

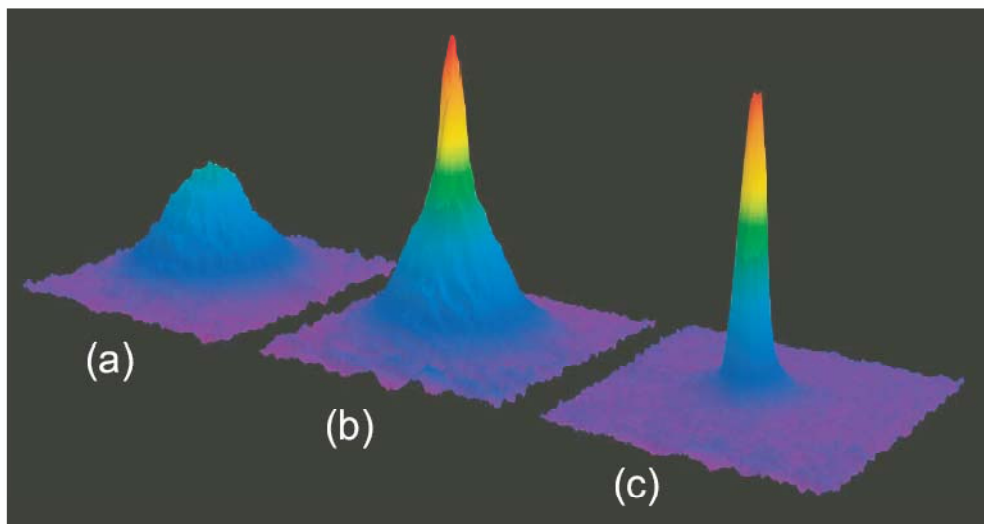
Symétries brisées et états cohérents

PHY 740, 3 crédits

(3 – 0 – 8)



Notes de cours



André-Marie Tremblay, hiver 2010

Organisation du cours

Chapitre 1 : Introduction

Chapitre 2 : Origine du magnétisme atomique

- 2.1 Généralités
- 2.2 Magnétisme classique
- 2.3 Magnétisme quantique 2.4 Magnétisme dans les atomes
- 2.4 Magnétisme dans les atomes (suite et fin)
- 2.5 Paramagnétisme et diamagnétisme
- 2.6 Structure fine, hyperfine et effets électrodynamique quantique
Règles de Hund, Couplage L-S, j-j, Structure fine
- 2.7 Champ cristallin, effet Jahn-Teller

Chapitre 3 : Théorie des groupes

- 3.1 Définitions
- 3.2 Exemples
- 3.3 Représentations
- 3.4 Groupes de Lie
- 3.5 $SU(2)$ et $SO(3)$

Chapitre 4 : Transitions de phase

- 4.1 Phases, états de la matière, symétries brisées
- 4.2 Transitions de phase
 - Thermodynamique
 - Physique statistique
 - Transitions de premier ordre
- 4.3 Théorie de champ moyen
 - Approche de Weiss
 - Approche variationnelle
 - Dépendance spatiale
- 4.4 Symétrie et ordre de la transition dans la théorie de Landau.
- 4.5 Effet des fluctuations: approximation gaussienne
 - Approximation du col
 - Transformation de Hubbard-Stratonovich
 - Théorie de champ moyen comme approximation du col
 - Fluctuations gaussiennes
- 4.6 Critère de Ginzburg
- 4.7 Lois d'échelle
- 4.8 Groupe de renormalisation

Chapitre 5 : Hamiltoniens effectifs et seconde quantification

- 5.1 Théorie des perturbations dénénergées
- 5.2 Oscillateur harmonique et opérateurs d'échelle
- 5.3 Seconde quantification
 - Bosons
 - Fermions
 - Changement de base
- 5.4 Opérateurs à un corps
- 5.5 Opérateurs à deux corps
- 5.6 Approximation de Hartree-Fock
- 5.7 Origine des hamiltoniens effectifs ferro- et antiferromagnétiques
 - États de Wannier et modèle de Hubbard
 - Modèles de Heisenberg ferromagnétique et antiferromagnétique.

Chapitre 6 : Transition de phase et modes collectifs quantiques

- 6.1 Transformation de Holstein-Primakov
- 6.2 Ondes de spin ferromagnétiques et antiferromagnétiques
- 6.3 Transformation de Bogoliubov

Chapitre 7 : États cohérents macroscopiques

- 7.1 Condensation de Bose Einstein
- 7.2 Pièges magnétiques et optiques
- 7.3 Équation de Gros-Pitaevskii

Chapitre 8 : Supraconductivité

- 8.1 Phénoménologie
 - Énergie de condensation
- 8.2 Approche Ginzburg-Landau
 - Sans champ externe
 - Ginzburg-Landau dans un champ magnétique
 - Rigidité superfluide, brisure de symétrie de jauge
 - Longueur de pénétration, effet Meissner-Ochsenfeld
 - Quantification du flux
 - Tourbillon de London
- 8.3 Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (1957)
 - Mécanisme d'attraction dans le modèle du jellium
 - Hamiltonien BCS réduit et état supraconducteur
 - Approche variationnelle
 - Cohérence de phase, fonction d'onde
 - Solution de l'équation du gap, supraconductivité singulet,
 - T_c , Gap à $T=0$, équation de Ginzburg Landau
 - Symétries s,p,d
- 8.4 Effet Josephson
 - Hamiltonien de Josephson
 - Base phase-nombre
 - Courant et effet Josephson

Magnétisme et sa première application

Chapitres 2 et 4



12^{ème} siècle, compréhension ~ 1600

Le fer magnétique était connu
des savants grecs 1000 ans AD

1



Applications

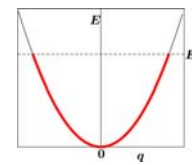
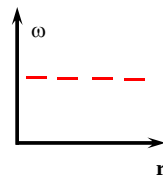
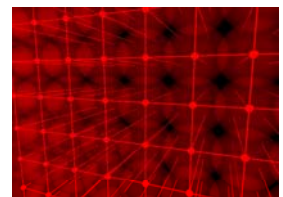
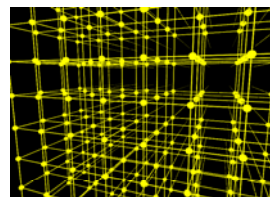


Isolant magnétique en théorie des solides
standard?

3



Physique du solide standard: métal, isolant

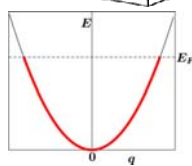
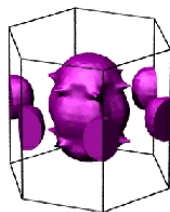
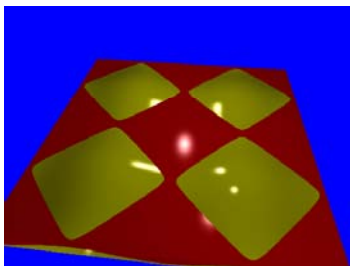


Remerciements, S. Julian

4



Remplir la mer de Fermi



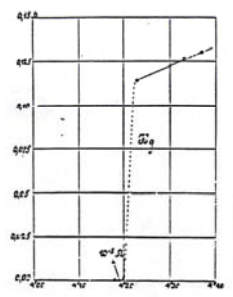
Remerciements, S. Julian

5



Une découverte, 1911

- Heike Kamerlingh Onnes (1853/1926)



6



Un métal parfait?

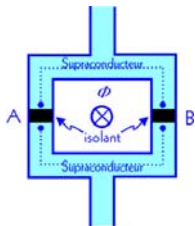
7

Métal parfait et supraconducteur?

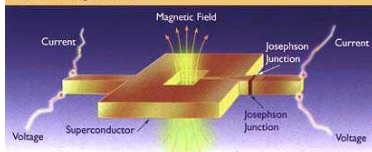
- Expérience numéro 1
 - Appliquer un champ magnétique à haute température
 - Refroidir sous T_c
- Expérience numéro 2
 - Refroidir sous T_c
 - Appliquer un champ magnétique
- Deux expériences, deux résultats pour un conducteur parfait
- Même résultat pour un supraconducteur !

9

Détection de champs magnétiques faibles



A SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) is the most sensitive type of detector known to science. Consisting of a superconducting loop with two Josephson junctions, SQUIDS are used to measure magnetic fields.

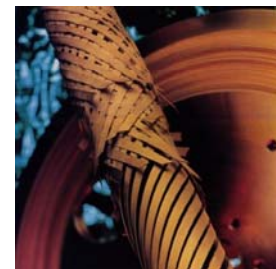
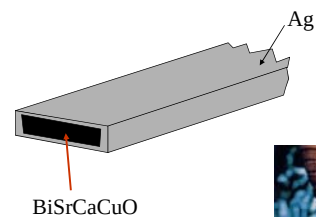


SQUID "Superconducting Quantum Interference Device"

Un champ magnétique modifie la phase des ondes de matière. En détectant les oscillations dans le courant, on peut détecter des champs magnétiques très faibles.

10

Lignes à transmission



11

MAGLEV



BENSON, P.314

12

Imagerie par Résonance Magnétique (MRI)



Recherche : 1) Plus hauts champs
2) Autre façon de détecter (SQUID)

13

Toujours d'actualité !

Vol 447 | 31 May 2007 | doi:10.1038/nature05872

nature

LETTERS

Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor

Nicolas Doiron-Leyraud¹, Cyril Proust², David LeBoeuf¹, Julien Levallois², Jean-Baptiste Bonnemaison¹, Ruixing Liang^{3,4}, D. A. Bonn^{3,4}, W. N. Hardy^{3,4} & Louis Taillefer^{1,4}

14



Toujours d'actualité

nature
physics

LETTERS

PUBLISHED ONLINE: 18 OCTOBER 2009 | DOI: 10.1038/NPHYS1426

A universal relationship between magnetic resonance and superconducting gap in

Vol 458 | 9 April 2009 | doi:10.1038/nature07931

nature

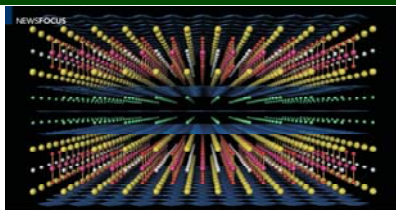
LETTERS

Enhancement of the Nernst effect by stripe order in a high- T_c superconductor

Olivier Cyr-Choinière^{1,2}, R. Daou^{1,2}, Francis Laliberté¹, David LeBoeuf¹, Nicolas Doiron-Leyraud¹, J. Chang¹, J.-Q. Yan¹, J.-G. Cheng¹, J.-S. Zhou¹, J. B. Goodenough¹, S. Pyon¹, T. Takayama¹, H. Takagi^{1,3}, Y. Tanaka^{1,3} & Louis Taillefer^{1,4}



Toujours d'actualité



After 2 decades of monumental effort, physicists still cannot explain high-temperature superconductivity. But they may have identified the particles they have yet to solve.

High T_c : The Mystery That Defies Solution

TWENTY YEARS AGO, A FIRESTORM OF discovery swept through the world of physics. German experimentalist J. Georg Bednorz and his colleagues had discovered a new material, the first to be a ceramic, and the first to be a superconductor. It was called the 'Bednorz-Bäcker' material, and it was a mystery. The material consisted of a copper oxide layer sandwiched between two layers of a different material. The mystery was that the material was a superconductor at a temperature of 30 K (−243 °C), which was much higher than the previous record of 23 K (−250 °C) for a ceramic superconductor. The mystery was that the material was a ceramic, and the first to be a superconductor at a temperature of 30 K (−243 °C).

