangle &= \frac{1}{i} C [0 + i|\alpha|e^{i\theta} a^\dagger|0\rangle + (2!)^{-1} |\alpha|^2 (2i)e^{2i\theta} (a^\dagger)^2|0\rangle + \dots] \\ &= C [N|0\rangle + |\alpha|e^{i\theta} N a^\dagger|0\rangle + (2!)^{-1} |\alpha|^2 e^{2i\theta} N (a^\dagger)^2|0\rangle + \dots] \\ \rightarrow \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \theta} |\alpha\rangle &= N|\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Cette relation est analogue à celle reliant deux variables conjuguées en mécanique quantique comme par exemple la quantité de mouvement et la position^a. Ainsi, la phase θ et le nombre de quanta N sont conjugués ($[\hat{\theta}, N] = i$) et obéissent à la relation d'incertitude :

$$\Delta\theta\Delta N \geq 1/2. \quad (5.58)$$

Comme l'état $|\alpha\rangle$ fait intervenir par construction la fluctuation d'un grand nombre de quanta, on a selon (5.56), $\Delta N \gg 1$, et alors $\Delta\theta \ll 1$, ce qui réduit d'autant les fluctuations de la phase d'où l'appellation *d'état cohérent* pour $|\alpha\rangle$.

^a. En mécanique quantique, on a effectivement

$$\langle x | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | p \rangle = \langle x | p | p \rangle,$$

montrant que la position et la quantité de mouvement sont conjuguées ($[X, P] = i\hbar$) et qu'elles sont liées par la relation d'incertitude

$$\Delta X \Delta P \geq \hbar/2.$$

Dynamique et excitations collectives : modes de Goldstone Si on examine maintenant la dynamique des excitations collectives par rapport au condensât, il est utile de généraliser l'équation (5.36) au cas où la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \phi(\mathbf{r}, t)$ dépend du temps t . L'équation de Gross-Pitaevski dépendante du temps s'écrit

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}, t) + U|\phi(\mathbf{r}, t)|^2\phi(\mathbf{r}, t) - \mu\phi(\mathbf{r}, t) &= \frac{\delta\bar{E}}{\delta\phi^*} \\ &= i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + U|\phi(\mathbf{r})|^2\phi(\mathbf{r}) - \mu\phi(\mathbf{r}) &= \hbar\omega\phi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.59)$$

où la dernière ligne résulte de la séparation habituelle de variables $\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{i\omega t}$. Si on considère de petites variations $\delta\phi$ du paramètre d'ordre $\phi = \phi_0 + \delta\phi$ par rapport au condensât (de phase fixée par la brisure de symétrie), il est commode de linéariser l'équation, ce qui donne

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\mathbf{r}) + Un_s(\delta\phi(\mathbf{r}) + \delta\phi^*(\mathbf{r})) = \hbar\omega\delta\phi(\mathbf{r}), \quad (5.60)$$

où les termes d'ordre supérieurs en $\delta\phi$ sont négligés. Si on recherche des modes propres de type onde plane pour cette équation linéaire,

$$\delta\phi(\mathbf{r}) = ue^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + ve^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5.61)$$

la substitution conduit à l'équation aux valeurs propres

$$\hbar\omega \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + n_s U & Un_s \\ -Un_s & \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + n_s U \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (5.62)$$

et donc à l'équation caractéristique :

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + n_s U - \hbar\omega & Un_s \\ -Un_s & \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + n_s U - \hbar\omega \end{pmatrix} = 0 \quad (5.63)$$

La branche pertinente des fréquences positives prend la forme

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \sqrt{1 + (\xi_0 q)^{-2}}. \quad (5.64)$$

On constate que pour de très petites longueurs d'onde comparées à la longueur caractéristique,

$$\xi_0 = \frac{\hbar}{2\sqrt{mUn_s}}, \quad (5.65)$$

appelée *longueur de cohérence*, on a $q\xi_0 \gg 1$ et le spectre d'excitations se réduit à celui des bosons libres.

$$\hbar\omega \rightarrow \frac{\hbar^2 q^2}{2m}.$$

Dans ce cas, les longueurs d'onde des particules sont petites devant la portée des forces, lesquelles n'ont virtuellement pas d'effet sur les particules. À l'inverse lorsque $q^2 \ll 1/\xi_0^2$, alors l'interaction modifie le spectre d'excitations de manière substantielle pour devenir

$$\omega = v_\phi q \quad (5.66)$$

qui est *linéaire* en q , soit de type 'Debye', par analogie avec les phonons acoustiques d'un réseau. La vitesse de propagation de ces modes acoustiques est donnée par

$$v_\phi = \frac{\hbar}{2m\xi_0} \quad (5.67)$$

Il s'agit de *modes collectifs* acoustiques du condensat. Ils émergent en dessous de T_λ suite à la brisure spontanée de symétrie de jauge qui fixe la phase de $\phi_0 = |\phi_0|e^{i\varphi_0}$. En fait cette brisure de symétrie contraint *les variations de la phase* d'un point à un autre de l'espace comme le ferait une constante de rappel pour les vibrations cristallines, donnant ainsi naissance à ces modes collectifs.

L'émergence de nouveaux modes sans gap (i.e., $\hbar\omega \rightarrow 0$, lorsque $q \rightarrow 0$) suite à la brisure d'une symétrie continue (ici de jauge pour φ) est une illustration d'un théorème bien connu, *le théorème de Goldstone* :

Toute brisure de symétrie continue donne naissance à de(s) nouvelle(s) branche(s) d'excitations collectives sans gap.

5.B.2 Approche microscopique de Bogoliubov : gaz de bosons quasi parfait

Le point de départ de l'approche de Bogoliubov à la superfluidité est l'hamiltonien microscopique

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} U(\mathbf{q}) b_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{p}}, \quad (5.68)$$

où $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ et $U(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier du terme d'interaction que l'on prendra égal à

$$U(\mathbf{q}) = \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3 r = U \quad (5.69)$$

pour un terme de contact U répulsif. On différencie dans les diverses sommations la contribution au vecteur d'onde $\mathbf{q} = 0$ associée à l'occupation macroscopique de manière à séparer l'hamiltonien sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= H_B + H' \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \frac{U}{2V} b_0^\dagger b_0^\dagger b_0 b_0 + \frac{U}{2V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} [4b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} b_0^\dagger b_0 + b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}^\dagger b_0 b_0 + b_0^\dagger b_0^\dagger b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}] + H', \end{aligned} \quad (5.70)$$

où

$$H' = \frac{U}{2V} \sum_{\{\mathbf{k}, \mathbf{q}\} \neq 0} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{k}} b_0 + \dots \quad (5.71)$$

L'hamiltonien H_B en (5.70) est appelé *hamiltonien de Bogoliubov*. Dans l'état condensé superfluide, $\langle b_0^\dagger b_0 \rangle = N_0$, et $\langle b_0 b_0^\dagger \rangle = 1 + N_0 \simeq N_0$, si $N_0 \gg 1$ désigne une occupation macroscopique. Il s'ensuit que le commutateur $[b_0, b_0^\dagger] \simeq 0$ et que $b_0 \simeq \sqrt{N_0}$ et $b_0^\dagger \simeq \sqrt{N_0}$ peuvent être considérés comme des objets classiques égaux à la racine de l'occupation macroscopique. Maintenant, si la différence entre le nombre de particules dans le condensât et le nombre de particules total s'écrit

$$N_0 = N - \sum_{q \neq 0} b_q^\dagger b_q \quad (5.72)$$

le second terme de H_B devient

$$\begin{aligned} \frac{U}{2V} b_0^\dagger b_0^\dagger b_0 b_0 &\approx \frac{U}{2V} N_0^2 \\ &= N^2 \frac{U}{2V} - 2N \frac{U}{2V} \sum_{q \neq 0} b_q^\dagger b_q + \frac{U}{2V} \left(\sum_{q \neq 0} b_q^\dagger b_q \right)^2 \end{aligned} \quad (5.73)$$

Le dernier terme de cette expression fait intervenir un produit de quatre opérateurs hors du condensât et s'ajoute donc à H' . Quant au second terme, il vient diminuer d'un facteur deux le premier terme de l'expression entre crochets de (5.70).

Dans ces conditions, l'hamiltonien de Bogoliubov devient

$$H_B = \frac{1}{2V} N^2 + \sum_{q \neq 0} \xi_q b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \Delta (b_q^\dagger b_{-q}^\dagger + b_q b_{-q}), \quad (5.74)$$

où

$$\xi_q = \epsilon_q + \Delta. \quad (5.75)$$

et

$$\Delta = \frac{N}{V} U \quad (5.76)$$

H_B n'est plus diagonal en termes des opérateurs de bosons. C'est un hamiltonien champ moyen qui brise une symétrie, la symétrie de jauge liée à la phase du condensât qui est fixée.

Afin de diagonaliser H_B , on introduit de nouveaux opérateurs via les *transformations de Bogoliubov*

$$\alpha_q^\dagger = u_q b_q^\dagger - v_q b_{-q}, \quad (5.77)$$

$$\alpha_q = u_q b_q - v_q b_{-q}^\dagger, \quad (5.78)$$

où les nouveaux opérateurs de bosons satisfont les relations de commutation $[\alpha_q, \alpha_{q'}^\dagger] = \delta_{qq'}$ suivant la condition de normalisation des coefficients u_q et v_q que l'on prendra réels :

$$u_q^2 - v_q^2 = 1. \quad (5.79)$$

Cette condition suggère de définir

$$u_q = \cosh \theta_q, \quad (5.80)$$

$$v_q = \sinh \theta_q, \quad (5.81)$$

en termes de θ_q réel. À l'aide des transformations inverses de (5.77-5.78), soit

$$b_q = u_q \alpha_q + v_q \alpha_{-q}^\dagger, \quad (5.82)$$

$$b_q^\dagger = u_q \alpha_q^\dagger + v_q \alpha_{-q}, \quad (5.83)$$

l'hamiltonien de Bogoliubov (5.70) prend la forme

$$\begin{aligned} H_B = E_0 + \sum_{q \neq 0} & \left[\xi_q (u_q^2 + v_q^2) + 2\Delta u_q v_q \right] b_q^\dagger b_q \\ & + \sum_{q \neq 0} \left\{ \left[\frac{1}{2} \Delta (u_q^2 + v_q^2) + \xi_q u_q v_q \right] \alpha_q^\dagger \alpha_{-q}^\dagger + \left[\frac{1}{2} \Delta (u_q^2 + v_q^2) + \xi_q u_q v_q \right] \alpha_q \alpha_{-q} \right\}, \end{aligned} \quad (5.84)$$

où nous avons utilisé $u(v)_q = u(v)_{-q}$. L'élimination des termes hors diagonaux impose

$$\frac{1}{2} \Delta (u_q^2 + v_q^2) + \xi_q u_q v_q = 0, \quad (5.85)$$

ce qui, en vertu de (5.80-5.81), est équivalent à la condition sur l'argument θ_q :

$$\tanh 2\theta_q = -\frac{\Delta}{\xi_q}. \quad (5.86)$$

Quelques manipulations algébriques permettent d'écrire :

$$\cosh 2\theta_q = + \frac{\xi_q}{\sqrt{\xi_q^2 - \Delta^2}}, \quad (5.87)$$

$$\sinh 2\theta_q = - \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_q^2 - \Delta^2}}. \quad (5.88)$$

On a fixé les signes des dernières expressions en réalisant que u_q , selon (5.80), est nécessairement positif et donc à partir de (5.86), le signe $-$ doit apparaître pour (5.88).

L'hamiltonien de Bogoliubov prend alors la forme diagonale

$$H_B = E_0 + \sum_{q \neq 0} E_q \alpha_q^\dagger \alpha_q, \quad (5.89)$$

où la constante à l'énergie est donnée par

$$E_0 = \sum_{q \neq 0} (\xi_q v_q^2 + u_q v_q \Delta). \quad (5.90)$$

Alors que le spectre des nouvelles excitations est de la forme

$$E_q = \sqrt{\xi_q^2 - \Delta^2}. \quad (5.91)$$

À partir de (5.76), le spectre peut aussi s'écrire :

$$E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \sqrt{1 + \frac{4N}{V} \frac{mU}{\hbar^2 q^2}}. \quad (5.92)$$

Chapitre 5. Bosons

On retrouve les caractéristiques de l'expression du spectre (5.64) obtenue dans le cadre de la théorie phénoménologique. En effet, pour une interaction de contact en 'delta' et l'identification $N/V = n_s$, E_q donne un spectre de phonons, linéaire en q , dans la région des faibles vecteurs d'onde, à savoir là où l'influence de l'interaction est présente. C'est le mode de Goldstone, conséquence de la brisure de symétrie liée à la phase du paramètre d'ordre. Maintenant dans la limite des q grands, $E_q \approx \epsilon_q$ et le spectre redevient essentiellement celui des bosons libres.

Chapitre 6

SUPRACONDUCTIVITÉ

A Phénoménologie des supraconducteurs

Suite à la liquéfaction de l' ^4He au début du vingtième siècle, des expériences de transport électrique ont pu être menées à des basses températures jusque là jamais atteintes. C'est ainsi qu'en 1911 Kamerlingh Onnes a pu faire la première observation du phénomène de supraconductivité sur le mercure. Les mesures révélèrent une chute brutale de résistance électrique à $T_c \simeq 4.16\text{K}$, suivie d'une absence complète de pertes ohmiques (fig. 6.1). Par la suite, plusieurs autres éléments supraconducteurs ont été découverts (Tableau 1), alors que certains alliages se sont avérés être supraconducteurs. Dans les années 70, les alliages de type "A-15" (Nb_3Sn , etc.) figuraient pour lors parmi ceux ayant les hautes températures critiques. En 1979 deux familles de supraconducteurs exotiques ou non conventionnels font leur apparition : les fermions lourds (CeCu_2Si_2 , ...), suivi de très près par les supraconducteurs organiques (les sels de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, ...).

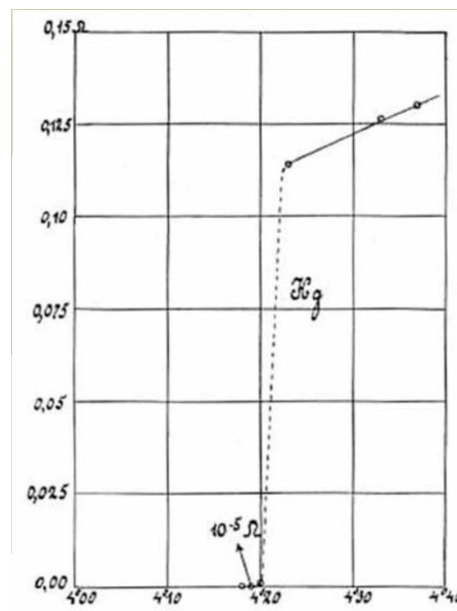


FIGURE 6.1
Expérience de Kamerlingh Onnes (1911) pour la résistance du mercure en fonction de la température.