100,000 papers on the material, several thousand more that have disappeared down the drain. The mystery was that the material was a ceramic, and the first to be a superconductor at a temperature of 30 K (−243 °C). The mystery was that the material was a ceramic, and the first to be a superconductor at a temperature of 30 K (−243 °C). The mystery was that the material was a ceramic, and the first to be a superconductor at a temperature of 30 K (−243 °C).



Une nouvelle famille de supraconducteurs!

SUPERCONDUCTIVITY

NATURE | Vol 453 | 19 June 2008

Prospecting for an iron age

Paul M. Grant

Different material options for high-temperature superconductivity — conduction of electricity with little or no resistance at 'practical' temperatures — have arrived. Iron compounds are the latest thing.

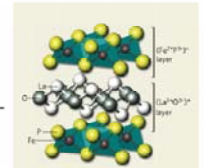
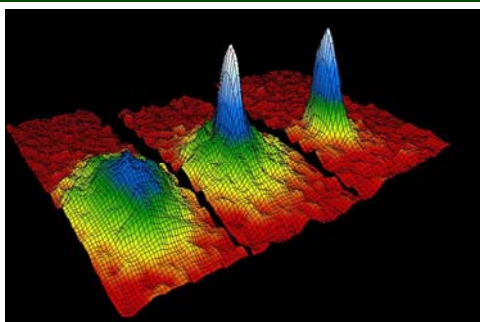


Figure 1 The unit cell of LaOFeP. In this generic example of the family of lanthanum-series oxyfluoride ferrous pnictides, the overall cell charge is neutral but the individual layers are not, implying electron doping of the FeP layer. Note also that the P-coordination of Fe is tetrahedral, not square planar as in the case for the high- T_c copper oxide perovskites. (Reproduced from ref. 3.)

19



Condensation de Bose Einstein



Condensation de Bose Einstein à 400, 200 et 50 nano-Kelvins

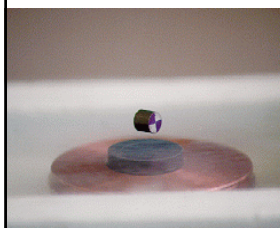
20 Chapitre 7



Symétries brisées et états cohérents, PHY-740

Diamagnétisme parfait

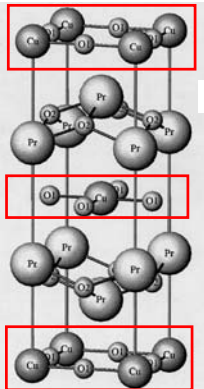
(Effet Meissner)



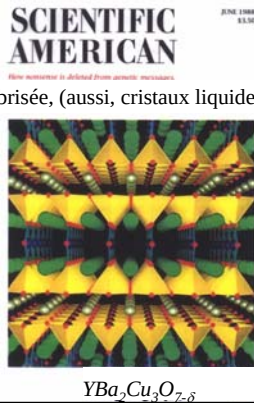
21 André-Marie Tremblay



Supraconducteurs à haute température



Symétrie brisée, (aussi, cristaux liquides)



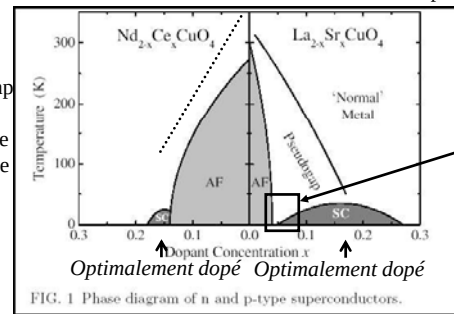
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

22

Diagramme de phase expérimental

Dopés aux électrons ← → Dopés aux trous

AF ?
Pseudogap
Supra
Pt critique
quantique



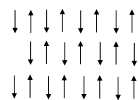
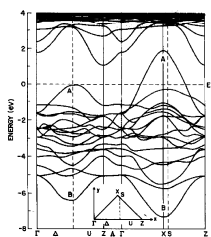
n , densité électronique [Damascelli, Shen, Hussain, RMP 75, 473 \(2005\)](#)

23

Succès et échecs de la théorie des bandes « Théorie des liquides de Fermi »

$n = 1$,

Metal selon la théorie des bandes
Isolant antiferromagnétique en réalité



Isolant de Mott...

Chapitre 4 et 6

24

Ondes de spin: mode collectif, phénomène émergent

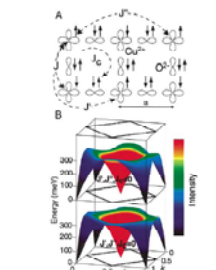


FIG. 1 (color). (A) The CuO_2 plane showing the atomic orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{xy}) and the spin arrangement. (B) 3D plot of the spin-wave intensity.

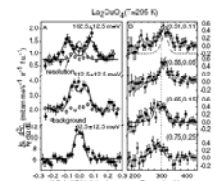


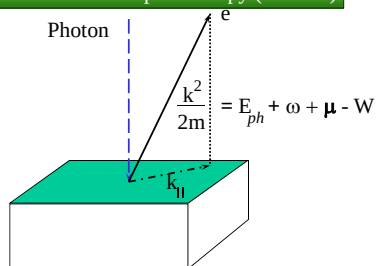
FIG. 2. Scattering from the spin waves in La_2CuO_4 . The data were taken at $T = 295$ K. The data were taken at $Q = 0.5$ and $Q = 0.7$ (see text). The solid lines are fits to a spin-wave cross section convolved with the instrumental resolution. The dashed line is the AF zone boundary. The vertical dotted line at $E = 300$ meV is a guide to the eye. The values at peak position vary from 0.3 (bottom panel) to 0.5 (top panel). A background measured near the nuclear zone corner (1,0) has been subtracted. Dashed curve is the instrumental response to a dispersive mode.

spin-wave intensity, in arbitrary units calculated using acoustic phonon scattering from the sample.

To understand our results, we consider a Heisenberg Hamiltonian including higher-order couplings [13–14].

Observation directe des états électroniques en $d=2$

Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

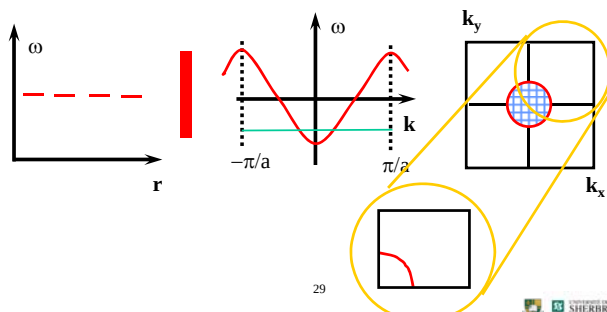


26

Même l'état « normal » d'un haut T_c
n'est pas normal...

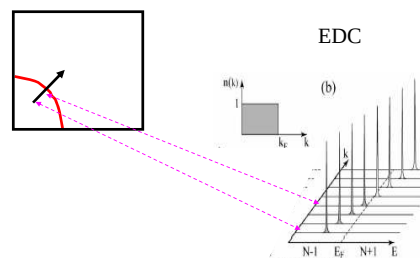
28

Rappel de physique du solide de base



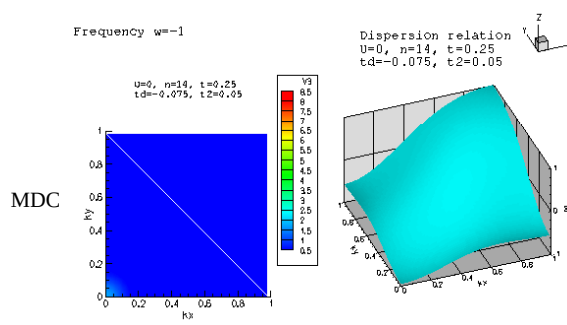
29

Électrons sans interactions



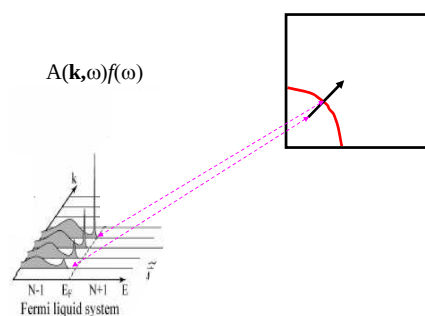
Damascelli, Shen, Hussain, RMP 75, 473 (2003)

Une autre façon de voir les données



31

Avec interactions : le liquide de Fermi



32

Damascelli, Shen, Hussain, RMP 75, 473 (2003)

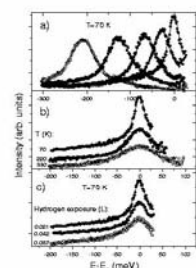


FIG. 2. Spectral intensity as a function of binding energy for constant emission angle, normalized to the experimentally determined Fermi cut-off. Data are symbols, while lines are fits to the Lorentzian peaks with a linear background. The dependence on the binding energy (a), temperature (b), and hydrogen exposure (c) is shown.

T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, and S. L. Hulbert P.R.L. 83, 2085 (1999).

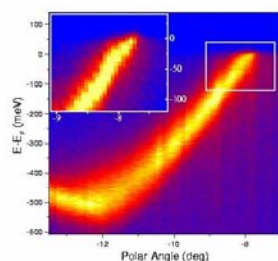


FIG. 1. ARPES intensity plot of the Mo(110) surface recorded along the Γ -N line of the SBZ at 70 K. Shown in the inset is the spectrum of the region around k_F taken with special attention to the surface cleanliness.

Un liquide de Fermi en $d = 2$

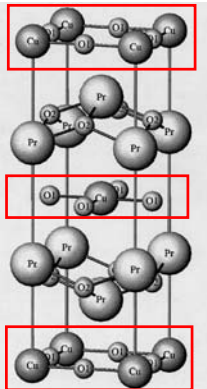
$T\text{-TiTe}_2$

$U/W = 0.8$

Perfetti, Grioni et al. Phys. Rev. B 64, 115102 (2001)

34

Supraconducteurs



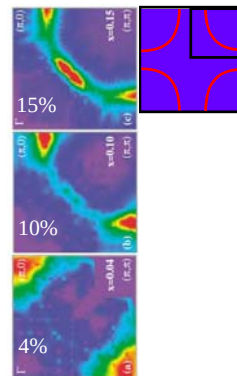
35



$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Surface de Fermi d'un supraconducteur dopé aux électrons

Armitage et al. PRL **87**, 147003; **88**, 257001



36

Un modèle d'électrons dans les solides qui décrit magnétisme et supraconductivité?

38

Modèle de Hubbard à une bande

$$H = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \frac{d^3r d^3r'}{2} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

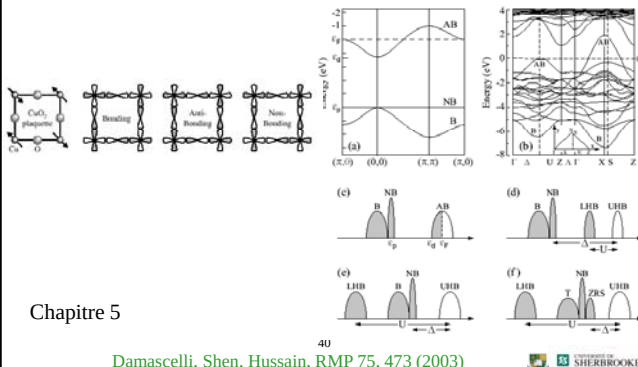
$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} c_{\mathbf{n}} w(\mathbf{r} - \mathbf{n})$$

$$H_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l}} \langle i \sigma_i, j \sigma_j | U | k \sigma_k, l \sigma_l \rangle c_{i \sigma_i}^{\dagger} c_{j \sigma_j}^{\dagger} c_{l \sigma_l} c_{k \sigma_k}$$

Chapitre 5
Échange direct est ferromagnétique !

Un modèle effectif

A. Macridin et al., cond-mat/0411092



Chapitre 5

Damascelli, Shen, Hussain, RMP **75**, 473 (2003)

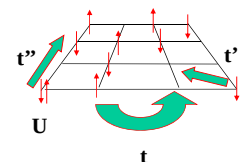
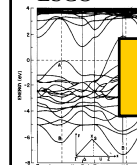
40

Le modèle de Hubbard

Modèle le plus simple pour les plans CuO_2



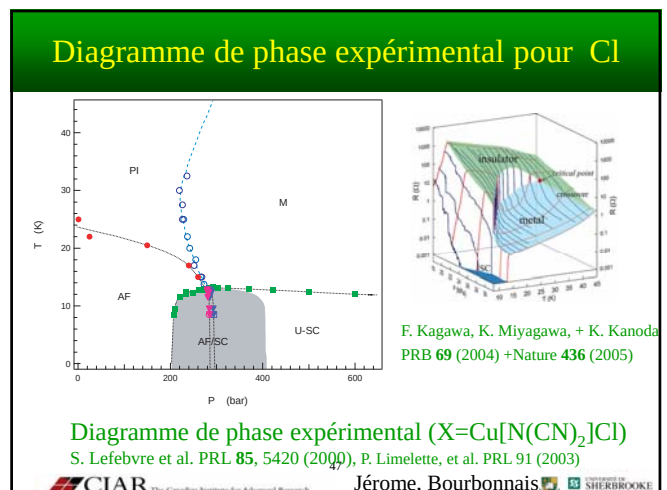
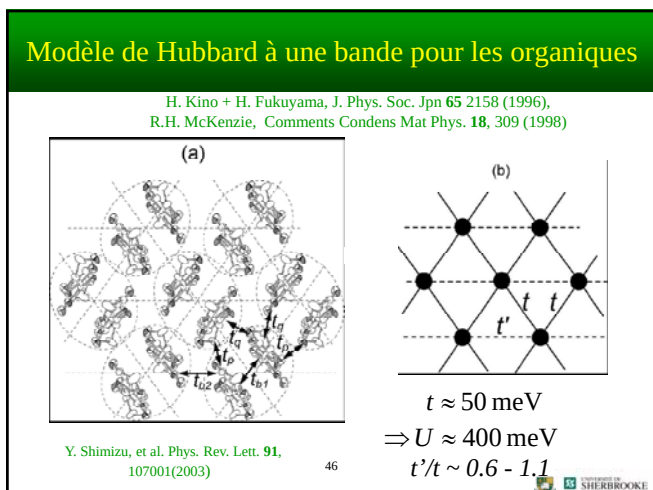
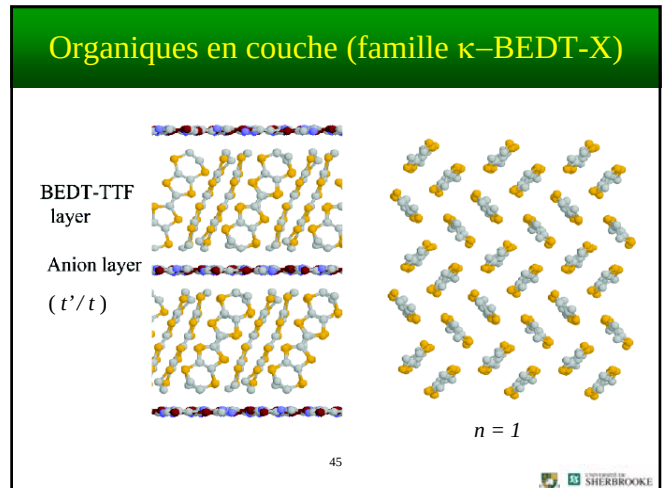
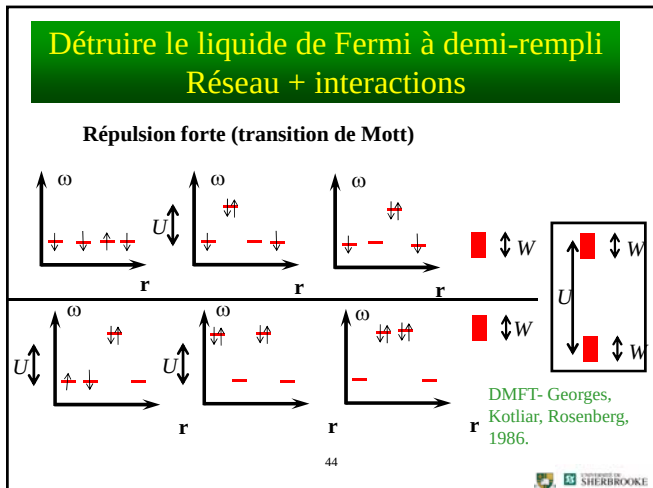
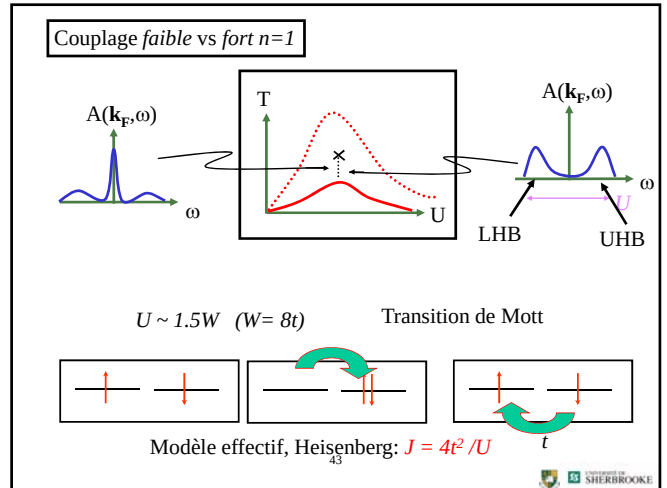
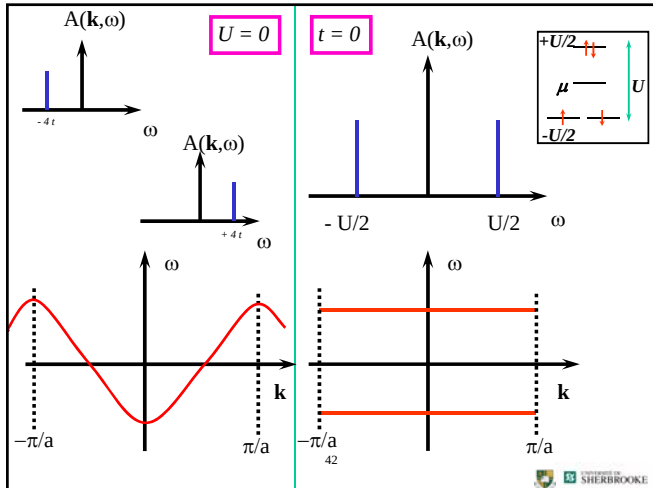
LSCO



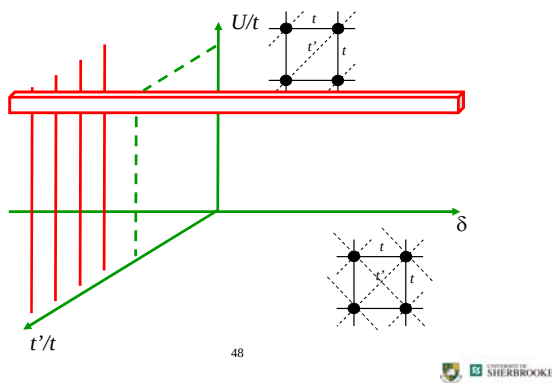
$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} (c_{i \sigma}^{\dagger} c_{j \sigma} + c_{j \sigma}^{\dagger} c_{i \sigma}) + U \sum_i n_{i \uparrow} n_{i \downarrow}$$

Pas de factorisation champ moyen pour supra type d-wave

41



Perspective



Solutions

- Bethe *ansatz* en $d=1$ (correlation functions?).
- Groupe de renormalisation en une dimension (ou quasi-unidimensionnel) (Séparation spin-charge, Liquide de Luttinger)
 - Solyom, Bourbonnais
- Théorème de Nagaoka
- En deux ou trois dimensions (approx):
 - Approximation de Gutzwiller
 - Différentes formes de champ moyen pour bosons esclaves (+ champs de jauge).
 - ACDP
- Dimension infinie (Dynamical Mean-Field Theory)
-

49

UNIVERSITY OF SHEFFIELD

Est fini...

Merci

Chapitre 2 : Origine du magnétisme atomique

2.1 Généralités

2.2 Magnétisme classique

2.3 Magnétisme quantique 2.4 Magnétisme dans les atomes

2.4 Magnétisme dans les atomes (suite et fin)

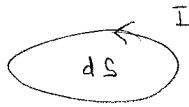
2.5 Paramagnétisme et diamagnétisme

2.6 Structure fine, hyperfine et effets électrodynamique quantique

Règles de Hund, Couplage L-S, j-j, Structure fine

2.7 Champ cristallin, effet Jahn-Teller

2.1 Moments magnétiques (niveau de l'atome)

$$d\vec{\mu} = I d\vec{s} \quad \left(\text{Unités S.I.} \right)$$


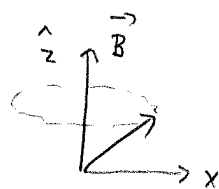
Relié au moment cinétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ γ = facteur gyromagnétique

Appliquer $\vec{B} \Rightarrow$ tourne
effet Einstein de-Hass

Inverse = effet Barnett

Précession:

Couple: $\vec{\mu} \times \vec{B} \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$



$$\boxed{\gamma \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\omega_L = \gamma B}$$

Dipolaire électrique se comporte différemment car pas de moment cinétique associé.

$\vec{B}$ n'aligne pas $\vec{\mu}$ mais cause beaucoup de phénomènes dynamiques

Magnéton de Bohr (estimé pour l'atome)

$$\mu = \pi r^2 I = \pi r^2 \left(\frac{-e}{\tau} \right) = \pi r^2 \left(\frac{-e}{\frac{2\pi r}{v}} \right) = -\frac{evr}{2}$$

$$mvr = \hbar \Rightarrow v = \frac{\hbar}{mr}$$

$$\boxed{\mu = -\mu_B = -\frac{\hbar e}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2} \quad \left| \quad \gamma = \frac{-e}{2m} \right|$$

Champ et aimantation

Aimantation $\vec{M}$ = moment magnétique / unité de volume
(approx. continuum)

Dans le vide:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$

$\vec{B}$ ↑ Induction magnétique
 Densité de flux magn. ↔ Tesla
 $\vec{H}$ ↑ Force du champ magnétique
 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ perméabilité du vide
 A m^{-1}

Dans un solide:

$$(1) \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H})$$

$$= \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}$$

$\uparrow$
 μ_r perméabilité relative

Vide

$$\vec{B}_a = \mu_0 \vec{H}_a$$

Solide

$$\vec{H}_i = \vec{H}_a - N \vec{M}$$

$\uparrow$
 Facteur de démagnétisation
 Valable seulement pour
 ellipsoïde avec $\vec{H}$ le long d'un
 axe principal (sinon dépend de
 position)

$$\vec{B}_i = \mu_0 (\vec{H}_i + \vec{M})$$

$$= \mu_0 \vec{H}_a - N \mu_0 \vec{M} + \mu_0 \vec{M}$$

$$= \vec{B}_a + \mu_0 (1 - N) \vec{M}$$

$N = 1/3$ pour sphère

Dans (1) $\chi_{\text{intrinsèque}} = \frac{M}{H_i}$

Mesure $\chi_{\text{exp}} = \frac{M}{H_a} = \frac{M}{H_i + NM} = \frac{\chi_{\text{intrinsèque}}}{1 + N\chi_{\text{intrinsèque}}}$

$\Rightarrow$ Négliger N si χ petit. Pas possible pour ferromagnétisme.