S	T_c [K]
Al	1.18
Ga	1.09
Hg	4.16
In	3.4
Nb	9.2
Pb	7.2
Sn	3.72
Ta	4.4
Nb ₃ Sn	18.05
Nb ₃ Ge	23
CeCu ₂ Si ₂	0.5
UBe ₁₃	1
(TMTSF) ₂ X	1.2
(BEDT – TTF) ₂ Cu[N[(CN) ₂]Cl	13
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	30
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90
HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+3-δ}	134, 164(30GPA)
Rb ₃ C ₆₀	27
Cs ₃ C ₆₀	40(Pression)
MgB ₂	40

TABLE 6.1
Température critique de quelques supraconducteurs

Quelques années après, une frénésie sans précédent d'activités dans le domaine des supraconducteurs s'en est suivie avec la découverte par Berdnoz et Müller (1986) et Wu (1987) des oxydes de cuivre supraconducteurs, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, aussi appelés supraconducteurs à haute température critique ou encore les cuprates. Le tableau 6.1 donne quelques exemples de supraconducteurs et leur température critique.

La résistance électrique est directement liée aux porteurs de charge que sont les électrons de conduction. Comme le montre la figure 6.1, une résistance nulle à $T \leq T_c$ indique que les électrons ne sont pas influencés par les défauts de structure et les impuretés, lesquels devraient induire une dissipation résiduelle de la quantité de mouvement des électrons pour un métal normal entraînant une saturation de la résistance lorsque $T \rightarrow 0$ ¹. L'absence de résistance est donc liée à une absence complète de dissipation et dont l'origine a demeuré complètement mystérieuse pour plusieurs décennies qui ont suivi.

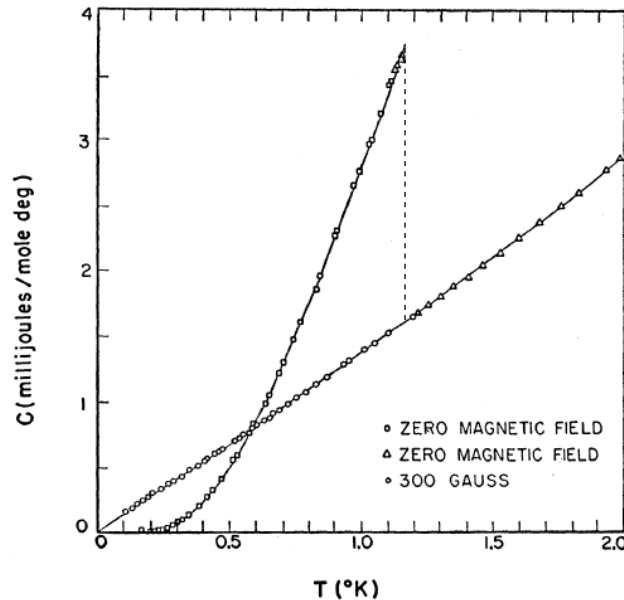


FIGURE 6.2

Chaleur spécifique (électronique) en fonction de la température pour l'aluminium ($T_c = 1.16\text{K}$) et comparaison avec la partie normale linéaire obtenue suite à l'application d'un champ magnétique. Illustration tirée de : N. E. Phillips, *Phys. Rev.* **114**, 676 (1959) (Tous droits réservés)

La signature thermodynamique de la transition et de l'état supraconducteur est aussi spectaculaire. C'est le cas de la contribution électronique à la chaleur spécifique qui est aussi anormale à $T \leq T_c$; elle présente un saut qui rappelle d'emblée une transition continue ou du second ordre (fig. 6.2). Le profil en température de la chaleur spécifique à $T \ll T_c$ est aussi remarquable et suit une décroissance exponentielle de la forme $C_{el} \sim e^{-bT_c/T}$, où $b \gtrsim 1$ est une constante. Ce comportement activé indique une activation thermique du nombre de porteurs, en contradiction avec les données de résistance qui montrent plutôt que les porteurs de charge contribuent fortement et que cette

1. Il est important de mentionner que le comportement de la résistivité pour un métal dans les limites des basses températures était inconnue dans première décennie du vingtième siècle. C'est précisément dans le but d'élucider ce comportement que Kamerlingh Onnes a conduit sa série d'expériences. Il va sans dire que le comportement spectaculaire de la résistivité pour un métal tel le mercure fut complètement inattendu.

contribution est même exempte de dissipation. Afin de résoudre cette contradiction, on est amené à supposer qu'une description du système faisant appel à la présence d'électrons individuels ne semble plus être valide pour un supraconducteur, et que c'est plutôt le caractère *collectif* des électrons qui entre en jeu.

Une autre propriété remarquable des supraconducteurs est la "rigidité" presque totale de la température critique face à une augmentation d'impuretés ou de défauts non magnétiques (sans centre magnétique). La température critique demeure très peu sensible à la concentration d'impuretés et ce, même jusqu'à des concentrations relativement importantes de ce type de défaut².

6.A.1 Effet Meissner

Bien que les supraconducteurs conventionnels soient peu sensibles à l'ajout d'impuretés non magnétiques, ils sont cependant très sensibles à la présence de centres magnétiques comme c'est le cas d'impuretés de fer. Ainsi, quelques ppm seulement de Fe dans le Mo suffisent à détruire complètement la phase supraconductrice et à restaurer la phase normale métallique. Comme chaque impureté possède un spin, il est clair que la présence d'un champ magnétique microscopique a un impact considérable sur les propriétés supraconductrices. Cela s'avéra être à l'origine d'une propriété vraiment remarquable, découverte par Meissner et Ochsenfeld (1933), qui est l'expulsion complète des lignes de flux magnétique pour un système supraconducteur en présence d'un champ magnétique externe \mathbf{H} dont l'amplitude se situe au-dessous d'un certain seuil critique. Cet effet est couramment appelé *l'effet Meissner* et conduit au *diamagnétisme parfait* (figure 6.3). Pour comprendre ce phénomène, on constate que sous l'action d'un champ magnétique externe \mathbf{H} , le supraconducteur produit des "supercourants" de magnétisation \mathbf{M} à l'intérieur d'une certaine épaisseur λ située près de la surface³. Ces derniers produisent à l'intérieur du supraconducteur un champ magnétique qui s'oppose en totalité à celui de l'extérieur pour donner

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6.1)$$

pour l'induction magnétique \mathbf{B} . Les lignes de flux magnétique sont donc fortement perturbées à proximité du supraconducteur (fig. 6.3-a), le champ ne pénétrant que sur une longueur λ , appelée *longueur de pénétration* (fig.6.3).

Le diamagnétisme parfait caractérisant l'effet Meissner conduit alors à la relation suivante pour la susceptibilité

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H} \\ &= -\frac{1}{4\pi}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

2. Cette insensibilité aux défauts non magnétiques n'est présente que pour les supraconducteurs conventionnels (Hg, Al, ...). Il en est tout autrement des supraconducteurs dits non conventionnels. Pour les supraconducteurs organiques par exemple, comme les $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, quelques ppm d'impuretés non magnétiques ou de défauts de structure suffisent à détruire complètement la supraconductivité.

3. Cette configuration en surface des courants est présente pour les supraconducteurs de type I. Pour des supraconducteurs de type II, celle-ci n'est présente qu'à faible champ ($H < H_{c1}$).

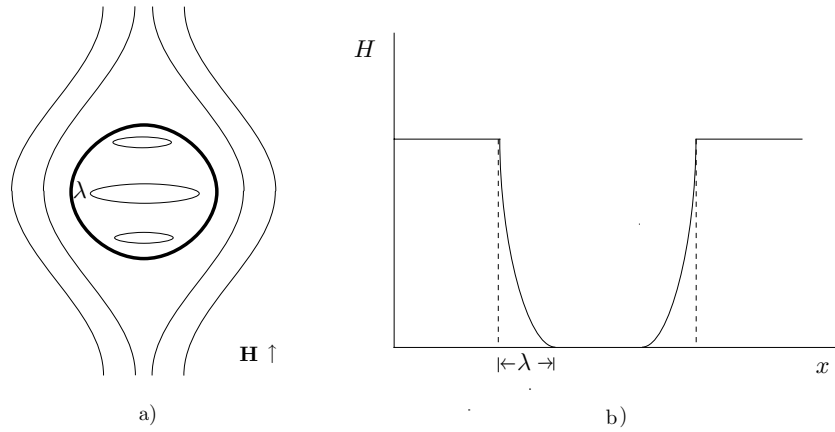


FIGURE 6.3

Deviations des lignes de flux magnétique (a) et pénétration du champ magnétique (b) pour l'effet Meissner d'un supraconducteur.

donnant ainsi naissance au profil M vs H de la figure 6.4-a. En pratique, pour une certaine catégorie de supraconducteurs, à savoir ceux de *type I*, on observe une relation linéaire jusqu'à une valeur critique H_c du champ au-dessus de laquelle, le système cesse d'être supraconducteur et passe dans l'état normal. La valeur précise de $H_c(T)$ est fonction de la température fig. 6.4-b, et empiriquement, elle obéit à la loi de Gorter-Casimir (1934) :

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - T^2/T_c^2]. \tag{6.3}$$

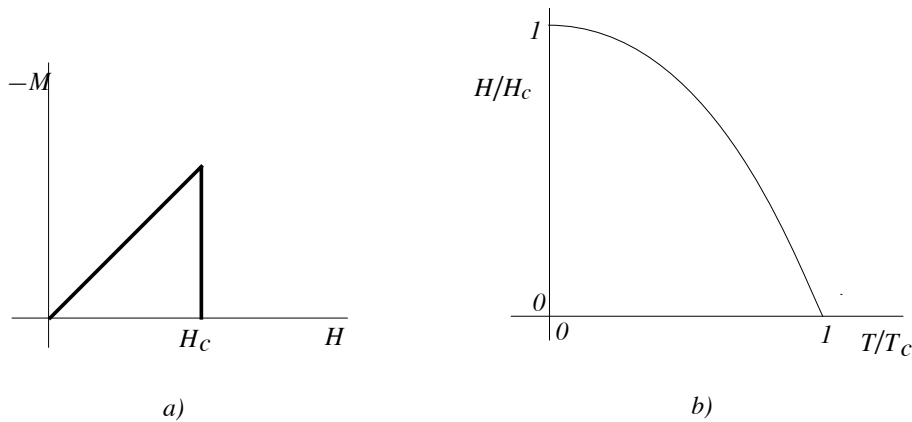


FIGURE 6.4

Profil de l'aimantation en fonction du champ appliqué (a) et loi empirique de Gorter-Casimir pour le champ critique (b).

Aspects thermodynamiques. La ligne d'équilibre de phase supra-normal de la figure 6.4-b est en fait une ligne de *premier ordre*. On peut s'en convaincre en regardant le bilan énergétique du point de vue de la thermodynamique. Le potentiel thermodynamique

par unité de volume s'écrit :

$$G(T, H) = E - TS - MH, \quad (6.4)$$

lequel, à température constante, conduit à la différentielle totale :

$$dG = -M dH, \quad (6.5)$$

à température constante. Ainsi, la différence d'énergie libre à température T entre les phases supraconductrices en champ nul et celle en équilibre avec la phase normale à $H = H_c$, est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_c} H dH \\ &= G_S(T, H_c) - G_S(T, 0) \\ &= G_N(T, H_c) - G_S(T, 0) \\ &= \frac{H_c^2}{8\pi}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Le long de la ligne d'équilibre normal-supraconducteur, l'égalité des énergies pour les deux états,

$$G_S(T + \delta T, H_c + \delta H_c) = G_N(T + \delta T, H_c + \delta H_c)$$

permet d'écrire après différentiation

$$\left(\frac{\partial G_N}{\partial T} \right)_{H_c} dT + \left(\frac{\partial G_N}{\partial H_c} \right)_T dH_c = \left(\frac{\partial G_S}{\partial T} \right)_{H_c} dT + \left(\frac{\partial G_S}{\partial H_c} \right)_T dH_c \quad (6.7)$$

Avec les définitions $(\partial G_{N,S} / \partial T)_{H_c} = -S_{N,S}$ et $(\partial G_{N,S} / \partial H_c)_T = M_{N,S}$ pour l'entropie et l'aimantation par unité de volume des états normal (N) et supraconducteur (S), on peut établir une relation de type Clausius-Clapeyron pour la ligne de premier ordre H versus T :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{S_S - S_N}{M_N - M_S}. \quad (6.8)$$

L'entropie (par porteur) étant plus faible dans la phase supraconductrice, $S_S < S_N$, alors que le diamagnétisme de la phase supraconductrice conduit obligatoirement à $M_S < M_N$, d'où un $dH/dT < 0$, en accord avec la loi empirique de Gorter-Casimir de la figure 6.4-b.

Supraconducteurs de type II. L'effet Meissner ne suit pas toujours le profil de la figure 4a qui est celui des supraconducteurs de type I pour certains métaux très purs. Les métaux tels que le Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, et le Pb sont des supraconducteurs de type I. Historiquement, on s'est aperçu que l'introduction d'un certain pourcentage d'In dans le Pb par exemple, avait pour effet de laisser pénétrer partiellement le flux magnétique dans l'échantillon. Dans un tel cas, l'effet Meissner n'est que partiel. À champ suffisamment faible, le diamagnétisme suit le même profil que précédemment; cependant, au-dessus d'un champ seuil, habituellement appelé H_{c1} , il se forme des *tourbillons* ou *vortex* dont le coeur est essentiellement constitué d'électrons normaux; c'est à travers ce coeur que le champ pénètre. Cette pénétration partielle permet cependant d'obtenir des champs critiques H_{c2} , pour le retour à l'état normal complet. Le champ critique supérieur peut être beaucoup plus élevé que celui du système pur (fig.5a).