9.2 Moment magnétique et mécanique classique

Moment canonique

À partir du Lagrangien

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

Dérivation "heuristique"

$$\vec{T} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \vec{E} = -\vec{\nabla} \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -q \vec{\nabla} \phi - q \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + q \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A})$$

$$\vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{A}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + q \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{A} \right) = -q \vec{\nabla} (\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})$$

$$= \frac{dA}{dt}$$

$$\frac{d}{dt} (m\vec{v} + q\vec{A}) = -q \vec{\nabla} (\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}}$$

$$\boxed{L = \frac{1}{2} m v^2 - q (\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})}$$

Énergie cinétique: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{(\vec{p} - q \vec{A})^2}{2m}$ $\nearrow$ Facile à obtenir de $H = \vec{p} \cdot \vec{v} - L$

$$m \vec{v} = (\vec{p} - q \vec{A}) \quad \left[\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right]$$

en mécanique quantique
(relations de commutation
posées sur moments conjugués)

Le théorème de Bohr - van Leeuwen

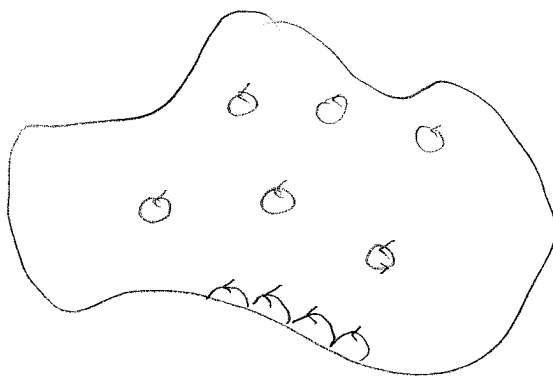
Un champ magnétique affecte l'énergie d'un système,
crée une aimantation $\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$
Observé expérimentalement.

En mécanique classique:

① E est indép. de $\vec{B}$ (pas de travail)

② $\frac{1}{N!} \int \frac{d^3 r_1 \dots d^3 r_N d^3 p_1 \dots d^3 p_N}{h^{3N}} e^{-\beta E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}$

$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q \vec{A} \Rightarrow$ changer de variables et
comme $-\infty < \vec{p} < \infty \Rightarrow$ rien



Annulation du
courant de bord net
avec celui des orbites
"réfléchies"

$\Rightarrow$ Magnétisme a une origine quantique

2.2b Couplage minimal et invariance de jauge

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q \vec{A}$$

$$L \rightarrow L - q V \Rightarrow H = p q - L \rightarrow H + q V$$

selon la p. 3

L'équation de Schrödinger devient donc :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q \vec{A} \right)^2 \Psi + q V \Psi + (\text{potentiel}) \Psi$$

On peut aussi utiliser la règle covariante suivante pour coupler le champ E.M. (couplage minimal) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q V$$

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q \vec{A}$$

Relation entre deux états propres de valeur propres identiques dans deux jauges différentes

Soit $\Psi = \Psi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ un état propre, i.e.

$$(E_n - q \varphi) \Psi_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q \vec{A} \right)^2 \Psi_n + (\text{potentiel}) \Psi_n$$

La valeur propre E_n (observable) ne peut pas changer si on fait un changement de jauge.

$$A \rightarrow A - \nabla \xi$$

$$\varphi \rightarrow \varphi + \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

Quel est le Ψ'_n qui correspond à la même valeur propre ?

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV - q \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \right) (\Psi'_n e^{-iE_n t/\hbar}) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right)^2 (\Psi'_n e^{-iE_n t/\hbar}) + (Pot) (\Psi'_n e^{-iE_n t/\hbar}) \end{aligned}$$

Posons :

$$\Psi'_n = \Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar}$$

$$\text{Comme } \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \right) (\Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar}) = e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n$$

$$\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right) (\Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar}) = e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi_n$$

on voit que le facteur de phase peut se simplifier des 2 côtés et que Ψ'_n est la nouvelle solution.

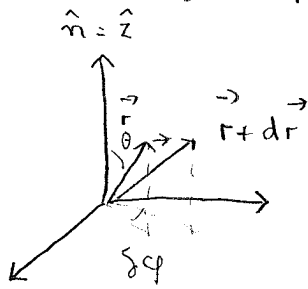
(N.B.) Toutes les observables sont inchangées. C'est évident pour l'énergie potentielle.

Pour l'énergie cinétique, la valeur moyenne de la vitesse s'obtient de :

$$m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}$$

$$\begin{aligned} & \int d^3r \Psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right) \Psi_n \\ &= \int d^3r \Psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right) \Psi_n \quad \text{car les facteurs de phase disparaissent} \end{aligned}$$

2.3 Mécanique quantique du spin



$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + d\vec{r} = \vec{r} + \delta\varphi \vec{n} \times \vec{r}$$

Opération de "symétrie"

en M.Q.

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$$

$$|\psi'\rangle = U|\psi\rangle \quad \text{où} \quad U^\dagger U = U U^\dagger = 1$$

U est une transformation unitaire
de façon équivalente:

$$\langle\psi| \mathcal{O} |\psi\rangle \rightarrow \langle\psi| U^\dagger \mathcal{O} U |\psi\rangle$$

$$\text{Sous rotation: } U^\dagger \vec{R} U = \vec{R} + \delta\varphi \vec{n} \times \vec{R}$$

↑
opérateur position

Représentation générale d'un opérateur unitaire

$$U = e^{iK} \quad \text{où } K^\dagger = K \text{ (hermitien)}$$

A prouver:

$$A - [J_a, J_b] = i\hbar \epsilon_{abc} J_c$$

$$\epsilon_{abc} = \begin{cases} 1 & \text{cyclique} \\ -1 & \text{anticyclique} \\ 0 & \text{2 indices égaux} \end{cases}$$

B - États propres de J_3, J^2

$$J_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

$$J^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

où m et j entiers ou
demi-entiers

$(2j+1)$ valeurs de m , de
 $-j$ à j

(conséquence de A)

C - Cas du spin $1/2$

en effet, dans la base diagonale :

$$U^\dagger U = \lambda^* \lambda = 1 \quad \text{où } \lambda = \text{matrice diagonale.}$$

$$\text{Pour chaque } \lambda_i, \quad \lambda_i^* \lambda_i = 1 \Rightarrow \lambda = e^{ia} \\ \text{où } a \text{ est } \underline{\text{réel}}$$

Donc, dans le cas général

$$e^{iK} \rightarrow e^{ia} \quad \text{dans la base diagonale} \\ \Rightarrow K \text{ hermitien.}$$

Rotation infinitésimale :

$$(1 - iK) \vec{R} (1 + iK) = \vec{R} + \delta\varphi \hat{n} \times \vec{R} + \mathcal{O}(\delta\varphi)^2$$

$$[K, \vec{R}] = i \delta\varphi \hat{n} \times \vec{R} \quad [R_a, P_b] = i\hbar \delta_{ab}$$

$$\rightarrow K = - \frac{\delta\varphi}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \quad \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$$

$\vec{L}$ est le générateur infinitésimal des rotations.

$$[L_a, R_b] = i\hbar \epsilon_{abc} R_c$$

$$[L_a, P_b] = i\hbar \epsilon_{abc} P_c$$

$$\boxed{[L_a, L_b] = i\hbar \epsilon_{abc} L_c}$$

On généralise à $\vec{J}$

États propres du moment cinétique

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$$

$$[J^2, J_a] = 0 \Rightarrow \text{E.C.O.C.}$$

$$\begin{aligned} J_b [J_b, J_a] + [J_b, J_a] J_b \\ = i\hbar [J_b \epsilon_{bac} J_c + J_c \epsilon_{bac} J_b] \\ = 0 \end{aligned}$$

$$J_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$$

$$J_{\pm} = J_1 \pm i J_2$$

Théorème sur les commutateurs d'opérateurs d'échelle

$[A, B] = \beta B \Rightarrow$ Opérateur B agissant sur un état propre $|\alpha\rangle$ de A ($A|\alpha\rangle = \alpha|A\rangle$) génère un autre état propre de A (pas nécessairement normalisé) de valeur propre $\alpha + \beta$

↑ Très important.

Preuves

$$[A, B]|\alpha\rangle = AB|\alpha\rangle - B\alpha|\alpha\rangle = \beta B|\alpha\rangle$$

$$\Rightarrow A(B|\alpha\rangle) = (\alpha + \beta)(B|\alpha\rangle)$$

CQFD

Donc,

$$J_3 (J_{\pm} |j, m\rangle) = (m_{\pm} \pm 1) \hbar (J_{\pm} |j, m\rangle)$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = C |j, m_{\pm} \pm 1\rangle$$

$\langle j, \bar{m} | J_+ J_- | j, \bar{m} \rangle = 0$ où $\bar{m}$ correspond à la valeur minimale

Pour évaluer ceci,

$$J^2 = J_3^2 + \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+)$$

comme $[J_+, J_-] = 2\hbar J_3 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \textcircled{*} \quad \langle j, \bar{m} | J_+ J_- | j, \bar{m} \rangle &= \langle j, \bar{m} | J^2 - J_3^2 + \hbar J_3 | j, \bar{m} \rangle \\ &= 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$J^2 | j, \bar{m} \rangle = (\bar{m} \hbar)^2 - (\hbar \bar{m}) | j, \bar{m} \rangle$$

On définit : $\boxed{j = -\bar{m}} \Rightarrow$

$$\boxed{J^2 | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 | j, m \rangle}$$

$$\forall m \text{ car } [J^2, J_{\pm}] = 0$$

Normalisation :

$$J_+ | j, m \rangle = C | j, m+1 \rangle$$

$$|C|^2 \langle j, m+1 | j, m+1 \rangle = \langle j, m | \underbrace{J_- J_+}_{= J^2 - J_3^2 - \hbar J_3} | j, m \rangle$$

$$\boxed{|C|^2 = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 = \hbar^2 (j(j+1) - m^2 - m)}$$

$$\Rightarrow \exists \text{ valeur maximale } \boxed{m=j} \text{ sinon norme } < 0$$

$$\Rightarrow m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

$$m_{\max} - m_{\min} = 2j = \text{entier} \Rightarrow j = \text{entier ou demi-entier}$$

$$|C| = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \quad \text{Phase arbitraire !}$$

$$J_+ |j, m\rangle = |C| |j, m+1\rangle$$

En utilisant (*)

$$J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$$

Cas particulier $j = \frac{1}{2}$

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = \frac{\hbar}{2}$$

$$\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{\hbar}{2}$$

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = 0$$

$$\hat{J}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\vec{J}_a = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}} \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_a \sigma_b = I \delta_{ab} + i \epsilon_{abc} \sigma_c$$

Sans trace

$$(**) \quad (\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} I + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}$$

Matrices de rotation

$$R(\hat{n}, \theta) = e^{-i\theta \hat{n} \cdot \vec{S} / \hbar} = e^{-\frac{i}{2}(\hat{n} \cdot \vec{\sigma}) \theta}$$

Développer en série de Taylor.

Identité $(*) (*) \Rightarrow (\hat{n} \cdot \vec{\sigma})^2 = I$

$$R(\hat{n}, \theta) = I \cos \frac{\theta}{2} - i(\hat{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\theta}{2} \Rightarrow \text{Période } 4\pi$$

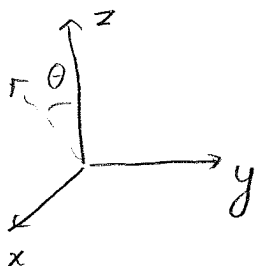
Vecteur de Bloch

$$e^{-i\sigma_z \frac{\varphi}{2}} e^{-i\sigma_y \frac{\theta}{2}} = e^{-i\sigma_z \frac{\varphi}{2}} \left[\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$\text{car } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$e^{-i\sigma_z \frac{\varphi}{2}} e^{-i\sigma_y \frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{-i\sigma_z \frac{\varphi}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

$$= I \cos \frac{\theta}{2} - i\sigma_z \sin \frac{\theta}{2}$$



2.4 Origine du magnétisme dans les atomes

26 janvier 2008
17:52

Soit $q = -e$ et le couplage minimal dans l'équation de Schrödinger

$$H = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{(\vec{p}_i + e \vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right]$$

Représentons le champ magnétique externe dans la jauge

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2}$$

Dans cette jauge, $[\vec{p}, \vec{A}] = 0$ car $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

Les termes représentant l'influence du champ magnétique sont donc

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \left(e \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2} \right) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i &= \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}) \\ &= \frac{e\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \underbrace{\vec{L}_i}_{\text{sans dimension}} \\ &= \mu_B \vec{B} \cdot \vec{L}_i \end{aligned}$$

$$\frac{e^2 \vec{A}^2(\vec{r}_i)}{2m} = \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

À ce stade on a donc :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

↑
Ce terme donnera le paramagnétisme
($\vec{L} \neq 0$) et le paramagnétisme
de Van Vleck

↑
Ce terme est
responsable du
diamagnétisme.

Où est le spin ?

I) faut partir de la M.Q. relativiste
(équation de Dirac)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi = (c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \psi$$

car $\partial/\partial t$ et $\partial/\partial x$ doivent entrer de façon
symétrique (et $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$).

Pour retrouver l'invariance de Lorentz on trouve que $\vec{\alpha}$ et β doivent nécessairement être des matrices.

Il y a plusieurs représentations équivalentes. Dans celle de Dirac :

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix}$$

Ψ est un vecteur colonne à quatre composantes.

Les solutions d'énergie négative sont remplies d'électrons. Leur absence correspond à des positions (analogue du trou en physique du solide)

$$0 \quad \begin{array}{c} \boxed{\text{filled}} \\ \downarrow 2mc^2 \\ \boxed{\text{empty}} \end{array}$$

Limite non-relativiste,

Si on choisit le zéro d'énergie pour l'électron au repos comme égale à zéro, alors

$$\begin{pmatrix} i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ 2mc^2 \chi \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

La dernière équation nous donne

$$\chi = c \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{2mc^2} \varphi$$

Substituant dans la première,

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \chi = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2}{2m} \varphi$$

Utilisant

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} \mathbb{I} + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}$$

cette équation devient

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{p^2}{2m} \varphi \quad \text{qui est bien l'équation de Schrödinger avec } \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

C'est notre premier exemple d'hamiltonien effectif. Nous en venons d'autres.

2.4 Origine du magnétisme dans les atomes

20 janvier 2007
17:40

Couplage minimal

$$\text{Soit } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV$$

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q \vec{A} \equiv \vec{\pi}$$

Alors l'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} + qV \right] \varphi$$

Il faut faire attention à $\vec{\pi}$ qui contient différentes parties qui ne commutent pas

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 &= \sigma_i \sigma_j \pi_i \pi_j = (\delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k) \pi_i \pi_j \\ &= \vec{\pi}^2 + i \epsilon_{ijk} \sigma_k \left(\frac{\hbar}{i} (\nabla_i - qA_i) \frac{\hbar}{i} (\nabla_j - qA_j) \right) \\ &= \vec{\pi}^2 - i \epsilon_{ijk} \sigma_k \left(q \frac{\hbar}{i} A_i \nabla_j + q \frac{\hbar}{i} \nabla_i A_j \right) \\ &= \vec{\pi}^2 + q \hbar \epsilon_{ijk} \sigma_k (A_j \nabla_i - \nabla_i A_j) \end{aligned}$$

Né pas oublier que ∇_i agit aussi sur φ . Donc,

$$\nabla_i A_j \varphi = (\nabla_i A_j) \varphi + A_j (\nabla_i \varphi)$$

Les termes ① se simplifient

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 &= \vec{\pi}^2 - q \hbar \epsilon_{ijk} \sigma_k (\nabla_i A_j) \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ &= \vec{\pi}^2 - q \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \hbar \end{aligned}$$

Équation de Pauli

L'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} - \frac{i q}{\hbar} \vec{A} \right)^2 \psi - \underbrace{\frac{q\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{S}}_{= -\vec{\mu} \cdot \vec{B}} \psi - qV\psi$$

où $q = 2$

En incluant toutes les corrections de l'électrodynamique quantique :

$$g = 2(1 + \alpha) \quad \alpha = 0.001\,596\,521\,884\,(43)$$

Kimoshita (1988)

$$\alpha = c_1 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right) + c_2 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + c_3 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 + c_4 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^4 + \dots$$

Avec α obtenu de l'effet Hall quantique,

$$\alpha = 0.001\,596\,521\,92\,(108)$$

↑ L'incertitude vient de α (celles venant de la théorie des pert. sont plus petites)
(Constante de structure fine)

L'accord entre théorie et expérience est sans égal dans toute la physique théorique. En fait on peut utiliser l'accord entre théorie et expérience pour redéfinir la constante de structure fine.

(N.B.) $g \frac{q\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{S} = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad |\vec{\mu}| = g \mu_B S \quad (S = \frac{1}{2})$

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m} \quad \vec{\mu} = g \left(\frac{-e\hbar}{2m} \right) \vec{S} = -g \mu_B \vec{S} \quad \vec{S} = \pm \frac{1}{2}$$

Notes: En (2006): $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.035\,999\,07\,(9)}$

Effets relativistes

On peut utiliser la théorie des perturbations dégénérées pour inclure la première correction relativiste à l'équation de Schrödinger (on peut utiliser la méthode de transformation canonique Foldy-Wouthuysen)

$$\mathcal{H} = \left[mc^2 + \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 - \frac{p^4}{8m^3c^2} \right] + qV - \frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\ - i \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{q\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) - \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$$

• $\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ dans le cas d'un électron dans le champ d'un atome

• $\frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \propto \lambda_c^2 \delta(\vec{r})$ terme de Darwin. $\lambda_c = \frac{\hbar}{mc}$ est la longueur d'onde de Compton

• $\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = - \vec{\sigma} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{r} \times \vec{p} \right) \\ = - \frac{\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}$

$$\hbar \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

On peut négliger $\frac{p^4}{8m^3c^2}$ et Darwin. La contribution

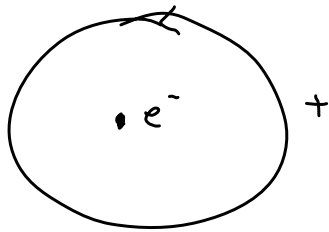
intéressante est le dernier terme, l'interaction spin-orbite:

$$+ \frac{q\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \equiv \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$q < 0, \frac{\partial V}{\partial r} < 0 \Rightarrow \lambda > 0$$

Note:
 $V + x^2 \nabla^2 V$
 $x = \frac{\hbar}{mc}$

Qualitativement, spin-orbite: (Blundell App. C8)



$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2}$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

$$H_{s.o.} = -\frac{e\hbar^2}{2m^2c^2 r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad \text{car}$$

$$H_{s.o.} = -\frac{1}{2} \vec{m} \cdot \vec{B} = -\frac{1}{2} \left[-g \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} \right] \cdot \left(-\frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \times \frac{m}{m} \frac{\vec{v}}{c^2} \right)$$

où $\frac{1}{2}$ dans $H_{s.o.}$ vient de la précession de
Thomas (1903-1992)

Vient du fait que transfo. de Lorentz ne
commute pas avec la direction de $\vec{v}$.

Rappel: On prend $\vec{S}$ et $\vec{L}$ sans
dimension. S'est-à-dire
 $\vec{S} = \frac{\vec{\sigma}}{2} \quad \vec{r} \times \vec{p} = \hbar \vec{L}$

Forme finale : (sans moment nucléaire ni QED)

$$H = H_0 + \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

La forme du couplage spin-orbite est ici approximative, nous y revenons.

$$+ \lambda \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

- $\mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B}$ mène au paramagnétisme i.e. les moments magnétiques s'alignent avec $\vec{B}$. $\frac{M}{H} = \chi > 0$
- Ce terme ne contribue que si $\vec{J} \neq 0$.
Il contribue au deuxième ordre en théorie des perturbations même si $\vec{J} = 0$. Dans ce cas la contribution est petite. Le diamagnétisme domine.
- Le diamagnétisme, $\chi < 0$, (ressemble à la loi de Lenz) vient de
 - $\frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$ au premier ordre en perturbation.
- Le terme spin-orbite modifie les niveaux d'énergie par rapport à la structure classique des cours de mécanique quantique élémentaires

2.5 Paramagnétisme, diamagnétisme

20 janvier 2007
17:40

Susceptibilité magnétique des 60 premiers éléments

Ce qu'il faut expliquer

20 Isolated magnetic moments

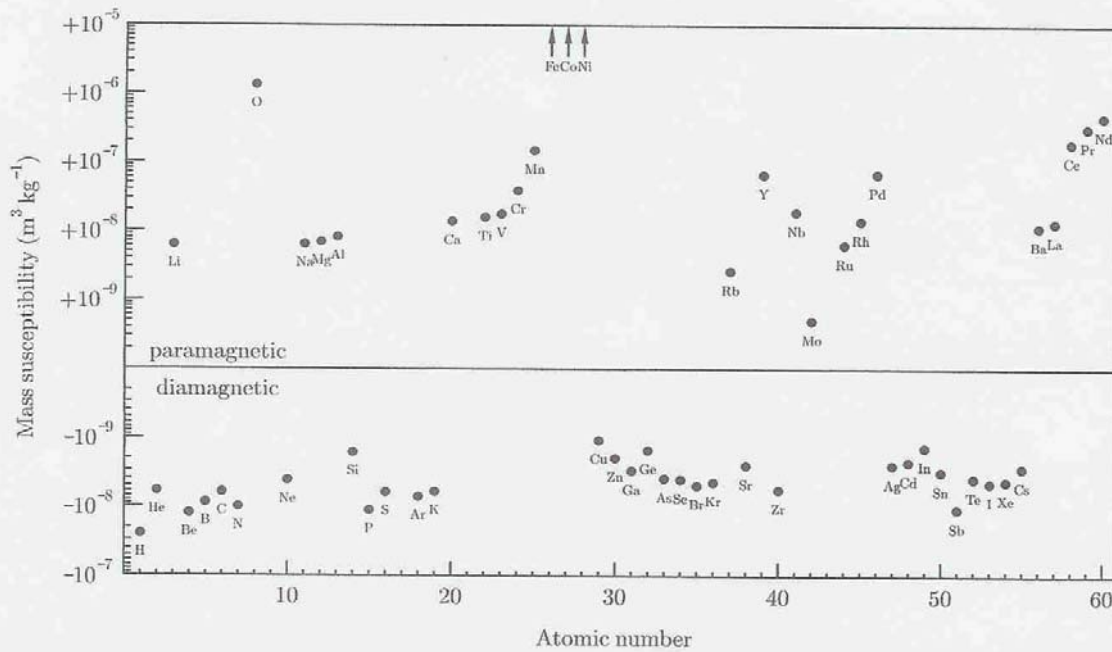


Fig. 2.1 The mass susceptibility of the first 60 elements in the periodic table at room temperature, plotted as a function of the atomic number. Fe, Co and Ni are ferromagnetic so that they have a spontaneous magnetization with no applied magnetic field.