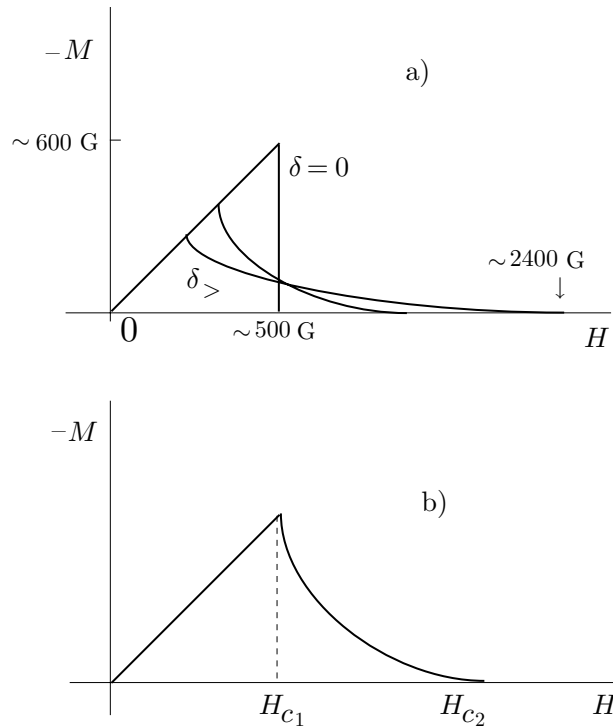


FIGURE 6.5

Profil d'aimantation pour le plomb en présence de différentes concentrations δ d'indium (a). Variation caractéristique de l'aimantation pour un supraconducteur de type II (b).

Shubnikov a été le premier à souligner qu'un tel phénomène était intrinsèque à une certaine classe de supraconducteurs. Cette interprétation fut controversée, car plusieurs considéraient que l'entrée du flux dans l'échantillon était le résultat de régions normales résultant de la formation de l'alliage⁴. En fait, des supraconducteurs très purs comme le niobium par exemple, présentaient également un tel profil, ce qui mis en échec le modèle de l'éponge et confirma l'existence d'une seconde classe de supraconducteurs, à savoir ceux de *type II*. Il s'avère en fait que la grande majorité des systèmes supraconducteurs connus sont de type II.

La structure de vortex correspond à un véritable état distinct de la matière de nature cristalline. La symétrie d'un *cristal de vortex* est en général triangulaire (figure 6.6); c'est le réseau d'Abrikosov, du nom du théoricien de l'école russe qui établit l'énergie de cohésion d'un tel cristal.

6.A.2 Équation de London pour la longueur de pénétration

Afin de déterminer le profil de pénétration du champ magnétique dans un supraconducteur, nous allons considérer l'approche des frères F. London et H. London (1935). Ces derniers ont avancé que la supraconductivité est avant tout un phénomène quantique macroscopique et pour rendre compte de l'effet Meissner, ils proposèrent que l'énergie libre en présence d'un champ magnétique

4. Ce modèle était celui dit de "l'éponge" supraconductrice.

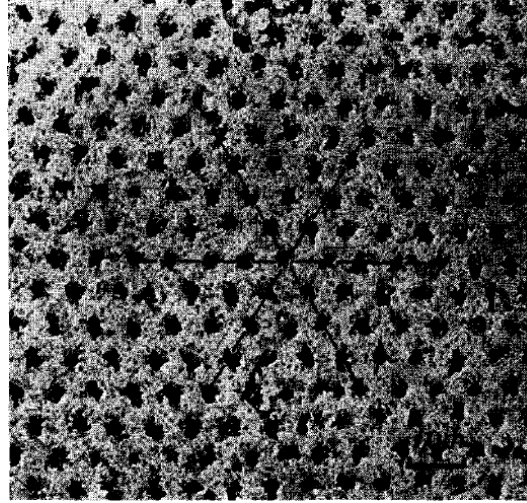


FIGURE 6.6

Réseau triangulaire de vortex dans un supraconducteur de type II (partie supérieure d'un cylindre d'alliage plomb-indium), tel qu'obtenu par décoration de particules ferromagnétiques. Illustration tirée de : [H. Träuble and U. Essmann, J. Appl. Phys. 39, 4052 \(1968\)](#). (Tous droits réservés)

puisse être écrite la forme suivante :

$$\mathcal{F} = \int [F_s + E_k + E_M] d\mathbf{r}, \quad (6.9)$$

où F_s est la densité d'énergie libre du supraconducteur en l'absence de champ magnétique. L'énergie cinétique des porteurs E_k en présence des supercourants qui est peut être mise sous la forme :

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} m n_s \mathbf{v}_s^2 \\ &= \frac{1}{2} m e^{-2} n_s^{-1} \mathbf{J}_s^2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.10)$$

où $\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = e n_s(\mathbf{r}) \mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ est le supercourant exprimé à l'aide de la densité d'électrons supraconducteurs et la vitesse de dérive macroscopique $\mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ dont les variations spatiales sont supposées lentes⁵. La densité d'énergie libre magnétique est quant à elle donnée par :

$$E_M = \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi}. \quad (6.11)$$

où $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ est le champ magnétique local. À partir de l'équation de Maxwell locale, à savoir

$$\nabla \times \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_s, \quad (6.12)$$

valable en absence de courant libre (source) à l'intérieur du supraconducteur, on peut écrire pour l'énergie libre :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathbf{h}=0) + \frac{1}{8\pi} \int [\mathbf{h}^2 + \lambda_L^2 |\nabla \times \mathbf{h}|^2] d\mathbf{r}, \quad (6.13)$$

5. Variations lentes de \mathbf{v} et \mathbf{h} par rapport à la longueur de cohérence d'un supraconducteur $\xi_0 \sim \hbar v_F / \pi T_c$. La limite de London s'applique pour $\lambda \gg \xi_0$. Dans le cas inverse, il s'agit de la limite de Pippard.

où

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (6.14)$$

est une longueur caractéristique, appelée *longueur de pénétration de London*. Une approche variationnelle permet d'extraire la configuration d'équilibre du champ magnétique en posant $\delta \mathcal{F} = 0$, ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h} \cdot \delta \mathbf{h} + \lambda^2 (\nabla \times \mathbf{h}) \cdot (\nabla \times \delta \mathbf{h})] &= 0 \\ \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h} + \lambda^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{h})] \cdot \delta \mathbf{h} &= 0, \end{aligned} \quad (6.15)$$

où la seconde ligne résulte d'une intégration par partie avec l'abandon d'un terme de surface. Ainsi, pour des variations arbitraires du champ magnétique, la partie de l'intégrande entre crochets doit s'annuler pour donner

$$\lambda_L^2 \nabla^2 \mathbf{h} = -\mathbf{h} \quad (6.16)$$

qui est l'*équation de London*. Dans le cas d'une géométrie simple où l'on a un bloc supraconducteur s'étendant dans la région $z > 0$ avec un champ magnétique orienté selon $\hat{\mathbf{x}}$, on obtient :

$$h_x = h_x(0) e^{-z/\lambda_L}, \quad (6.17)$$

traduisant ainsi une décroissance exponentielle du champ avec λ_L comme longueur caractéristique.

B Approche Ginzburg-Landau

Avant la venue d'une théorie microscopique satisfaisante de la supraconductivité conventionnelle, Ginzburg et Landau (1950)⁶ ont proposé une théorie phénoménologique remarquable qui mettait l'accent sur le caractère quantique macroscopique de la supraconductivité. Ils postulent l'existence d'un paramètre d'ordre pour l'état supraconducteur, représenté par une *fonction d'onde macroscopique* $\psi = |\psi| e^{i\varphi}$ avec une amplitude et une phase. À l'instar de la théorie phénoménologique de Landau élaborée dans les années 30 pour les transitions de phase⁷, ils postulèrent l'existence d'un développement de l'énergie libre $\mathcal{F}[\psi]$ en puissances de ψ :

$$\mathcal{F}[\psi] = \int d\mathbf{r} \left[\alpha(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi \right|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(\mathbf{r})|^4 \right], \quad (6.18)$$

avec les paramètres

$$\alpha(T) = \alpha_0 (T - T_c) \quad (6.19)$$

6. V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).

7. Voir chapitre 3.

$$\beta > 0, \quad (6.20)$$

$$m^* > 0. \quad (6.21)$$

On remarquera que m^* peut être identifié à la masse des constituants élémentaires du paramètre d'ordre supraconducteur et le terme en (gradient)² de l'énergie libre à l'énergie cinétique telle qu'elle apparaît en mécanique quantique - ici macroscopique⁸.

La minimisation de la fonctionnelle G-L par rapport aux variations de ψ , $\delta \mathcal{F}[\psi]/\delta \psi^* = 0$ permet d'obtenir l'équation G-L régissant les configurations spatiales de ψ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + \alpha(T)\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0, \quad (6.22)$$

qui est une équation 'à la Schrödinger' non linéaire pour une fonction d'onde ψ . Il est commode de normaliser le paramètre d'ordre en utilisant $f = \psi/|\psi_0|$, où $|\psi_0|^2 = -\alpha/\beta$ est l'amplitude d'équilibre [cf éq. (6.26)]. L'équation G-L se ramène à l'expression

$$\xi^2(T) \nabla^2 f - f^3 + f = 0, \quad (6.23)$$

qui fait apparaître une longueur caractéristique

$$\begin{aligned} \xi(T) &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}m^*T_c\alpha_0} \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\frac{1}{2}} \\ &\equiv \xi_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (6.24)$$

qui correspond à la longueur de corrélation du paramètre d'ordre. Celle-ci diverge à la transition avec un exposant $\nu = \frac{1}{2}$ de type champ moyen. On peut assimiler ξ_0 à la longueur de cohérence du paramètre d'ordre supraconducteur. Ainsi selon (6.23), $\xi(T)$ caractérise les variations spatiales du paramètre d'onde. De la structure de (6.23), ces variations peuvent linéaires ou non linéaires (tourbillons, vortex).

Dans la limite uniforme, $\psi(\mathbf{r}) = \psi = |\psi|e^{i\varphi_0}$, où la phase φ_0 est fixée (brisure de symétrie de jauge), le terme en gradient disparaît et l'énergie libre prend la forme d'une énergie libre (par unité de volume) de Landau,

$$\tilde{\mathcal{F}}[\psi] = \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4, \quad (6.25)$$

qui rappelle celle discutée en détail au chapitre 3 dans le cadre du magnétisme et de la superfluidité au chapitre 5. Elle est cependant similaire au cas superfluide en raison d'un paramètre d'ordre complexe avec amplitude et phase. Avec l'indépendance sur la phase φ , l'énergie $\tilde{\mathcal{F}}[\psi]$ pour les configurations de ψ a la forme du 'chapeau mexicain' de la fig. 5.7.

Avec la condition $\delta \tilde{\mathcal{F}}/\delta |\psi| = 0$, on obtient immédiatement la configuration d'équilibre du paramètre d'ordre supraconducteur

$$|\psi_0|^2 = -\alpha(T)/\beta$$

8. Dans la confrontation de la théorie Ginzburg-Landau avec l'expérience, il fallait ajuster $m^* = 2m$ et $e^* = 2e$, soit le double de la masse et de la charge électronique. Ces valeurs correspondent à la masse et la charge des paires de Cooper de la théorie BCS.

$$\rightarrow n_s = \frac{\alpha_0}{\beta}(T_c - T). \quad (6.26)$$

En tant que module carré de la fonction d'onde macroscopique, $|\psi_0|^2 = n_s$ correspond à la densité d'électrons supraconducteurs. n_s a une forme critique champ moyen, laquelle s'accorde bien avec l'expérience près de T_c (voir par ex. la figure 6.9).

L'énergie libre d'équilibre $\mathcal{F}[\psi_0]$ permet d'obtenir la contribution de l'état condensée à la chaleur spécifique

$$\delta C_{el} = -T \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\psi_0]}{\delta T^2} = 0 \quad (T > T_c), \quad (6.27)$$

$$= T \frac{\alpha_0^2}{\beta} \quad (T \leq T_c), \quad (6.28)$$

qui montre un saut à la transition en accord avec l'expérience comme le montrent les résultats de chaleur spécifique de la figure 6.2.

En présence d'un champ magnétique, la quantité de mouvement devient $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} - \frac{e^*}{c} \mathbf{A}$ et l'énergie libre G-L devient

$$\mathcal{F}[\psi] = \int d\mathbf{r} \left[\alpha(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{8\pi} \right], \quad (6.29)$$

et pour laquelle on a ajouté la densité d'énergie magnétique pour un champ local $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$. Ici e^* est la charge effective des constituants élémentaires du paramètre d'ordre supraconducteur (voir note 8).

On cherche à trouver la configuration de champ en présence d'un état supraconducteur ψ en minimisant la fonctionnelle d'énergie libre par rapport au vecteur potentiel \mathbf{A} :

$$\delta_A \mathcal{F} = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{e^*}{2m^*c} \left[\psi \delta \mathbf{A} \cdot \left(i\hbar \nabla \psi^* - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \psi^* \right) + \text{c.c.} \right] + \frac{1}{4\pi} \underbrace{\mathbf{h} \cdot \nabla \times \delta \mathbf{A}}_{\rightarrow \nabla \times \mathbf{h} \cdot \delta \mathbf{A}} \right\} = 0 \quad (6.30)$$

$4\pi \mathbf{J}_s \cdot \delta \mathbf{A} / c$

où le résultat sous le terme magnétique provient d'une intégrale par partie et de l'utilisation de l'équation de Maxwell $\nabla \times \mathbf{h} = 4\pi \mathbf{J}_s / c$ entre le champ et la densité de supercourant \mathbf{J}_s . Pour des variations arbitraires de \mathbf{A} , le terme proportionnel à $\delta \mathbf{A}$ à l'intérieur de l'accolade est nul et on trouve la *seconde équation Ginzburg-Landau* :

$$\mathbf{J}_s = i\hbar \frac{e^*}{2m^*} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e^{*2}}{m^*c} \mathbf{A} |\psi|^2. \quad (6.31)$$

On reconnaît ici dans le premier terme la contribution au courant pour une fonction d'onde ψ , ici macroscopique⁹ Comme le paramètre d'ordre $\psi = |\psi| e^{i\varphi}$ est constitué d'une amplitude et d'une phase, sa substitution dans (6.31) donne une expression

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^*}{m^*} |\psi|^2 (\hbar \nabla \varphi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A}), \quad (6.32)$$

9. Dans cette limite macroscopique, on rappelle qu'il s'agit d'un courant de particules associé au condensat supraconducteur et non d'un courant de probabilité tel que prévu par la mécanique quantique pour une particule microscopique.

laquelle fait intervenir des variations spatiales de la phase comme contributions du paramètre d'ordre au supercourant. Si on se place dans la limite de London traitée ci-dessus, on suppose que ψ est constant là où $\mathbf{B} = 0$ dans le supraconducteur, ce qui donne

$$\mathbf{J}_s = -\frac{e^{*2}}{m^*c} |\psi|^2 \mathbf{A}. \quad (6.33)$$

À l'aide de l'équation de Maxwell (6.12), le rotationnel de cette expression donne

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{J}_s &= -\frac{e^{*2}}{m^*c} |\psi|^2 \mathbf{h} \\ \rightarrow \nabla^2 \mathbf{h} &= \frac{4\pi e^{*2}}{m^*c^2} |\psi|^2 \mathbf{h} \\ &\equiv \lambda^{-2} \mathbf{h}, \end{aligned} \quad (6.34)$$

laquelle coïncide avec l'équation de London (6.16) pour la pénétration du champ à l'intérieur du supraconducteur. En raison de la dépendance en température de la densité n_s , en (6.26), l'expression de la longueur de pénétration possède donc un comportement critique de la forme :

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.35)$$

où

$$\lambda(0) = \left(\frac{m^* c^2 \beta}{4\pi e^{*2} \alpha_0 T_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

est la longueur de London à température nulle. La théorie Ginzburg-Landau prédit donc une divergence de la longueur de pénétration à la transition, ce qui est en accord avec l'expérience (conductivité AC, muons, etc...).

C Théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

Une observation importante qui influença de façon décisive les recherches théoriques sur l'origine microscopique de la supraconductivité fut *l'effet isotopique*. L'expérience originale de Reynolds *et al.*, (1951) consistait à mettre en évidence la variation de la température critique supraconductrice du mercure en fonction de la masse des ions. Comme il y a plusieurs isotopes stables du mercure, il était dès lors possible de préparer différents échantillons du même élément supraconducteur avec diverses masses moyennes. L'expérience montrait que la température critique T_c variait bel et bien avec la masse M ; on établissait donc pour le mercure le profil suivant :

$$T_c \propto M^{-\alpha}, \quad (6.36)$$

avec l'exposant $\alpha \approx 0.5$, soit une diminution de la température critique avec une augmentation de la masse des ions. On vérifia ce résultat pour d'autres métaux avec cependant des exposants qui pouvaient s'écarter de la valeur $\frac{1}{2}$. Une telle observation impliquait que les ions, soit les *vibrations cristallines*, étaient impliquées dans le *mécanisme microscopique* de la supraconductivité. Historiquement, la découverte de l'effet isotopique confirmait l'hypothèse de H. Fröhlich (1950) sur l'importance de l'interaction électron-phonon pour l'origine de la supraconductivité. Cette interaction permet en fait de générer une *attraction effective* entre électrons qui, sinon, serait répulsive entre porteurs de même signe.

6.C.1 Origine microscopique de l'attraction électron-électron

En raison de l'interaction répulsive entre électrons seuls, ce sont les phonons via l'interaction électron-phonon, qui peuvent agir comme "médiateur" d'une interaction effective attractive¹⁰. Dans certaines conditions, cette dernière est capable "d'écranter" complètement la partie coulombienne. Physiquement, on peut comprendre ce phénomène en suivant le mouvement de deux électrons d'impulsions \mathbf{p} et \mathbf{p}' dans une certaine région du cristal. Lors du passage du premier électron, les ions qui sont chargés positivement sont attirés vers la trajectoire l'électron, créant ainsi une *déformation* du réseau; celle-ci peut être vue comme un sillon tubulaire présentant un excès de charge positive. La masse des ions étant très élevée par rapport à celle des électrons, le retour à l'équilibre d'une telle déformation se fait donc lentement relativement au temps caractéristique électronique. Le second électron profitera au maximum de cette distorsion que s'il emprunte le même sillon. Ainsi, on montre qu'il existe une attraction maximale si $\mathbf{p}' = -\mathbf{p}$ pour les vecteurs d'onde¹¹ Ce raisonnement ne tient pas en compte la partie répulsive de l'interaction coulombienne. Cependant, comme le temps de retour à l'équilibre des phonons $\sim 2\pi\omega_D^{-1}$ (où ω_D est la fréquence de Debye) est très long face au temps électronique, les deux électrons sont très éloignés l'un de l'autre¹². Il s'ensuit qu'à ces distances la répulsion coulombienne, si elle n'est pas trop grande, devient complètement écranterée. Cet effet d'écran vient donc en partie des électrons eux-mêmes, mais surtout des phonons.

Cette image rustique de l'origine de l'attraction peut être appuyée par un calcul quantique de l'élément de matrice d'interaction. Ce dernier apparaît en fait comme l'amplitude de l'interaction, lorsqu'écrite en seconde quantification :

$$H_I = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \langle \mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow | H_C + H_\phi | \mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow \rangle c_{\mathbf{p}' \uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}' \downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{p} \downarrow} c_{\mathbf{p} \uparrow}, \quad (6.37)$$

où $H_C = e^2 e^{-\mu|r_1-r_2|} |r_1 - r_2|^{-1}$ est l'hamiltonien d'interaction coulombienne (écranterée) et H_ϕ est le terme indirect généré par l'échange de phonons. Pour l'élément de matrice coulombien, la relation de fermeture en représentation position pour l'espace de Hilbert à deux particules permet d'écrire :

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow | r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2 \rangle \langle r_2 \sigma_2, r_1 \sigma_1 | H_C | \mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow \rangle \\ &= V^{-1} \int d\mathbf{r} U_C(r) e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} / \hbar} \\ &\equiv V^{-1} U_C(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (6.38)$$

avec $U_C(r) = e^2 e^{-\mu_0 r} / r$. Quant au terme indirect, il est généré par l'interaction électron-phonon $H_{e-\phi}$; celle-ci n'implique au niveau élémentaire qu'un seul électron qui, soit absorbe ou émet un phonon (fig. 3.B). Ainsi, l'élément de matrice pour deux électrons décrivant le passage entre un état

10. On appelle parfois le médiateur, le "boson intermédiaire" de l'interaction.

11. La configuration $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$ peut, à première vue, être toute aussi favorable, mais nous verrons plus loin que suite à la formation d'états liés (paires de Cooper) résultant de l'attraction, cette configuration conduit à une énergie cinétique du centre de masse de la paire et n'est pas par conséquent la plus stable d'un point de vue énergétique.

12. La distance caractéristique à l'échelle des phonons est $\sim 2\pi v_F / \omega_D$.

initial $|i\rangle_0 \equiv |\mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow\rangle$ et un état final $|f\rangle_0 \equiv |\mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow\rangle$ (non perturbés par la présence des phonons) est donné par :

$${}_0\langle i | H_{e-\phi} | f \rangle_0 = 0 \quad (6.39)$$

qui est évidemment nul puisque ces deux états n'ont aucun degré de liberté de phonon. On utilise alors les états perturbés qui sont donnés par les expressions habituelles en théorie de perturbation :

$$|i, f\rangle = |i, f\rangle_0 + \sum_n \frac{|n\rangle \langle n | H_{e-\phi} | i, f \rangle_0}{E_{i,f} - E_n} + \dots, \quad (6.40)$$

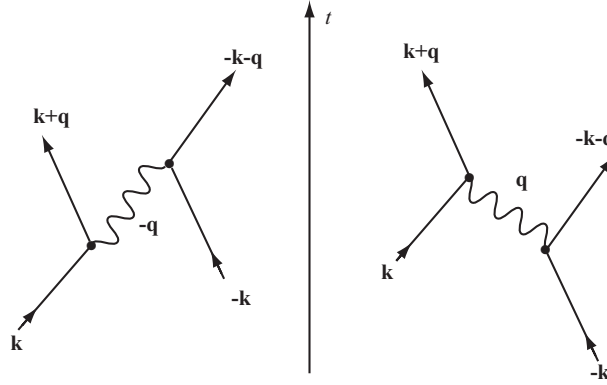


FIGURE 6.7

Diagrammes de Feynman donnant les deux contributions à l'interaction effective médiée par les phonons ($\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$).

où les états intermédiaires $|n\rangle$ sont des états intermédiaires (virtuels) avec deux électrons *et* un phonon. Au deuxième ordre, l'élément de matrice pour un seul état virtuel de phonon est donc de la forme :

$$\langle i | H_{e-\phi} | f \rangle = -\frac{1}{2} {}_0\langle i | H_{e-\phi} | n \rangle \langle n | H_{e-\phi} | f \rangle_0 \left(\frac{1}{E_n - E_i} + \frac{1}{E_n - E_f} \right), \quad (6.41)$$

Ici, le facteur $\frac{1}{2}$ tient compte du double comptage lorsque les sommes sur les états intermédiaires et les impulsions électroniques seront appliquées pour l'obtention de la forme explicite de (6.37).

Les deux processus virtuels possibles menant à une interaction effective non nulle entre électrons sont données à la figure 6 sous forme de diagrammes de Feynman. Dans le premier cas, un électron à (\mathbf{p}, \uparrow) émet un phonon d'impulsion \mathbf{q} et l'état intermédiaire (produit tensoriel) à deux électrons et un phonon est de la forme $|\mathbf{p} - \mathbf{q} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow; \mathbf{q}\rangle$ alors que son énergie et celles des états initial ou final (égales par conservation d'énergie) sont respectivement données par

$$\begin{aligned} E_{n_1} &= \epsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \\ E_i &= \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} = E_f. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Dans le second cas, c'est l'électron à $(-\mathbf{p} \downarrow)$ qui émet un phonon donnant naissance à l'état intermédiaire $|\mathbf{p} - \mathbf{q} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow; \mathbf{q}\rangle$; le phonon est ensuite absorbé par l'autre électron. Au bilan, nous avons pour l'énergie :

$$E_{n_2} = \epsilon_{-\mathbf{p}-\mathbf{q}\downarrow} + \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}$$

$$E_i = \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} = E_f. \quad (6.43)$$

Maintenant, si on définit les éléments de matrice électron-phonon apparaissant à la droite de (6.41) suivant :

$$\begin{aligned} \frac{M_{\mathbf{q}}}{\sqrt{V}} &\equiv {}_0\langle i | H_{e-\phi} | \mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow; \mathbf{q} \rangle \\ \frac{M_{\mathbf{q}}^*}{\sqrt{V}} &\equiv \langle \mathbf{q}; -\mathbf{p}\downarrow, \mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow | H_{e-\phi} | f \rangle_0, \end{aligned} \quad (6.44)$$

alors, pour un phonon d'impulsion \mathbf{q} , l'élément de matrice électron-phonon devient au second ordre :

$$\begin{aligned} \langle i | H_{e-\phi} | f \rangle &\rightarrow {}_0\langle i | H_{\phi} | f \rangle_0 = \langle \mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow | H_{\phi} | \mathbf{p}'\uparrow, -\mathbf{p}'\downarrow \rangle \\ &= V^{-1} \frac{\hbar^{-1} |M_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}, \end{aligned} \quad (6.45)$$

où $\hbar\omega = \epsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow} - \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow}$. On voit immédiatement que si cette différence d'énergie est plus petite que l'énergie caractéristique de phonons $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, alors l'interaction en (6.45) change de signe et devient *attractive*. On pourrait montrer que dans la plupart des cas, l'élément de matrice $M_{\mathbf{q}}$ prend des valeurs appréciables que pour des vecteurs d'onde qui sont grands, de sorte que nous pouvons admettre que $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \sim \hbar\omega_D$. Il en découle que si les états électroniques \mathbf{p} et \mathbf{p}' correspondent en gros à des énergies $|\epsilon_{\mathbf{p}(\prime)} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$, l'élément de matrice (6.45) est attractif. Or, si la partie coulombienne de (6.38) n'est pas trop grande, on est en droit de s'attendre à une *attraction nette*. En restaurant les sommes sur les états intermédiaires, on obtient l'hamiltonien d'interaction *réduit*¹³ :

$$H_I = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| c_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow}, \quad (6.46)$$

où dans la formulation originale BCS, l'amplitude de l'attraction est écrite sous la forme :

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} &= \left\langle \frac{\hbar^{-1} |M_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} + U_c(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \right\rangle_{\text{moy}} \\ &\equiv -|U|, \end{aligned} \quad (6.47)$$

qui est en fait, une moyenne pour des impulsions près de la surface de Fermi. Ici, les sommes sont réduites aux valeurs $|\epsilon_{\mathbf{p}(\prime)} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$ permises dans la "coque d'attraction" près du niveau de Fermi. Cette interaction effective *non-retardée* pourra donc être considérée le cas échéant, comme indépendante de \mathbf{p} et \mathbf{p}' .

13. L'hamiltonien réduit ne fait intervenir que deux quantités de mouvement indépendantes au lieu de trois, la troisième étant reliée à la quantité de mouvement des paires, laquelle est négligée. Cette approximation est compatible avec la théorie champ moyen BCS qui ne tient pas en compte des fluctuations.

6.C.2 Paires de Cooper

En présence d'une interaction effective attractive pour les électrons de basse énergie, on peut se poser la question : est-ce que les états mono-particulaires des électrons restent stables? En fait, si nous avons traité le cas de l'interaction répulsive en approximation Hartree-Fock, nous aurions constaté que la structure liquide de Fermi idéal serait préservée, du moins si les interactions ne sont pas trop fortes. Naïvement, on serait tenté de reconduire les résultats de cette théorie en changeant pour le cas présent tout simplement le signe des interactions. Cependant, la théorie Hartree-Fock n'offre pas une analyse détaillée de toutes les possibilités de corrélations entre fermions. Elle est capable de décrire, par exemple, le comportement de la compressibilité et de la susceptibilité magnétique. Ces dernières reflètent les excitations *particule-trou* de grandes longueurs d'onde du système¹⁴, essentielles à la description de la répulsion entre particules¹⁵. En fait, il semble naturel de s'interroger en présence d'attraction sur la présence ou non de corrélations dans le canal particule-particule ou trou-trou et de leurs conséquences sur la stabilité du liquide de Fermions. L'année précédant la formulation complète de la théorie microscopique BCS de la supraconductivité, Cooper a proposé un modèle simple "à deux électrons" pour répondre à cette question.

Le problème résolu par Cooper consiste à considérer une mer de Fermi remplie, caractérisée par l'état fondamental $|F\rangle$ 'rigide' auquel nous ajoutons deux électrons. Ces derniers interagissent *via* un hamiltonien réduit de la forme (6.46). On cherche ainsi à connaître l'existence d'un *état lié*, à savoir la formation d'une paire d'électrons liés appelée *paire de Cooper*.