Fig 2-1

Diamagnétisme

La valeur moyenne de l'énergie dans le fondamental $|0\rangle$ est donnée par $\langle 0 | H | 0 \rangle$. Au premier ordre en B^2 on peut négliger le changement de $|0\rangle$ causé par $\vec{B}$ lorsqu'on traite le terme en $(\vec{B} \times \vec{r})^2$.
Donc,

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle$$

$$\text{car } \vec{B} \times \vec{r}_i = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x_i & y_i & z_i \end{vmatrix} = B(-y_i \hat{x} + x_i \hat{y})$$

$$\text{Comme } \langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$$

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$$

En mesurant la susceptibilité de différents sels NaF , NaCl , NaBr etc... Na^+ , Cl^- n'ont pas de paramagnétisme car leur structure est comme celle de Ne et Ar .

En estimant $\langle r_i^2 \rangle$ à partir des électrons de la dernière couche et en prenant $Z_{\text{eff}} = \# \text{ électrons}$ dans la dernière couche, on obtient une comparaison satisfaisante entre théorie et expérience (page suivante)

Paramagnétisme

Il faut avoir un nombre impair d'électrons pour que cet effet se manifeste, ou plus précisément il faut que $\vec{L}$ ou $\vec{S}$ soient différents de zéro.

$$\Delta E = \langle 0 | \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} | 0 \rangle \neq 0$$

Système à 2 niveaux: $L=0$, $S=1/2$, $g=2$

alors $E = \pm \mu_B B$

$$Z = e^{\mu_B B / k_B T} + e^{-\mu_B B / k_B T}$$

$$F = -N k_B T \ln Z \quad \text{pour } N \text{ spins.}$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{\tau, V} \quad E = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_B$$

$$S = \frac{1}{V} \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right)_B \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$

Les résultats analytiques sont faibles à trouver. Ils sont tracés, avec $n \equiv N/V$ à la page suivante.

Remarque que $\langle g \mu_B m_s \rangle = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)$
donne la loi de Curie

$$\chi \propto \frac{1}{T} \quad \text{pour } B \rightarrow 0$$

$$\boxed{\lambda \propto \frac{1}{T}} \quad \text{pour } \omega \rightarrow \infty$$

Thermodynamique d'un système à 2 niveaux

26 Isolated magnetic moments

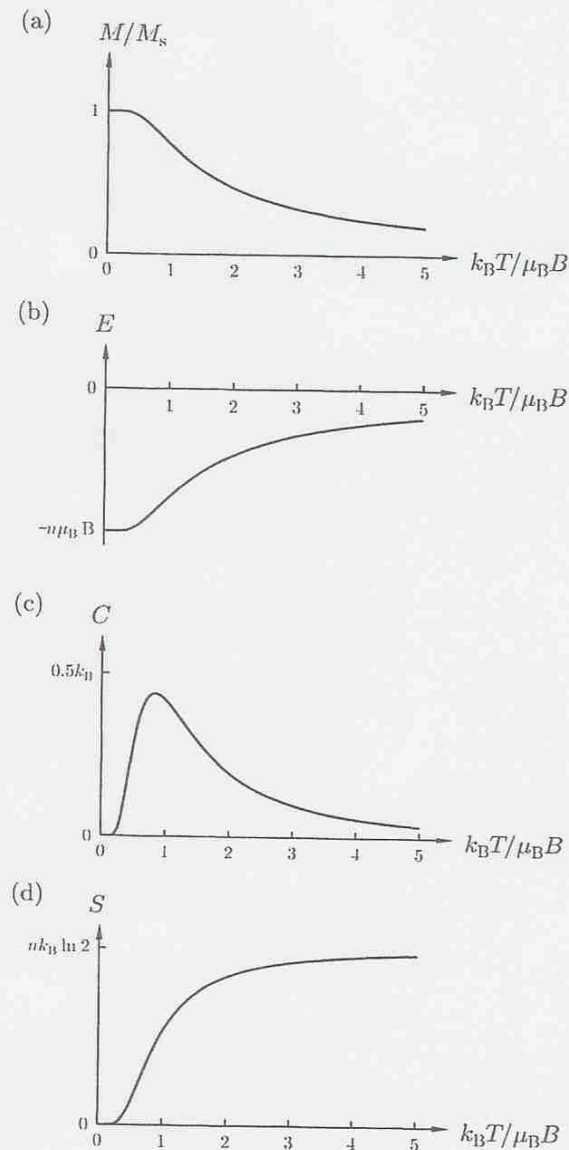


Fig. 2.8 The (a) magnetization M (normalized by the saturation magnetization), (b) energy E , (c) heat capacity C (at constant applied magnetic field) and (d) entropy S of a paramagnetic salt containing n non-interacting spin- $\frac{1}{2}$ ions per unit volume as a function of $k_B T / \mu_B B$. The quantities E , C and S are therefore plotted per unit volume of paramagnetic salt.

and the Helmholtz free energy can be evaluated using the expression $F = -k_B T \ln Z$ yielding the Helmholtz free energy for n spins per unit volume as

ch 2-3 Blundell

Paramagnétisme pour J quelconque (Brillouin)

$$E_{m_J} = + g_J \mu_B m_J B = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$Z = \sum_{m_J = -J}^J e^{-\beta E_J} \quad (\vec{\mu} \text{ direction opposée à } \vec{J} \text{ pour électron})$$

La susceptibilité, à faible champ, est donnée par (dans le régime linéaire)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B T}$$

où

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J est le facteur g de Landé

Le facteur g_J vient du fait que le bon nombre quantique est J mais $\vec{\mu}$ n'est pas le long de $\vec{J}$:

$$\vec{\mu} = \mu_B (g_L \vec{L} + g_S \vec{S})$$

Van Vleck (paramagnétisme)

Si $\vec{J}=0$ alors $\langle 0 | \vec{\mu} | 0 \rangle = 0$. Si $\vec{J} \neq 0$ nous avons déjà calculé la contribution.

Même si $\vec{J}=0$, au deuxième ordre en théorie des perturbations, $\mathcal{H}_1 = \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B}$ contribue.
En effet, soit $\mathcal{H}_0$ l'hamiltonien non-perturbé et $\mathcal{H}_1$ la perturbation.

$$(1) \quad (E - \mathcal{H}_0) |\Psi\rangle = \mathcal{H}_1 |\Psi\rangle$$

Soit

$$(2) \quad |\Psi\rangle = |0\rangle + \sum_{n \neq 0} |n\rangle \langle n | \Psi \rangle \quad (\text{pas normalisé})$$

où $\mathcal{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ sont les états propres de $\mathcal{H}_0$.

$$\langle m | E_0 - \mathcal{H}_0 | \Psi \rangle = \langle m | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle$$

$$(3) \quad \langle m | \Psi \rangle = \frac{1}{E - E_m} \langle m | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle \quad \begin{array}{l} \text{au premier ordre,} \\ E \sim E_0 \text{ dans le dén.} \end{array}$$

donc, en utilisant (2) et (3),

$$\langle \Psi | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle = \langle 0 | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle$$

$$+ 2 \langle 0 | \mathcal{H}_1 \sum_{n \neq 0} |n\rangle \langle n | \Psi \rangle$$

$$= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_n} < 0$$

car $E_n > E_0$

ce $|\Psi\rangle \sim |0\rangle$
à cet
ordre

suite

Ce terme est négatif et proportionnel à B^2

$$M = - \frac{\partial E}{\partial B} > 0 \text{ et linéaire en } B$$

$$\chi = \frac{M}{H} > 0 \text{ c'est donc une contribution paramagnétique (mais faible)}$$

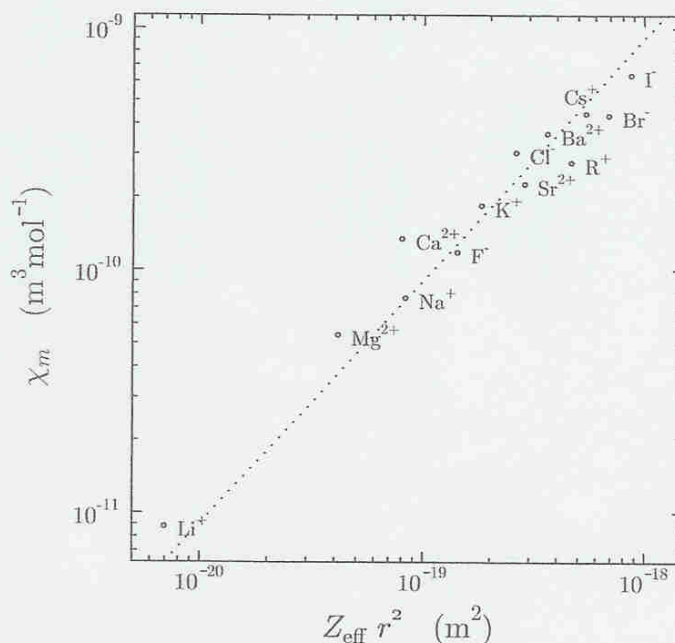


Fig. 2.2 The measured diamagnetic molar susceptibilities χ_m of various ions plotted against $Z_{\text{eff}} r^2$, where Z_{eff} is the number of electrons in the ion and r is a measured ionic radius.

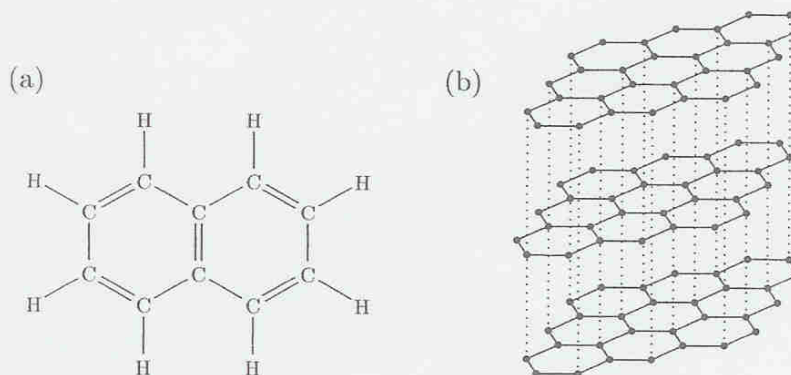


Fig. 2.3 (a) Naphthalene consists of two fused benzene rings. (b) Graphite consists of sheets of hexagonal layers. The carbon atoms are shown as black blobs. The carbon atoms are in registry in alternate, not adjacent planes (as shown by the vertical dotted lines).

The effective ring diameter is several times larger than an atomic diameter and so the effect is large. This is also true for graphite which consists of loosely bound sheets of hexagonal layers (Fig. 2.3(b)). The diamagnetic susceptibility is much larger if the magnetic field is applied perpendicular to the layers than if it is applied in the parallel direction.

Diamagnetism is present in all materials, but it is a weak effect which can either be ignored or is a small correction to a larger effect.

Ch 2.2 Blundell

2.6 Structure fine, hyperfine et effets E.D.Q.

21 janvier 2007
11:33

État fondamental de l'ion en tenant compte de Coulomb et de l'interaction spin-orbite.
Règles de Hund.

- (1) Maximiser $\vec{S}$ car Pauli empêche que deux électrons soient dans le même état, ce qui minimise Coulomb.
- (2) Maximiser $\vec{L}$ (étant donné $\vec{S}$ maximum). Si les électrons tournent dans le même sens, cela minimise les collisions et donc Coulomb.
- (3) $J = |L - S|$ si la couche est moins que demi-remplie, et $J = |L + S|$ si elle est plus que demi-remplie. Ceci minimise $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (spin-orbite)

La règle 3 n'est pas toujours applicable car l'interaction spin-orbite peut-être plus petite que d'autres effets, e.g. le champ cristallin.
(explications à suivre)

→ la constante de couplage spin-orbite est proportionnelle à

$$\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \sim \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{-Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \propto \frac{Z}{r^3}$$
$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sim Z^3 \text{ donc } \lambda \propto Z^4$$

L'interaction spin-orbite varie beaucoup

$$\lambda_{ph} \sim 10^5 \lambda_c$$

Russel-Sanders et j-j

Pour Pb, on suppose que $\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$ implique que
 $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ de chaque électron
 est une bonne base pour faire la théorie des
 perturbations. C'est ce qu'on appelle le couplage j-j
 (on parle de la théorie des perturbations pour l'interaction e-e)

Pour les éléments plus légers et pour les éléments
 correspondant à la couche 3d ou 4f,

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	†	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
†	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Fig 2-4 Blundell

la troisième règle de Hund s'applique bien.
 Encore mieux pour 4f qui sont moins influencés
 par le champ cristallin à cause des orbitales
 pleines 5s et 5p qui sont plus grandes que la
 4f pas complètement remplie.

Couplage L-S

Dans ce dernier cas, on suppose que L^2 et S^2 sont conservés. On écrit le couplage spin-orbite sous la forme

$$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

C'est le couplage dit de Russell-Saunders.

Lorsque plusieurs électrons sont présents il ne faut pas oublier que $\vec{B} = \vec{E} \times \vec{v}$ contient le champ électrique de tous les électrons.

Si on a effectivement $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ on vérifie facilement que

$$[L^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = [S^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0 \text{ mais que}$$
$$[L^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] \neq 0$$
$$[S^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] \neq 0$$

Par contre

$$(\vec{L} + \vec{S})^2 = J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \text{ donc}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \text{ ce qui implique}$$

que

J^2, J_z, L^2, S^2 sont de bons nombres quantiques (J est conservé)

Addition des moments cinétiques

On part de $(2L+1)(2S+1)$ états

Les valeurs de J permises vont de $|L-S|$ à $|L+S|$

$$J = |L-S|$$

$$\sum_{J=|L-S|}^{|L+S|} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$$

$$J = |L-S|$$

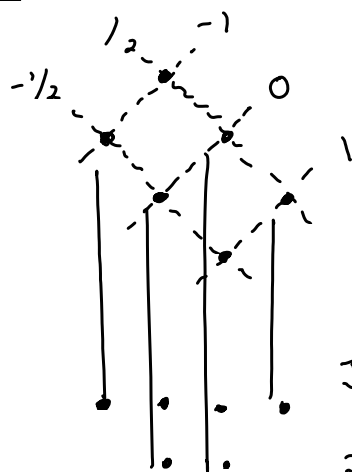
$$|J, J_z, L, S\rangle = \sum_{L_z=-L}^L \sum_{S_z=-S}^S |L, L_z, S, S_z\rangle \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z, L, S\rangle$$

Ce sont les

"coefficients de Clebsch-Gordon"

Exemple

$$L=1, S=1/2$$



$$J_z = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$J_z = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

Notation:

$$|J, J_z, L, S\rangle \rightarrow {}^{2S+1}L_J$$

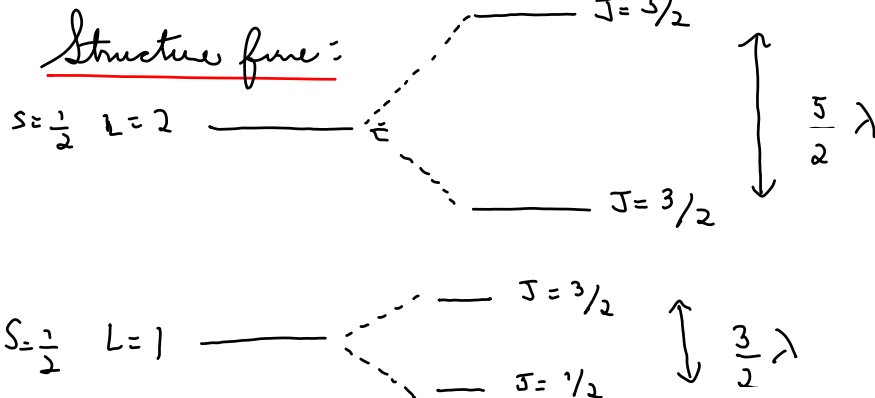
où L est écrit comme une lettre

L	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

Troisième règle de Hund

Elle se vérifie à partir de

$$\lambda \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$



Pour L et S fixes on a que la partie spin-orbite contribue

$$E(J) = \lambda \langle L \cdot S \rangle \text{ donc}$$

$$E(J) - E(J-1) = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - (J-1)J] = \lambda J$$

Expérimentalement, J se trouve facilement en appliquant $\vec{B}$ et en comptant $(2J+1)$ niveaux.

Pour extraire S et L (par exemple ci-dessus on a deux niveaux $J = 3/2$ avec L différents) on peut mesurer la susceptibilité paramagnétique. Le coefficient de la loi de Curie est proportionnel à $\frac{g_J^2}{4} J(J+1)$. Comme g_J dépend de L et S on peut extraire de l'information sur ces quantités. Dans le tableau page suivante on donne la valeur de $P \equiv g_J J(J+1)$

Table 2.2 Magnetic ground states for 4f ions using Hund's rules. For each ion, the shell configuration and the predicted values of S , L and J for the ground state are listed. Also shown is the calculated value of $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_B = g_J[J(J+1)]^{1/2}$ using these Hund's rules predictions. The next column lists the experimental value p_{exp} and shows very good agreement, except for Sm and Eu. The experimental values are obtained from measurements of the susceptibility of paramagnetic salts at temperatures $k_B T \gg E_{\text{CEF}}$ where E_{CEF} is a crystal field energy.

ion	shell	S	L	J	term	p	p_{exp}
Ce ³⁺	4f ¹	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	² F _{5/2}	2.54	2.51
Pr ³⁺	4f ²	1	5	4	³ H ₄	3.58	3.56
Nd ³⁺	4f ³	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	⁴ I _{9/2}	3.62	3.3–3.7
Pm ³⁺	4f ⁴	2	6	4	⁵ I ₄	2.68	–
Sm ³⁺	4f ⁵	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	⁶ I _{5/2}	0.85	1.74
Eu ³⁺	4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀	0.0	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	⁸ S _{7/2}	7.94	7.98
Tb ³⁺	4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆	9.72	9.77
Dy ³⁺	4f ⁹	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	⁶ H _{15/2}	10.63	10.63
Ho ³⁺	4f ¹⁰	2	6	8	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	4f ¹²	1	5	6	³ H ₆	7.57	7.61
Yb ³⁺	4f ¹³	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	² F _{7/2}	4.53	4.5
Lu ³⁺	4f ¹⁴	0	0	0	¹ S ₀	0	0

← Déviation à cause
de niveaux excités
trop près du
fondamental

the 3d ions).¹³ S rises and becomes a maximum in the middle of each group. L and J have maxima at roughly the quarter and three-quarter positions, although for J there is an asymmetry between these maxima which reflects the differing rules for being in a shell which is less than or more than half full.

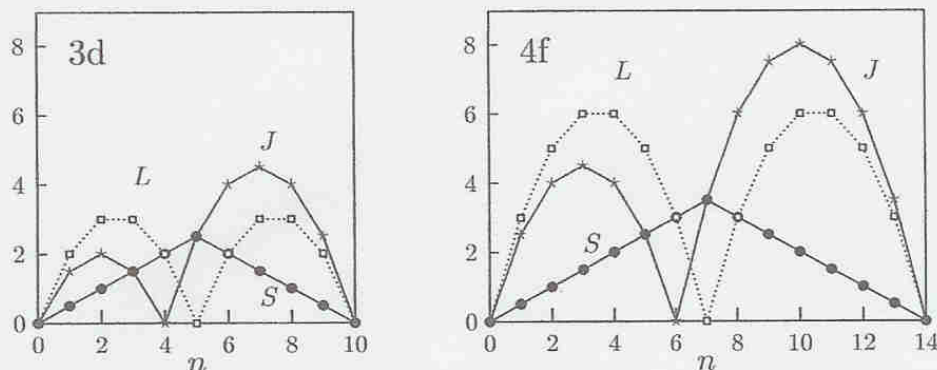


Fig. 2-5 règle de Hund Blundell

Déplacement de Lamb

Lorsqu'on passe de Dirac à Schrödinger, l'électron devient "étendu". (Propriété générale des "projections".)

L'électron devient "étendu"

sur une distance $\lambda_c = \frac{h}{mc}$

Une interprétation en terme de Darwin :

$$V \rightarrow V + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \quad \text{avec } \langle x^2 \rangle = \lambda^2$$

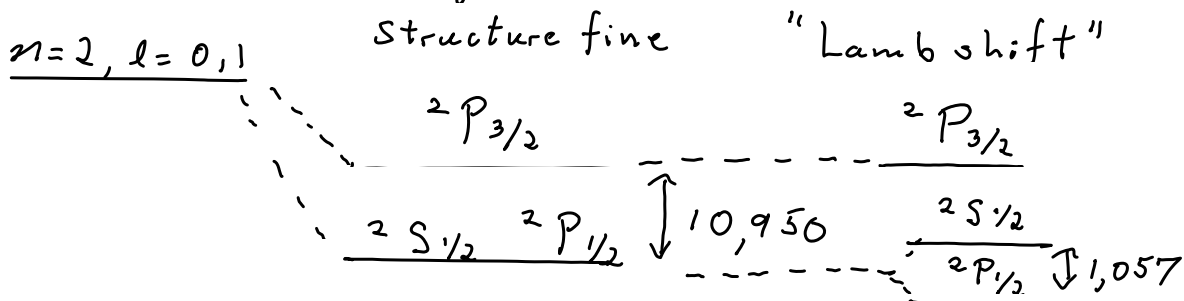
même en terme de Darwin $\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V$

Il y a une contribution à $\langle x^2 \rangle$ qui vient du photon, i.e. des aspects dynamiques du champ E.M.

$$\Delta E = \sum_n \frac{\langle 0 | H | n \rangle \langle n | H | 0 \rangle}{E_n - E_0 + i\eta}$$

Il peut y avoir des photons (virtuels) dans les états intermédiaires car H_1 peut en créer. Le calcul est non-trivial car il contient ∞ (renormalisation),

Exemple (fréquences en MHz) (Schwabl p 188)



Hyperfine

Les noyaux ont un spin et un moment cinétique et un moment magnétique associé

$$\mu = g_I \mu_N I \quad \text{où } I \text{ est le moment cinétique, } (g_I = 5.586 \text{ pour proton})$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M} \quad \text{où } M \sim 2000 m$$

ce moment magnétique est donc beaucoup plus petit que celui des électrons

Comme

$$H_{\text{hyperfin}} = \lambda \vec{I} \cdot \vec{J}$$

on a que $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ est conservé.