On considère la fonction d'onde à deux électrons :

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* a(\mathbf{p}) c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |F\rangle, \quad (6.48)$$

construite à partir d'une mer de Fermi rigide $|F\rangle$. Pour un état lié, le paquet d'ondes à deux particules $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ est normalisable, c.-à-d. $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, ce qui implique :

$$\sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* |a(\mathbf{p})|^2 = 1 \quad (6.49)$$

Nous pouvons utiliser la méthode variationnelle afin de déterminer les coefficients $a(\mathbf{p})$, lesquels sont assujettis à la contrainte (6.49). On cherche alors à minimiser l'expression suivante

$$f = E - \lambda \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* |a(\mathbf{p})|^2, \quad (6.50)$$

où

$$E = \langle\psi|H_0 + H_I|\psi\rangle, \quad (6.51)$$

est l'énergie de notre état variationnel et λ est un multiplicateur de Lagrange à déterminer. La condition de minimisation nous conduit à :

$$\frac{\delta f}{\delta a^*(\mathbf{p}_1)} = 0$$

14. Comme les corrélations ferromagnétiques pour les spins ou de séparation de phase pour la densité.

15. Dans un liquide de fermions, la répulsion à courte distance repousse la présence de particule dans l'environnement immédiat, ce qui favorise les corrélations entre *particules et trous*.

$$= a(\mathbf{p})(2\epsilon(\mathbf{p}) - \lambda) - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}' > \mathbf{p}_F}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| a(\mathbf{p}'). \quad (6.52)$$

En sommant sur \mathbf{p} et en utilisant la forme BCS de l'interaction en (6.47), il est possible de récrire la condition de minimisation sous la forme :

$$1 = \frac{|U|}{V} \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* \frac{1}{[2\epsilon(\mathbf{p}) - \lambda]}. \quad (6.53)$$

Maintenant, la détermination de λ s'obtient à partir de la conjugaison complexe de l'expression (6.52)). En multipliant l'expression ainsi obtenue par $a(\mathbf{p})$ et en la comparant à la forme explicite de (6.51), on doit avoir $\lambda = E$, ce qui nous donne :

$$1 = \frac{|U|}{2} \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{[2\epsilon - E]}. \quad (6.54)$$

Comme la densité d'états $D(\epsilon) \sim \epsilon^{\frac{1}{2}}$ est parfaitement régulière près de ϵ_F et que de plus, $\hbar\omega_D \ll \epsilon_F$, nous pouvons sortir $D(\epsilon_F)$ de l'intégrande. Après une intégration élémentaire, on obtient

$$E = 2\epsilon_F - \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[4/(|U|D(\epsilon_F))]} \quad (6.55)$$

On observe immédiatement que si $2\epsilon_F$ est l'énergie minimum que peuvent avoir les deux électrons au-dessus de \mathbf{p}_F en l'absence d'interaction, alors $E < 2\epsilon_F$ et (6.55) traduit bien un état lié. En couplage faible où $|U|D(\epsilon_F) \ll 1$, l'énergie de liaison $\Delta \equiv 2\epsilon_F - E$ de la paire singulet est donnée par :

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-4/(|U|D(\epsilon_F))}. \quad (6.56)$$

On constate d'emblée que même pour une attraction infinitésimale, il y a un état lié. De plus, la présence de l'exponentielle indique la présence d'une singularité essentielle à $|U| \rightarrow 0$ et souligne le caractère non perturbatif de la formation de paire. Une conséquence tout à fait remarquable de ce calcul est la proportionnalité entre Δ et $\hbar\omega_D$. En fait, la stabilité en température d'une paire de Cooper d'énergie Δ , permet de poser $\Delta \sim k_B T_c \sim \hbar\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$ et ce, en parfait accord avec les expériences de Reynolds *et al.*, sur l'effet isotopique du mercure!

Il s'agit dès lors de s'assurer qu'en présence de $N \gg 1$ électrons, l'interaction réduite conduit toujours à la formation de paires, cette fois-ci en *nombre macroscopique*. C'est une part essentielle de la théorie BCS qui sera exposée dans ce qui suit.

6.C.3 Approche microscopique à la théorie BCS

Lorsque la contrainte d'une surface de Fermi "rigide" est abandonnée, l'interaction (6.46) introduit des diffusions multiples faisant intervenir plusieurs électrons et trous. La solution exacte de ce problème est évidemment hors de portée. La méthode variationnelle est ici d'une grande utilité. C'est ainsi que pour la formation de paires de Cooper dans le problème à N électrons, Bardeen, Cooper et

Schrieffer (BCS, 1957) ont proposé pour le *fondamental* d'un système supraconducteur la *fonction d'onde variationnelle* ou d'essai suivante :

$$|\Phi\rangle = \prod_{\mathbf{p}}^* (u_{\mathbf{p}}^* + v_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (6.57)$$

où $u_{\mathbf{p}}$ et $v_{\mathbf{p}}$ sont paramètres (complexes) variationnels et $|0\rangle$ est l'état du vide. Ainsi $u_{\mathbf{p}}(v_{\mathbf{p}})$ traduit l'amplitude de probabilité pour la présence (l'absence) paires à $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$. La symétrie d'inversion du temps et la condition de normalisation nous permettent d'écrire

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{p}}^{(*)} &= u_{-\mathbf{p}}^{(*)}, \\ v_{\mathbf{p}}^{(*)} &= v_{-\mathbf{p}}^{(*)}, \\ |u_{\mathbf{p}}|^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (6.58)$$

Le fondamental BCS apparaît donc comme une superposition d'états ayant $1, 2, \dots, N \gg 1$ paires d'électrons, traduisant ainsi une *cohérence de phase*. Il s'agit en fait d'un *état cohérent*. De manière générique, un état cohérent ($|\varphi\rangle$) et les états d'occupation ($|n\rangle$) sont reliés par transformée de Fourier :

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_n e^{in\varphi} |n\rangle \\ |n\rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-in\varphi} |\varphi\rangle, \end{aligned} \quad (6.59)$$

d'où l'existence d'une relation d'incertitude :

$$\Delta N \Delta\varphi \geq \frac{1}{2}, \quad (6.60)$$

entre les fluctuations du nombre de particules et la phase. On dit alors que les variables n et φ sont conjuguées l'une de l'autre¹⁶. Pour l'état fondamental BCS, $\Delta N \gg 1$ et on a donc $\Delta\varphi \ll 1$, caractéristique d'un état cohérent macroscopique. Dans ce suit, nous verrons plus à fond les conséquences de cette cohérence de phase macroscopique pour la supraconductivité.

D'après la forme de $|\Phi\rangle$, les états de paire $(-\mathbf{p}\downarrow, \mathbf{p}\uparrow)$ ne sont pas couplés entre eux. Ainsi, malgré la cohérence macroscopique de la phase, l'état BCS traduit une certaine forme de champ moyen pour les états $(-\mathbf{p}\downarrow, \mathbf{p}\uparrow)$. Il est en fait possible de construire microscopiquement cette approximation champ moyen en récrivant dans un premier temps l'hamiltonien réduit total de la manière suivante :

$$H = H_0 - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| b_{\mathbf{p}'}^\dagger b_{\mathbf{p}}, \quad (6.61)$$

où $b_{\mathbf{p}}^\dagger = c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger$ est un opérateur de création de paire d'électrons à $-\mathbf{p}\downarrow, \mathbf{p}\uparrow$ alors que $b_{\mathbf{p}}$ est l'opérateur d'annihilation correspondant. Ces opérateurs composites jouent en quelque sorte un

16. Cette conjugaison est similaire à celle de p et x en mécanique quantique.

rôle analogue à celui des opérateurs de spin pour le ferromagnétisme (cf. éq. 3.56). On est ainsi amené à poser notre hamiltonien d'essai à un corps (par rapport au niveau de Fermi) :

$$H_E - \mu N = H_0 - \mu N + \sum_{\mathbf{p}}^* (b_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}}^* + b_{\mathbf{p}}^\dagger \Delta_{\mathbf{p}}), \quad (6.62)$$

où le paramètre (complexe) variationnel Δ est un champ moyen de paires de Cooper. Quadratique en opérateurs $c^{(\dagger)}$, cet hamiltonien est bien "à un corps" mais, contrairement à la partie libre H_0 , il n'est pas diagonal. Il est cependant aisé de diagonaliser H_E à l'aide de la transformation de Bogoliubov-Valatin (1958) :

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger + \sigma v_{\mathbf{p}}^* \alpha_{-\mathbf{p}-\sigma} \\ c_{\mathbf{p}\sigma} &= u_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\sigma} + \sigma v_{\mathbf{p}} \alpha_{-\mathbf{p}-\sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (6.63)$$

À l'aide de (6.58), la transformation inverse prend la forme :

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger - \sigma v_{\mathbf{p}}^* c_{-\mathbf{p}-\sigma} \\ \alpha_{\mathbf{p}\sigma} &= u_{\mathbf{p}}^* c_{\mathbf{p}\sigma} - \sigma v_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}-\sigma}^\dagger. \end{aligned} \quad (6.64)$$

On vérifie aisément que ces opérateurs satisfont aux relations d'anticommuation

$$\begin{aligned} \{\alpha_{\mathbf{p}\sigma}, \alpha_{\mathbf{p}'\sigma'}^\dagger\} &= \alpha_{\mathbf{p}'\sigma'} \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger + \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}'\sigma'} \\ &= \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \{\alpha_{\mathbf{p}\sigma}, \alpha_{\mathbf{p}'\sigma'}\} &= \{\alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{p}'\sigma'}^\dagger\} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (6.65)$$

si la condition de normalisation suivante est satisfaite :

$$|u_{\mathbf{p}}|^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 = 1. \quad (6.66)$$

Notre hamiltonien d'essai devient alors :

$$\begin{aligned} H_E - \mu N &= E_0 + \sum_{\mathbf{p},\sigma}^* [\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} (|u_{\mathbf{p}}|^2 - |v_{\mathbf{p}}|^2) - u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}}^* - u_{\mathbf{p}}^* v_{\mathbf{p}}^* \Delta_{\mathbf{p}}] \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\sigma} \\ &+ \sum_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger (2\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}}^* v_{\mathbf{p}} + \Delta_{\mathbf{p}}^* u_{\mathbf{p}}^2 - \Delta_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}^{*2}) + \text{c.h.} \end{aligned} \quad (6.67)$$

avec

$$E_0 = \sum_{\mathbf{p}}^* (2\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} |v_{\mathbf{p}}|^2 + \Delta_{\mathbf{p}}^* u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} + \Delta_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}}^* v_{\mathbf{p}}^*), \quad (6.68)$$

et où

$$\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu. \quad (6.69)$$

La diagonalisation est possible en éliminant les termes non diagonaux, ce qui revient à poser

$$2\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}}^* v_{\mathbf{p}} + \Delta_{\mathbf{p}}^* u_{\mathbf{p}}^{*2} - \Delta_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}^2 = 0. \quad (6.70)$$

Si maintenant, nous introduisons une représentation d'Euler pour les coefficients complexes u et v ;

$$\begin{aligned} v_{\mathbf{p}} &= e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \sin \theta_{\mathbf{p}}/2, \\ u_{\mathbf{p}}^* &= e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \cos \theta_{\mathbf{p}}/2, \end{aligned} \quad (6.71)$$

alors l'équation (6.70) est satisfaite en posant

$$\Delta_{\mathbf{p}}^{(*)} = |\Delta_{\mathbf{p}}| e^{\pm i(\phi_{1\mathbf{p}} - \phi_{2\mathbf{p}})}, \quad (6.72)$$

soit un *verrouillage de la phase du condensat de paires de Cooper*, ce qui conduit à

$$|\Delta_{\mathbf{p}}| = -\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} \tan \theta_{\mathbf{p}}. \quad (6.73)$$

ou encore à

$$\begin{aligned} \sin \theta_{\mathbf{p}} &= \pm \frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|}{E_{\mathbf{p}}} \rightarrow -\frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|}{E_{\mathbf{p}}} \\ \cos \theta_{\mathbf{p}} &= \pm \frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \rightarrow +\frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}, \end{aligned} \quad (6.74)$$

où les signes ont été fixés à l'aide de la condition à $\mathbf{p} \gg \mathbf{p}_F$ ¹⁷. Dans ces expressions, nous avons également introduit

$$E_{\mathbf{p}} = \sqrt{\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2}. \quad (6.75)$$

en tant que spectre d'excitations des quasi-particules. Ici Δ peut donc être assimilé à un *gap* d'excitations à une particule (fig. 6.8). L'expression pour E_0 peut dès lors s'écrire sous la forme

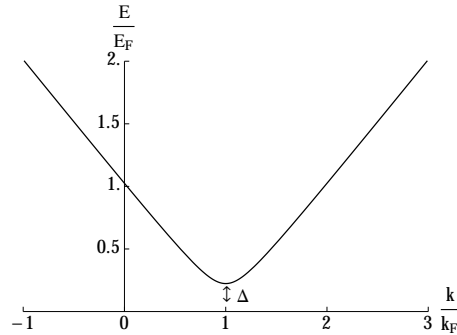


FIGURE 6.8

Spectre électronique en présence d'un gap supraconducteur Δ .

$$E_0 = -\sum_{\mathbf{p}}^* E_{\mathbf{p}} \quad (6.76)$$

Ainsi, le module du paramètre de champ moyen, $|\Delta_{\mathbf{p}}|$, correspond en fait à un "gap" d'excitation au niveau de Fermi. Ces excitations de notre hamiltonien d'essai sont de type fermionique¹⁸. La

17. Loin du niveau de Fermi, selon (6.64), on peut écrire $a_{\mathbf{p},\sigma}^{\dagger} \rightarrow c_{\mathbf{p},\sigma}^{\dagger}$, ce qui implique $v_{\mathbf{p}} \rightarrow 0$. Dans cette limite, on doit donc avoir $|v_{\mathbf{p}}|^2 - |u_{\mathbf{p}}|^2 = -\cos \theta_{\mathbf{p}} \rightarrow -|u_{\mathbf{p}}|^2$, ce qui permet de conclure que $\cos \theta_{\mathbf{p}} > 0$.

18. Ces excitations sont parfois appelées "bogoliubons".

fonction de distribution de ces excitations sera de type Fermi-Dirac :

$$n(E_{\mathbf{p}}) = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{p}}} + 1} = \langle \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\sigma} \rangle \quad (6.77)$$

Dans le fondamental, il n'y a aucune excitation et le vide de "bogoliubons" correspond en fait au fondamental BCS. On vérifie en effet que :

$$\alpha_{\mathbf{p}\sigma} |\Phi\rangle = 0. \quad (6.78)$$

Nous sommes maintenant en mesure de calculer notre grand potentiel d'essai

$$\mathcal{A}_E = \langle H - \mu N \rangle_E - TS(D_E), \quad (6.79)$$

où les valeurs moyennes $\langle \dots \rangle_E$ s'effectuent à l'aide de notre hamiltonien d'essai diagonalisé (libre) (6.67) avec la condition (6.70). Il est donc commode de transformer tous les opérateurs c^\dagger et c à l'aide de (6.63). Ainsi, nous avons

$$\langle H_0 - \mu N \rangle_E = \sum_{\mathbf{p}\sigma}^* \bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} [|u_{\mathbf{p}}|^2 n(E_{\mathbf{p}}) + |v_{\mathbf{p}}|^2 (1 - n(E_{\mathbf{p}}))] \quad (6.80)$$

où nous avons incorporé le potentiel chimique dans la définition de l'énergie cinétique par l'intermédiaire de (6.69). En utilisant le terme d'interaction réduit en (6.61), on a :

$$\begin{aligned} \langle H_I \rangle_E &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| \langle b_{\mathbf{p}'}^\dagger b_{\mathbf{p}} \rangle_E \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| \langle b_{\mathbf{p}'}^\dagger \rangle_E \langle b_{\mathbf{p}} \rangle_E \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| u_{\mathbf{p}'}^* v_{\mathbf{p}'}^* u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} [1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})][1 - 2n(E_{\mathbf{p}})]. \end{aligned} \quad (6.81)$$

Compte tenu de (6.67) et (6.77), le terme entropique garde une forme monoparticulaire, ce qui permet d'écrire pour le grand potentiel d'essai :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_E &= \sum_{\mathbf{p}}^* 2\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} [n(E_{\mathbf{p}}) + \sin^2 \theta_{\mathbf{p}} / 2(1 - 2n(E_{\mathbf{p}}))] \\ &\quad - \frac{1}{4V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| \left(e^{-i\phi_{1\mathbf{p}'} + i\phi_{2\mathbf{p}'}} \sin \theta_{\mathbf{p}'} e^{i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}} \sin \theta_{\mathbf{p}} \right) \\ &\quad \times (1 - 2n(E_{\mathbf{p}}))(1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) \\ &\quad + 2k_B T \sum_{\mathbf{p}}^* [n(E_{\mathbf{p}}) \ln n(E_{\mathbf{p}}) + (1 - n(E_{\mathbf{p}})) \ln (1 - n(E_{\mathbf{p}}))]. \end{aligned} \quad (6.82)$$

Selon (6.74), $\theta_{\mathbf{p}}$ est un paramètre variationnel. La condition de minimisation $\delta \mathcal{A}_E / \delta \theta_{\mathbf{p}} = 0$ conduit à l'équation

$$2\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}} \sin \theta_{\mathbf{p}} + \tilde{\Delta}_{\mathbf{p}} \cos \theta_{\mathbf{p}} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}} + i\phi_{2\mathbf{p}}} + \tilde{\Delta}_{\mathbf{p}}^* \cos \theta_{\mathbf{p}} e^{i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}} = 0, \quad (6.83)$$

ayant défini

$$\tilde{\Delta}_p^* \equiv -\frac{1}{2V} \sum_{p'}^* |U_{pp'}| e^{-i\phi_{1p'} + i\phi_{2p'}} \sin \theta'_p (1 - 2n(E_{p'})) \quad (6.84)$$

On voit que l'équation (6.83) est identique à (6.73) si $\tilde{\Delta}_p^{(*)}$ coïncide avec $\Delta_p^{(*)}$ suivant l'utilisation de (6.72). En récrivant (6.84), on obtient ainsi l'équation d'autocohérence pour le gap, à savoir

$$\Delta_p = \frac{1}{2V} \sum_{p'}^* |U_{pp'}| \frac{\Delta_{p'}}{E_{p'}} (1 - 2n(E_{p'})). \quad (6.85)$$

Dans l'approche BCS, la dépendance sur l'impulsion de l'interaction effective est négligée (cf. éq.6.47), ce qui entraîne $\Delta_p = \Delta_{p'} = \Delta$, soit un paramètre d'ordre indépendant de la quantité de mouvement¹⁹. Le passage de la somme sur les impulsions à une intégrale sur les énergies, nous autorise à écrire :

$$1 = \frac{|U|}{2} D(\epsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\tilde{\epsilon}^2 + \Delta^2})}{\sqrt{\tilde{\epsilon}^2 + \Delta^2}} d\tilde{\epsilon}, \quad (6.86)$$

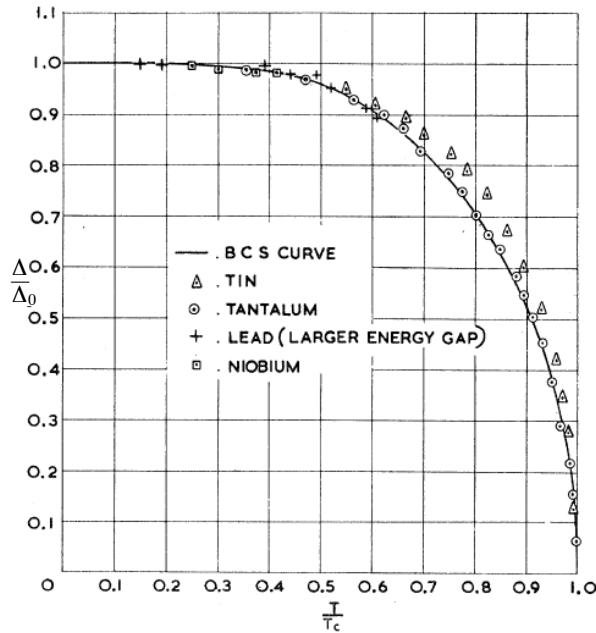


FIGURE 6.9

Variation en température du gap BCS (ligne pleine, éq. 6.86) et comparaison avec l'expérience (effet tunnel) pour différents supraconducteurs conventionnels comme l'étain (Sn), le tantale (Ta), le plomb (Pb) et niobium (Nb). Illustration tirée de : P. Townsend and J. Sutton, *Phys. Rev.* **128**, 591 (1962). (Tous droits réservés)

où nous avons négligé la faible variation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. L'équation complète du gap n'admet que des solutions réelles et positives. Elle n'admet cependant

19. On note que la théorie BCS telle que dérivée ici fait apparaître le gap d'excitation Δ comme le paramètre d'ordre complexe de la théorie. Ce gap est en fait proportionnel à la fonction d'onde macroscopique ψ de la théorie Ginzburg-Landau. La dérivation microscopique de la théorie Ginzburg-Landau à l'aide de l'hamiltonien non réduit BCS revient à L. P. Gor'kov (1958).

pas de solution analytique pour toutes les températures (fig. 6.9) sauf deux cas limites. À température nulle par exemple, une expression explicite peut être donnée; ainsi, pour $T \rightarrow 0$, l'équation du gap se réduit à

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta_0^2}} \\ &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \ln \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} + \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}\right)^2 + 1} \right), \end{aligned} \quad (6.87)$$

d'où l'on tire

$$\Delta_0 = \hbar\omega_D / \sinh(2/(D(\epsilon_F)|U|)). \quad (6.88)$$

Dans la limite dite de couplage faible où $D(\epsilon_F)|U| \ll 1$, il vient pour le gap de l'état fondamental BCS :

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/(D(\epsilon_F)|U|)}. \quad (6.89)$$

Il est remarquable de constater que ce résultat obtenu pour un ensemble macroscopique d'électrons est similaire l'énergie de l'état lié pour le problème de Cooper pour une seule paire d'électrons²⁰. Apparaissant dans le spectre d'excitations à une particule (cf. éq. 6.75), cette énergie est bien celle nécessaire à la brisure d'une paire liée dans un supraconducteur BCS.

Lorsque maintenant on augmente la température, l'influence de la fonction hyperbolique dans (6.86) a pour effet de faire diminuer la contribution à l'intégrale et en retour la valeur du gap à l'équilibre (fig. 7). Cette diminution se poursuit jusqu'à la température critique T_c où $\Delta_0(T \rightarrow T_c^-) \rightarrow 0$. En prenant cette limite, nous obtenons la condition suivante pour T_c :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_c \bar{\epsilon})}{\bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} \\ &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \left[\ln \frac{1}{2} \beta_c \hbar\omega_D - \int_0^\infty \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx \right], \end{aligned} \quad (6.90)$$

où la seconde ligne résulte d'une intégration par partie dans la limite $\beta_c \hbar\omega_D \gg 1$. L'intégrale définie prend la valeur $-\ln(4\gamma/\pi)$ où $\ln\gamma = C \simeq .577$ est la constante d'Euler, ce qui conduit à :

$$k_B T_c = 1.14 \hbar\omega_D e^{-2/(D(\epsilon_F)|U|)} \quad (6.91)$$

Ainsi, dans la théorie BCS, $T_c \sim M^{-\frac{1}{2}}$, ce qui est en accord quantitatif avec l'effet isotopique observé pour le mercure²¹. Une conséquence très importante de la théorie BCS résulte du rapport suivant

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.53 \quad (6.92)$$

20. On note cependant un facteur deux de différence dans l'argument de l'exponentielle. Cette différence découle des excitations de type trou qui sont absentes dans le problème de Cooper.

21. Il existe des écarts significatifs pour d'autres supraconducteurs, mais ceux-ci peuvent être expliqués par la théorie d'Eliashberg et sont liés à la contribution écrantée de l'interaction coulombienne et ne remettent pas en cause le mécanisme de la supraconductivité.

S	$2\Delta_0/k_B T_c$
Al	$3.37 \pm .1$
Cd	$3.2 \pm .1$
Hg	4.6
In	$3.63 \pm .1$
Nb	$3.84 \pm .06$
Pb	$4.29 \pm .04$
Sn	$3.46 \pm .1$
Ta	$3.6 \pm .1$

TABLE 6.2

Rapport entre le gap à $T \rightarrow 0$ et la température critique pour différents supraconducteurs conventionnels

qui est un nombre universel. Ce nombre est souvent comparé à l'expérience pour ainsi quantifier les déviations par rapport à la théorie BCS. Bon nombre de supraconducteurs suivent cette loi des états correspondants alors que d'autres comme le plomb, le niobium et le mercure s'en éloignent distinctement. Il a été démontré en fait que cet écart ne remet pas en cause la nature du mécanisme de la supraconductivité dans ces éléments, mais plutôt l'approximation (6.47) qui consistait à négliger les effets de retard dans l'élément de matrice, la structure de l'interaction coulombienne écrantée, ainsi que la faiblesse du couplage électron-phonon. La version moins approximative de la théorie dite de couplage fort, qui est bien connue²², permet en effet de prédire de manière quantitative de tels écarts.

À partir de (6.86), il est possible de déduire l'expression du gap dans la limite des basses températures. En utilisant l'identité $\tanh(\frac{1}{2}\beta E_p) = 1 - 2n(E_p)$ et un développement en série lorsque $\beta E_p \gg 1$, l'équation du gap peut s'écrire :

$$\frac{2}{|U|D(\epsilon_F)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}} - 2 \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\beta\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}} d\bar{\epsilon}, \quad (6.93)$$

où dans la seconde intégrale, nous avons mis la borne supérieure d'intégration à l'infini. En utilisant les résultats (6.87) et (6.89) ainsi qu'un changement de variable pour le dernier terme du membre de droite, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta}{\Delta_0} &= -2 \int_1^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{e^{-z_n t}}{\sqrt{t^2 - 1}} dt \\ &= -2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} K_0(z_n), \end{aligned} \quad (6.94)$$

22. Théorie d'Eliashberg (1960).

où $K_0(z_n)$ est la fonction de Bessel modifiée et $z_n = n\Delta/k_B T$. À très basse température $z_n \gg 1$, et les propriétés asymptotiques de la fonction de Bessel montrent que celle-ci converge très rapidement en fonction de z_n et de n . En ne gardant que le terme $n = 1$ de la série, nous pouvons alors établir

$$\Delta = \Delta_0 - \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0} \left(1 - \frac{k_B T}{8\Delta_0}\right) e^{-\beta\Delta_0}, \quad (6.95)$$

ce qui indique une approche exponentiellement rapide du gap vers sa valeur à température nulle.

Près de T_c maintenant, un développement de l'expression (6.86) pour de faibles valeurs de Δ conduit à l'expression

$$\Delta(T) = C k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.96)$$

où $C = (8\pi^2/7\zeta(3))^{\frac{1}{2}}$, où $\zeta(3) \simeq 2.1$. Ce résultat est typique d'une théorie de champ moyen pour une transition du second ordre. La chaleur spécifique par unité de volume peut s'obtenir à partir de l'expression de l'entropie contenue dans le grand potentiel :

$$\begin{aligned} C &= T \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= \sum_p^* \frac{\partial n(E_p)}{\partial T} E_p \end{aligned} \quad (6.97)$$

Après le passage de la somme à l'intégrale, celle-ci peut être évaluée dans deux limites de température. À basse température où $\Delta/T \gg 1$, un calcul long mais direct qui utilise l'expression asymptotique (6.95) pour le gap, permet d'obtenir

$$C = 2D(\epsilon_F) \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0^5}{T^3}} e^{-\beta\Delta_0}. \quad (6.98)$$

Ainsi, la présence d'un gap produit une activation thermique de la chaleur spécifique à basse température. Les porteurs individuels voient leur contribution disparaître sous T_c et ce, en accord avec l'expérience (voir figure 6.2)

À T_c où $\Delta \rightarrow 0$, la chaleur spécifique prend la forme :

$$\begin{aligned} C &= 2 \frac{d}{dT} \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{2} D(\epsilon_F) \beta \Delta \frac{d\Delta}{dT} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\cosh^2 \frac{1}{2} \beta \epsilon} d\bar{\epsilon} \\ &= C_N(T) + \Delta C \end{aligned} \quad (6.99)$$

On reconnaît dans la premier terme la contribution de l'état normal. Le second terme correspond à un saut à T_c ; à l'aide de l'expression pour le gap près de T_c , l'amplitude du saut à T_c est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta C &= -2D(\epsilon_F) \Delta \frac{d\Delta}{dT} \\ &= \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} D(\epsilon_F) k_B^2 T_c. \end{aligned} \quad (6.100)$$

Lorsque cette valeur est normalisée à celle de l'état normal, nous pouvons introduire un second nombre universel de la théorie BCS :

$$\frac{\Delta C}{C_N(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} \simeq 1.43 \quad . \quad (6.101)$$

Les écarts observés à cette loi des états correspondants est aussi attribuables à des effets de retard et de couplage fort, lesquels sont traités de façon quantitative par la théorie d'Eliashberg de la supraconductivité.

D Sur la possibilité de modes de Goldstone pour un supraconducteur

Le paramètre d'ordre supraconducteur étant complexe, on pourrait supposer l'existence de modes de Goldstone, à l'instar de ce qui prévaut pour l'état superfluide. Il s'avère qu'il n'en est rien et que tous les modes sont massifs. La génération de masse résulte du mécanisme de Anderson-Higgs. Le mécanisme fut pour la première fois proposé par P. W. Anderson (1958) dans le cadre de la supraconductivité. P. Higgs (1964) s'en inspira pour prédire le caractère massif du boson de Higgs dans le cadre du modèle standard en physique des particules élémentaires. On se propose dans ce qui suit de donner une description de ce mécanisme pour la supraconductivité.

6.D.1 Mécanisme de Anderson-Higgs

On désire faire un traitement à la Ginzburg-Landau pour un paramètre d'ordre de la forme $|\psi| e^{i\phi}$ ²³. On écrit d'abord la fonction de partition Z du paramètre d'ordre complexe ψ considéré alors comme un champ :

$$Z = \int \mathcal{D}[\psi^*] \mathcal{D}[\psi] e^{-S[\psi^*, \psi]}, \quad (6.102)$$

où $S[\psi^*, \psi]$ est la fonctionnelle associée à l'action du paramètre d'ordre :

$$S[\psi^*, \psi] = \int d\bar{x} \mathcal{L}[\psi^*, \psi] \quad \text{où} \quad d\bar{x} = (dt, dx, dy, dz). \quad (6.103)$$

En notation covariante, $x^\mu = (x_0, x_1, x_2, x_3) = (t, x, y, z)$. De plus, $x_\nu = g_{\nu\mu} x^\mu$, où $g_{00} = 1 = -g_{11} = -g_{22} = -g_{33}$ sont les éléments du tenseur métrique.

23. La transcription \LaTeX de cette section des notes de cours a été effectuée par Olivier Simard.

Équations du mouvement en l'absence de champ électromagnétique

La densité lagrangienne $\mathcal{L}[\psi^*, \psi]$ s'écrit :

$$\mathcal{L}[\psi^*, \psi] = \partial^\mu \psi^* \partial_\mu \psi - \alpha \psi^* \psi - \frac{\beta}{2} (\psi^* \psi)^2, \quad (6.104)$$

où $\alpha = T - T_c$ et $\beta > 0$, de telle sorte que lorsque $T < T_c$, on obtienne une densité lagrangienne admettant deux minimum distincts de la forme d'un chapeau mexicain (voir par exemple figure 5.7), en accord avec une brisure de symétrie U(1) où la phase du paramètre d'ordre est verrouillée. Même s'il s'agit d'une brisure de symétrie continue, aucun mode de Goldstone n'est généré : ce sont plutôt des bosons gappés, et donc massifs, qui sont générés. Ces derniers sont les bogoliubons. On porte un intérêt particulier aux fluctuations d'amplitude et de phase du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre $|\psi_0|$ se situant à

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial |\psi|} \left(-\alpha \psi^* \psi - \frac{\beta}{2} (\psi^* \psi)^2 \right) = 0 \\ &\Rightarrow 2\alpha |\psi| = -\frac{4\beta}{2} |\psi|^3 \\ &\Rightarrow -\frac{\alpha}{\beta} = |\psi_0|^2 \Rightarrow |\psi_0| = \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}. \end{aligned} \quad (6.105)$$

Ainsi, pour traiter les fluctuations d'amplitude $|\psi|$ et de phase ϕ , on insère une dépendance sur l'espace-temps dans l'expression du paramètre d'ordre :

$$\psi(x_\mu) \rightarrow e^{i\xi(x_\mu)} (\psi_0 + \eta(x_\mu)). \quad (6.106)$$

En effet, si l'on s'intéresse aux fluctuations du paramètre d'ordre :

$$\begin{aligned} \psi &= |\psi| e^{i\phi} \rightarrow (|\psi_0| + |\delta\psi|) e^{i(\xi + \phi)} \\ &= \left(\underbrace{|\psi_0| e^{i\phi}}_{\equiv \psi_0} + \underbrace{|\delta\psi| e^{i\phi}}_{\equiv \eta} \right) e^{i\xi}. \end{aligned} \quad (6.107)$$

On a explicité la dépendance des fonctions $\eta \rightarrow \eta(x_\mu)$ ainsi que $\xi \rightarrow \xi(x_\mu)$ sur l'espace-temps à l'équation Eq.(6.106). Au premier ordre des fluctuations et en portant Eq.(6.106) dans le premier terme de l'équation Eq.(6.104), on trouve :

$$\begin{aligned} \partial^\mu \psi^* \partial_\mu \psi &= \partial^\mu \left[e^{-i\xi(x_\mu)} (\psi_0 + \eta(x_\mu)) \right] \partial_\mu \left[e^{i\xi(x^\mu)} (\psi_0 + \eta(x^\mu)) \right] \\ &= [(-i)e^{-i\xi(x_\mu)} \partial^\mu \xi(x_\mu) (\psi_0 + \eta(x_\mu)) + e^{-i\xi(x_\mu)} \partial^\mu \eta(x_\mu)] [(i)e^{i\xi(x^\mu)} \partial_\mu \xi(x^\mu) (\psi_0 + \eta(x^\mu)) + e^{i\xi(x^\mu)} \partial_\mu \eta(x^\mu)] \\ &\stackrel{\sigma(2)}{\simeq} \underbrace{\partial^\mu \xi(x_\mu) \partial_\mu \xi(x^\mu) (\psi_0 + \eta(x_\mu))^2}_{\simeq \psi_0^2} + \partial^\mu \eta(x_\mu) \partial_\mu \eta(x^\mu) - \cancel{i \partial^\mu \xi(x_\mu) \partial_\mu \eta(x^\mu) (\psi_0 + \eta(x_\mu))} \\ &\quad + \cancel{i \partial_\mu \xi(x^\mu) \partial^\mu \eta(x_\mu) (\psi_0 + \eta(x^\mu))}. \end{aligned} \quad (6.108)$$

On s'est restreint au développement au second ordre du premier terme de Eq.(6.104). Maintenant, on s'attaque au deuxième terme de Eq.(6.104) :

$$-\alpha \psi^* \psi = -\alpha (\psi_0 + \eta(x^\mu)) (\psi_0 + \eta(x_\mu))$$

$$= -\alpha\psi_0^2 - \cancel{\alpha\psi_0\eta(x_\mu)} - \cancel{\alpha\psi_0\eta(x^\mu)} - \alpha\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) = -\alpha\psi_0^2 - \alpha\eta(x_\mu)\eta(x^\mu). \quad (6.109)$$

Finalement, en ce qui a trait au dernier terme de Eq.(6.104), nous aurons à l'ordre quadratique :

$$\begin{aligned} -\frac{\beta}{2}(\psi^*\psi)^2 &= -\frac{\beta}{2}[\psi_0^2 + \psi_0\eta(x_\mu) + \psi_0\eta(x^\mu) + \eta(x_\mu)\eta(x^\mu)]^2 \\ &= -\frac{\beta}{2}\left[\psi_0^4 + 2\psi_0^3\eta(x_\mu) + 2\psi_0^3\eta(x^\mu) + 2\psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + 2\psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) \right. \\ &\quad + \psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + \psi_0^2\eta(x^\mu)\eta(x_\mu) + 2\psi_0\eta(x_\mu)\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) \\ &\quad \left. + 2\psi_0\eta(x^\mu)\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + (\eta(x^\mu)\eta(x_\mu))^2\right] \\ &\stackrel{o(2)}{\simeq} -\frac{\beta}{2}\left[\psi_0^4 + 2\psi_0^3\eta(x_\mu) + 2\psi_0^3\eta(x^\mu) + 2\psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + 2\psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) \right. \\ &\quad \left. + \psi_0^2\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + \psi_0^2\eta(x^\mu)\eta(x_\mu)\right] \\ &= -\frac{\beta}{2}\frac{\alpha^2}{\beta^2} + \cancel{\eta(x_\mu)\alpha\psi_0} + \cancel{\eta(x^\mu)\alpha\psi_0} + 2\alpha\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + \\ &\quad \frac{\alpha}{2}\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) + \frac{\alpha}{2}\eta(x^\mu)\eta(x_\mu). \end{aligned} \quad (6.110)$$

On a utilisé en Eq.(6.110) le fait que le paramètre d'ordre d'équilibre est donné par $\psi_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$. Ainsi, si l'on combine les deuxième et troisième termes, on trouve :

$$\begin{aligned} -\alpha\psi^*\psi - \frac{\beta}{2}(\psi^*\psi)^2 &= -\alpha\psi_0^2 - \frac{\alpha^2}{2\beta} + 2\alpha\eta(x_\mu)\eta(x^\mu) \\ &= \frac{\alpha^2}{2\beta} + 2\alpha\eta(x_\mu)\eta(x^\mu). \end{aligned} \quad (6.111)$$

On est maintenant en mesure de combiner tous les termes du développement de la densité lagrangienne pour écrire l'action S (on laisse tomber les indices contractés pour concision) :

$$S = S_0 + \underbrace{\int d\bar{x} [\psi_0^2\partial^\mu\xi\partial_\mu\xi + \partial^\mu\eta\partial_\mu\eta + 2\alpha\eta^2]}_{S'} \quad (6.112)$$

où $S_0 = \frac{\alpha^2}{2\beta}$ est l'action à l'équilibre. On minimise maintenant l'action S en prenant la dérivée fonctionnelle et l'égalisant à 0 afin de trouver les équations du mouvement :

$$\delta S' = \int d\bar{x} \left[\psi_0^2(\partial^\mu\delta\xi\partial_\mu\xi) + \psi_0^2(\partial^\mu\xi\partial_\mu\delta\xi) + \partial^\mu\delta\eta\partial_\mu\eta + \partial^\mu\eta\partial_\mu\delta\eta + 4\alpha\eta\delta\eta \right] = 0. \quad (6.113)$$

Par la suite, on procède par intégration par parties pour constater que :

$$\begin{aligned} \partial^\mu(\delta\xi\partial_\mu\xi) &= \partial^\mu\delta\xi\partial_\mu\xi + \delta\xi(\partial_\mu\partial^\mu\xi) \Rightarrow \partial^\mu(\delta\xi\partial_\mu\xi) = -\delta\xi(\partial_\mu\partial^\mu\xi) \\ \partial_\mu(\delta\xi\partial^\mu\xi) &= \partial_\mu\delta\xi\partial^\mu\xi + \delta\xi(\partial_\mu\partial^\mu\xi) \Rightarrow \partial_\mu(\delta\xi\partial^\mu\xi) = -\delta\xi(\partial_\mu\partial^\mu\xi), \end{aligned} \quad (6.114)$$

où l'on a utilisé le fait que selon le théorème de Gauss, une intégrale sur une hypersurface d'espace-temps est nulle à l'infini, puisque la variation du lagrangien est supposée nulle sur la frontière du domaine d'intégration. Par conséquent, l'équation Eq.(6.113) devient :

$$\delta S' = \int d\bar{x} [-2\psi_0^2(\partial^\mu\partial_\mu\xi)]\delta\xi + \int d\bar{x} [-2\partial^\mu\partial_\mu\eta + 4\alpha\eta]\delta\eta = 0. \quad (6.115)$$

Étant données des variations $\delta\eta$ et $\delta\xi$ arbitraires, on en déduit les équations du mouvement :

$$\begin{aligned} \partial^\mu \partial_\mu \xi &= 0 \\ \partial^\mu \partial_\mu \eta - 2\alpha\eta &= 0. \end{aligned} \quad (6.116)$$

Il est sous-entendu depuis le début des calculs que $\eta \rightarrow \eta(\mathbf{r}, t)$ et $\xi \rightarrow \xi(\mathbf{r}, t)$. On peut alors définir les transformées de Fourier suivantes :

$$\begin{aligned} \eta(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{-ip^\mu x_\mu} \eta(p) dp \\ \xi(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{-ip^\mu x_\mu} \xi(p) dp. \end{aligned} \quad (6.117)$$

On ne s'intéresse qu'à une seule composante de Fourier, de telle sorte que Eq.(6.116) devient :

$$\begin{aligned} \partial^\mu \partial_\mu e^{-ip^\mu x_\mu} \xi(p) &= (-i)^2 p^\mu p_\mu = 0 \Rightarrow -E^2 + \mathbf{p}^2 = 0 \\ \partial^\mu \partial_\mu \eta - 2\alpha\eta &= \partial^\mu \partial_\mu e^{-ip^\mu x_\mu} \eta(p) - 2\alpha e^{-ip^\mu x_\mu} \eta(p) = 0 \Rightarrow -E^2 + \mathbf{p}^2 - 2\alpha = 0. \end{aligned} \quad (6.118)$$

Ainsi, aux fluctuations de phase ξ sont associés des modes de Goldstone sans gap et aux fluctuations d'amplitude η sont associés des modes de Goldstone massif, puisque $E^2 = \mathbf{p}^2 - 2\alpha$, où $m^2 = -2\alpha > 0$ sous T_c ²⁴.

Équations du mouvement en présence de champ électromagnétique

La densité lagrangienne Eq.(6.104) en présence d'un champ électromagnétique s'écrit

$$\mathcal{L}[\psi^*, \psi] = [(\partial^\mu + ieA^\mu)\psi]^* [(\partial_\mu + ieA_\mu)\psi] - \alpha\psi^*\psi - \frac{\beta}{2}(\psi^*\psi)^2 - \frac{1}{16\pi}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu}, \quad (6.119)$$

où on a toujours, $\alpha = T - T_c$ et $\beta > 0$. Le tenseur de Faraday a comme propriété d'être antisymétrique $F_{\mu\nu} = -F_{\nu\mu}$, puisque ce dernier est défini comme $F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$ avec $A^\mu = (\Phi, \mathbf{A}) = (A_0, A_1, A_2, A_3)$. Naturellement, $A_\mu = g_{\mu\nu}A^\nu$. On peut vérifier que la densité lagrangienne Eq.(6.119) est invariante de jauge locale U(1) en faisant les transformations prescrites $\psi \rightarrow e^{-i\phi(x)}\psi$ et $A^\mu \rightarrow A^\mu + \frac{1}{e}\partial^\mu\phi(x)$:

$$\begin{aligned} (\partial^\mu + ieA^\mu)e^{-i\phi}\psi &\rightarrow \left(\partial^\mu + ie\left(A^\mu + \frac{1}{e}\partial^\mu\phi\right)\right)e^{-i\phi}\psi \\ &= -ie^{-i\phi}\psi\partial^\mu\phi + iee^{-i\phi}A^\mu\psi + iee^{-i\phi}\psi\partial^\mu\phi + e^{-i\phi}\partial^\mu\psi. \end{aligned} \quad (6.120)$$

Ainsi, d'après Eq.(6.120) et des transformations de jauge, la densité lagrangienne Eq.(6.119) est manifestement invariante de jauge U(1). Dans un premier temps, on regarde dans la phase symétrique ($T > T_c$) les variations de l'action par rapport à ψ^* (on omet le terme du lagrangien associé au champ de jauge n'intervenant pas) :

$$\delta S = \int d\bar{x} \left\{ \underbrace{(\partial^\mu - ieA^\mu)}_{\mathcal{D}^{\mu*}} \delta\psi^* \underbrace{(\partial_\mu + ieA_\mu)}_{\mathcal{D}_\mu} \psi - \alpha\psi\delta\psi^* - 2\frac{\beta}{2}\psi^*\psi\delta\psi^* \right\}. \quad (6.121)$$

24. On rappelle l'énergie relativiste qui est donnée par $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ où m^2c^4 est le carré de l'énergie de masse dont le rôle est ici joué par -2α .

Chapitre 6. Supraconductivité

On a défini la dérivée covariante $\mathcal{D}_\mu \equiv (\partial_\mu + ieA_\mu)$. Il est possible d'invoquer le théorème de Gauss afin d'extraire en facteur la variation arbitraire $\delta\psi^*$ du premier terme de Eq.(6.121) :

$$\begin{aligned} \int d\bar{x} \overrightarrow{\mathcal{D}^{\mu*}} (\delta\psi^* \mathcal{D}_\mu \psi) &= \int d\bar{x} \mathcal{D}^{\mu*} \delta\psi^* \mathcal{D}_\mu \psi + \int d\bar{x} \delta\psi^* (\mathcal{D}^{\mu*} \mathcal{D}_\mu \psi) \\ &\Rightarrow \mathcal{D}^{\mu*} \delta\psi^* \mathcal{D}_\mu \psi = -\delta\psi^* (\mathcal{D}^{\mu*} \mathcal{D}_\mu \psi). \end{aligned} \quad (6.122)$$

On tire de Eq.(6.122) que

$$\delta S = \int d\bar{x} \underbrace{\{-\mathcal{D}^{\mu*} \mathcal{D}_\mu \psi - \alpha\psi - \beta\psi^* \psi\}}_{=0} \delta\psi^*. \quad (6.123)$$

On peut alors déterminer les équations du mouvement pour ψ^* ainsi que pour ψ :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{\mu*} \mathcal{D}_\mu \psi + \alpha\psi + \beta\psi^* \psi &= 0 \\ \mathcal{D}^\mu \mathcal{D}_\mu^* \psi^* + \alpha\psi^* + \beta\psi\psi^* &= 0. \end{aligned} \quad (6.124)$$

On regarde dans un deuxième temps la variation de l'action par rapport au quadri-potentiel vecteur A (on omet les termes du lagrangien ne comptant aucune dépendance en A) :

$$\begin{aligned} \delta S &= \int d\bar{x} \{(-ie\delta A^\mu) \psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi + (\partial^\mu - ieA^\mu) \psi^* (ie\delta A_\mu) \psi - \\ &\quad \frac{1}{16\pi} \delta F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} \delta F^{\mu\nu}\} \\ &= \int d\bar{x} \{(-ie\delta A^\mu) \psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi + (\partial^\mu - ieA^\mu) \psi^* (ie\delta A_\mu) \psi - \\ &\quad \frac{1}{16\pi} [(\partial_\mu \delta A_\nu - \partial_\nu \delta A_\mu) F^{\mu\nu} + F_{\mu\nu} (\partial^\mu \delta A^\nu - \partial^\nu \delta A^\mu)]\} \\ &= \int d\bar{x} \{(-ie\delta A^\mu) \psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi + (\partial^\mu - ieA^\mu) \psi^* (ie\delta A_\mu) \psi - \\ &\quad \frac{1}{16\pi} [-\delta A_\nu \partial_\mu F^{\mu\nu} + \delta A_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu} - \partial^\mu F_{\mu\nu} \delta A^\nu + \partial^\nu F_{\mu\nu} \delta A^\mu]\}. \end{aligned} \quad (6.125)$$

On a intégré par parties afin de passer de la deuxième ligne à la troisième et on a utilisé le théorème de Gauss. On remanie les indices muets de manière à obtenir les équations du mouvement :

$$\begin{aligned} &\int d\bar{x} \left(-ie\psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi \delta A_\mu + ie\psi (\partial_\mu - ieA_\mu) \psi^* \delta A_\mu - \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{16\pi} \left[\underbrace{-\delta A_\nu \partial_\mu F^{\mu\nu}}_{=\delta A_\nu \partial_\mu F^{\nu\mu} = \delta A_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu}} + \delta A_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu} - \underbrace{\partial^\mu F_{\mu\nu} \delta A^\nu}_{=\delta A^\nu \partial^\mu F_{\nu\mu} = \delta A^\nu \partial^\mu g_{\nu\alpha} g_{\mu\beta} F^{\alpha\beta} = \delta A_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu}} + \underbrace{\partial^\nu F_{\mu\nu} \delta A^\mu}_{\delta A^\mu \delta^\mu g_{\mu\alpha} g_{\nu\beta} F^{\alpha\beta} = \delta A_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu}} \right] \right) \\ &= \int d\bar{x} \left(-ie\psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi + ie\psi (\partial_\mu - ieA_\mu) \psi^* + \frac{1}{4\pi} [\partial_\nu F^{\nu\mu}] \right) \delta A_\mu. \end{aligned} \quad (6.126)$$

Les équations du mouvement pour le champ électromagnétique se résume alors à

$$-ie\psi^* (\partial_\mu + ieA_\mu) \psi + ie\psi (\partial_\mu - ieA_\mu) \psi^* + \frac{1}{4\pi} [\partial_\nu F^{\nu\mu}] = 0. \quad (6.127)$$

D. Sur la possibilité de modes de Goldstone pour un supraconducteur

Maintenant, on considère les équations Eq.(6.124) et Eq.(6.127) pour des petites fluctuations autour de $\psi^{(*)}$ lorsqu'on se trouve à $T > T_c$; on linéarise ces dernières en $\psi^{(*)}$ et en A :

$$\partial^\mu \partial_\mu \psi^{(*)} + \alpha \psi^{(*)} = 0 \quad \partial_\nu F^{\nu\mu} = 0. \quad (6.128)$$

On constate que l'équation linéarisée issue de Eq.(6.124) présente deux modes massifs alors que celle issue de Eq.(6.127) donne simplement les équations de Maxwell dans le vide. On se positionne désormais sous la température critique T_c , soit dans la phase à symétrie brisée. Afin de parvenir aux équations décrivant les modes de Goldstone issus de la brisure de symétrie continue, on effectue les mêmes transformations de jauge locale qu'en Eq.(6.106) pour $\psi^{(*)}$ autour de la position d'équilibre, avec $A^\mu \rightarrow A^\mu + \frac{1}{e} \partial^\mu \xi \equiv \tilde{A}^\mu$, dans Eq.(6.119) :

$$\begin{aligned} \psi &\rightarrow e^{-i\xi} [e^{i\xi} (\psi_0 + \eta)] \\ \psi^* &\rightarrow e^{i\xi} [e^{-i\xi} (\psi_0 + \eta)]. \end{aligned} \quad (6.129)$$

Ainsi, la densité lagrangienne en Eq.(6.119) devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\psi^*, \psi] &\rightarrow [(\partial^\mu + ie\tilde{A}^\mu)\psi e^{-i\xi}]^* [(\partial_\mu + ie\tilde{A}_\mu)\psi e^{-i\xi}] - \alpha \psi^* \psi - \frac{\beta}{2} (\psi^* \psi)^2 - \frac{1}{16\pi} \underbrace{\tilde{F}_{\mu\nu} \tilde{F}^{\mu\nu}}_{=F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}} \\ &= [(\partial^\mu + ie\tilde{A}^\mu)(\psi_0 + \eta)]^* [(\partial_\mu + ie\tilde{A}_\mu)(\psi_0 + \eta)] - \alpha (\psi_0 + \eta)^2 - \\ &\quad \frac{\beta}{2} (\psi_0 + \eta)^4 - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \\ &= \partial^\mu \eta \partial_\mu \eta + e^2 \tilde{A}^\mu \tilde{A}_\mu (\psi_0 + \eta)^2 - \underline{ie\tilde{A}^\mu (\psi_0 + \eta) \partial_\mu \eta} + \underline{ie\tilde{A}_\mu (\psi_0 + \eta) \partial^\mu \eta} - \alpha (\psi_0 + \eta)^2 - \\ &\quad \frac{\beta}{2} (\psi_0 + \eta)^4 - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (6.130)$$

On développe Eq.(6.130) à l'ordre quartique en η et A_μ et on substitue $\psi_0^2 \rightarrow \frac{-\alpha}{\beta}$:

$$\begin{aligned} S &\simeq \int d\bar{x} \left[\partial^\mu \eta \partial_\mu \eta + e^2 \psi_0^2 \tilde{A}^\mu \tilde{A}_\mu + \frac{\alpha^2}{2\beta} + 2\alpha\eta^2 - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \right] \\ &\Rightarrow \delta S = \delta \int d\bar{x} \left[\partial^\mu \eta \partial_\mu \eta + e^2 \psi_0^2 \tilde{A}^\mu \tilde{A}_\mu + 2\alpha\eta^2 - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \right]. \end{aligned} \quad (6.131)$$

On minimise en un premier temps à l'action S par rapport aux variations d'amplitude η , de telle sorte que

$$\delta S = 0 = \delta S = \int d\bar{x} [-2\partial^\mu \partial_\mu \eta + 4\alpha\eta] \delta\eta \Rightarrow \partial^\mu \partial_\mu \eta - 2\alpha\eta = 0. \quad (6.132)$$

Les modes associés aux fluctuations d'amplitude sont massifs. Dans un deuxième temps, on évalue l'action par rapport aux variations du quadri-potentiel vecteur A :

$$\begin{aligned} \delta S = 0 = \delta S &= \delta \int d\bar{x} \left[e^2 \psi_0^2 \tilde{A}^\mu \tilde{A}_\mu - \frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \right] = \int d\bar{x} \left[2e^2 \psi_0^2 \delta \tilde{A}^\mu \tilde{A}_\mu + \frac{1}{4\pi} \delta \tilde{A}_\mu \partial_\nu F^{\nu\mu} \right] \\ &\Rightarrow \frac{1}{4\pi} \partial_\nu F^{\nu\mu} + 2e^2 \psi_0^2 \tilde{A}^\mu = \frac{1}{4\pi} \partial_\nu F^{\nu\mu} - 2e^2 \frac{\alpha}{\beta} = 0. \end{aligned} \quad (6.133)$$

Chapitre 6. Supraconductivité

On dérive l'expression Eq.(6.133) par rapport à ∂_μ . Dans ce cas :

$$\begin{aligned}\partial_\mu \partial_\nu F^{\nu\mu} &= \partial_\mu \partial_\nu [\partial^\nu A^\mu - \partial^\mu A^\nu] = \partial_\mu \partial_\nu \partial^\nu A^\mu - \partial_\nu \partial_\mu \partial^\mu A^\nu \\ &= \partial_\nu \partial^\nu \partial_\mu A^\mu - \partial_\mu \partial^\mu \partial_\nu A^\nu = 0.\end{aligned}\tag{6.134}$$

On constate alors que l'on retrouve la jauge de Lorentz, selon laquelle

$$\underbrace{\frac{1}{4\pi} \partial_\mu \partial_\nu F^{\nu\mu}}_{=0} - 2e^2 \frac{\alpha}{\beta} \partial_\mu \tilde{A}^\mu \Rightarrow \partial_\mu \tilde{A}^\mu = 0.\tag{6.135}$$

On utilise alors les attributs que confère la jauge de Lorentz pour développer Eq.(6.133) :

$$\begin{aligned}\frac{1}{4\pi} \partial_\nu [\partial^\nu \tilde{A}^\mu - \partial^\mu \tilde{A}^\nu] - 2e^2 \frac{\alpha}{\beta} \tilde{A}^\mu &= 0 \\ \Rightarrow \left[\partial_\nu \partial^\nu - 8\pi e^2 \frac{\alpha}{\beta} \right] \tilde{A}^\mu &= 0.\end{aligned}\tag{6.136}$$

Eq.(6.136) montre que le champ électromagnétique acquiert une masse $m^2 = -8\pi e^2 \frac{\alpha}{\beta}$. On constate de plus qu'il n'y a plus de modes de Goldstone associés aux fluctuations de phase du paramètre d'ordre, puisque ces modes sont *absorbés* par la symétrie locale U(1) du champ électromagnétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Du microscopique au macroscopique, Tomes I & II*, R. Balian, Éditions Ellipses, 1982.
- [2] *Magnetism in condensed matter*, S. Blundell, Oxford University Press (2001).
- [3] *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, H. E. Stanley, Oxford University Press, New York, 1971.
- [4] *Modern Theory of Critical Phenomena*, S. K. Ma, Frontiers in Physics, Benjamin, 1976.
- [5] *The theory of critical phenomena : an introduction to renormalization group*, J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman, Oxford University Press (1992).
- [6] *Classical Electrodynamics, Second edition*, J. D. Jackson, Wiley (1975).
- [7] *Quantum Theory of Magnetism*, R. M. White, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 32, 1982.
- [8] *Solid State Physics*, Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Holt, Rinehart and Winston, (1976).
- [9] *Quantum liquids*, A. J. Leggett, Cambridge University Press (2006).
- [10] *Notes de cours sur les liquides quantiques*, Philippe Nozières, Collège de France (1983).
- [11] *The theory of quantum liquids, Volume II : Superfluid Bose liquids*, P. Nozières and D. Pines, Addison-Wesley (1990).
- [12] *Physique théorique - Vol.9 : Physique statistique*, E. Lifschitz et L. Pitayevski, Éditions Mir (1990).
- [13] *Superconductivity, superfluidity and condensates*, James F. Annett, Oxford University Press (2004).
- [14] *Quantum many-particles systems*, J. W. Negele and H. Orland, Frontiers in Physics, Frontiers in Physics, Addison-Wesley (1988).
- [15] *Superconductivity of Metals and Alloys*, P. G. de Gennes, Frontiers in Physics, Benjamin (1966).
- [16] *Introduction to Superconductivity, Second Edition*, M. Tinkham, McGraw-Hill (1996).
- [17] *Superfluidity and Superconductivity, Second Edition*, D. R. Tilley and J. Tilley, Adam Hilger Ltd (1986).
- [18] *Magnétisme et supraconductivité*, L. Lévy, Ed. CNRS, (1997).
- [19] *50 years of BCS*, Edited by L. N. Cooper and D. Feldman, World Scientific (2008).
- [20] *Problème à N-corps et champs quantiques*, Philippe A. Martin et François Rothen, Presses polytechniques universitaires romandes (1990).
- [21] *Principles of quantum mechanics*, R. Shankar, Plenum (1994).
- [22] *Mécanique Quantique (Tomes I,II)*, Cohen-Tannoudji, Diu et Laloe, Ed. Hermann (1973).
- [23] *Bose, Spin and Fermi Systems, Problems and Solutions*, Wili-Hans Steeb and Yorick Hardy, World Scientific (2015).