Les états avec J donné se sous-divisent !

La structure de niveaux de la page précédente se subdivise encore : (i.e. tenir compte de F et, puis du couplage hyperfin).

$$\underline{2P_{3/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 23.6 \text{ MHz}$$

$$\underline{2S_{1/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 177 \text{ MHz}$$

$$\underline{2P_{1/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 59 \text{ MHz}$$

Schwab
p. 188

2.7 Environnements, champ cristallin, effet J-

21 janvier 2007
15:53

Il faut d'abord se rappeler la forme des orbitales atomiques

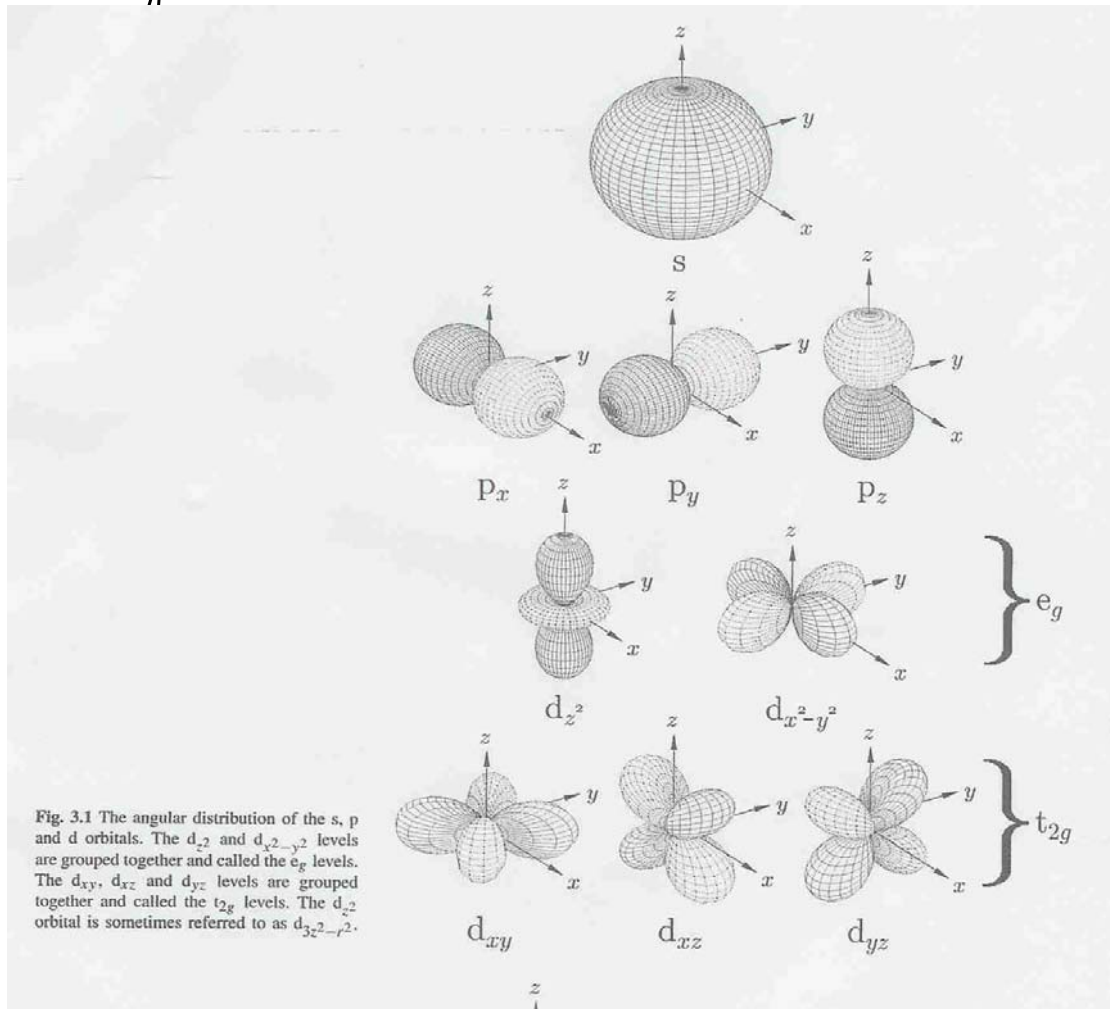


Fig 2-7 Blundell

Les orbitales d sont dégénérées dans un environnement à symétrie sphérique, mais pas en présence des charges des autres atomes (théorie des ligands). Dans un environnement octaédrique ou tétraédrique on regroupe (cf Chap. 3)

$$t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

$$e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

Octaédre → Des considérations simples d'électrostatique montrent que $E_{t_{2g}} < E_{e_g}$

Tétraédre → $E_{e_g} < E_{t_{2g}}$

On retrouve ces environnements beaucoup dans les oxydes métalliques

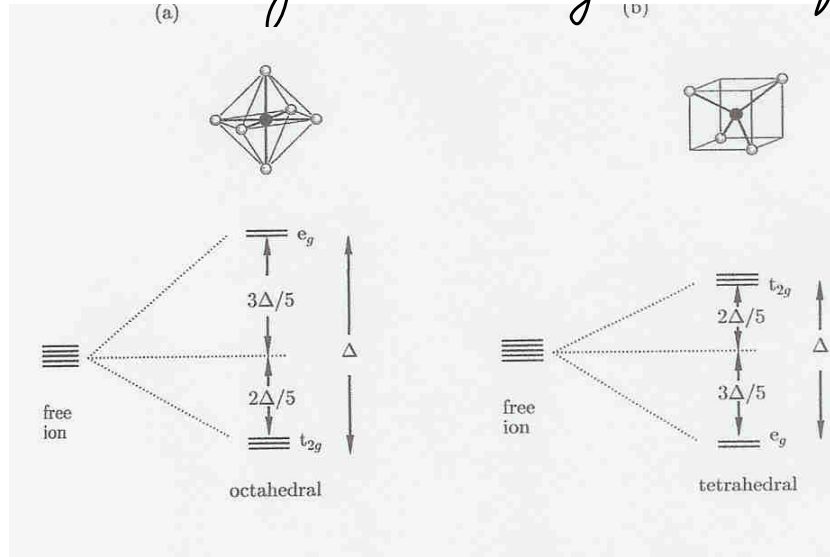
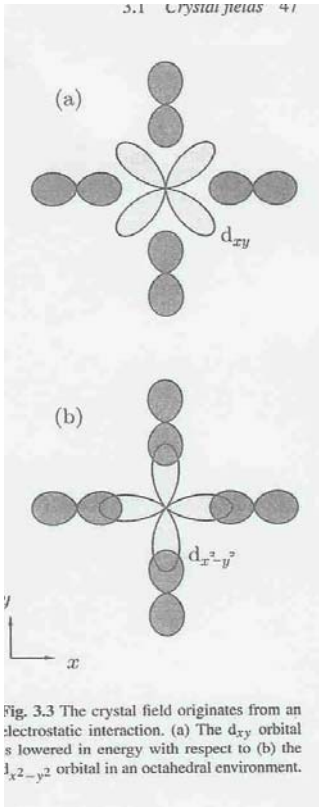
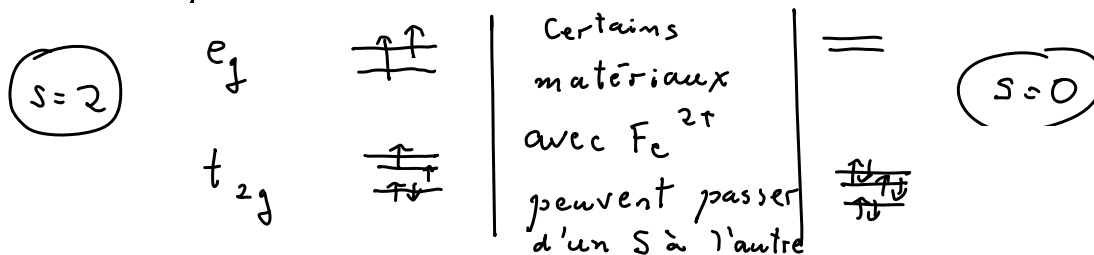


Fig 3-2 Blundell

Fig 3-1 Blundell

Il y a compétition avec U , énergie de double occupation. Par exemple, pour Fe^{2+} qui a $3d^6$
Champ cristallin faible: Champ crist. fort



"Quenching" (élimination) du moment orbital

Pour les éléments 3d sous forme d'oxydes métalliques, la règle de Hund ne semble pas bien fonctionner

Table 3.1 Magnetic ground states for 3d ions using Hund's rules. For each ion, the shell configuration and the predicted values of S , L and J for the ground state are listed. Also shown is the calculated value of $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_B$ for each ion using Hund's rules predictions. This is given the symbol $p_1 = g_J [J(J+1)]^{1/2}$ and the next column lists the experimental values p_{exp} which are derived from measurements on paramagnetic salts containing the relevant ions. This agrees much better with $p_2 = 2[S(S+1)]^{1/2}$, which assumes orbital quenching, so that $L = 0$, $J = S$ and $g_J = 2$.

ion	shell	S	L	J	term	p_1	p_{exp}	p_2
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	$^2D_{3/2}$	1.55	1.70	1.73
V ³⁺	3d ²	1	3	2	3F_2	1.63	2.61	2.83
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	$^4F_{3/2}$	0.77	3.85	3.87
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	2	2	0	5D_0	0	4.82	4.90
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.82	5.92
Fe ²⁺	3d ⁶	2	2	4	5D_4	6.70	5.36	4.90
Co ²⁺	3d ⁷	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	$^4F_{9/2}$	6.63	4.90	3.87
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	3F_4	5.59	3.12	2.83
Cu ²⁺	3d ⁹	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	$^2D_{5/2}$	3.55	1.83	1.73
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0	1S_0	0	0	0

$L = 0$ fonctionne bien. Les autres cas sont plus près de $p_2 = g \sqrt{S(S+1)}$ avec $g = 2$.

C'est comme si on avait $L = 0$

Le champ cristallin domine sur $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$.

Dans ce cas les fonctions propres sont réelles et $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = 0$

car $\vec{L} = -i \vec{r} \times \vec{\nabla}$ est imaginaire pur mais $|0\rangle$ est réel or $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle$ doit être réel car $\vec{L}$ est hermitique.

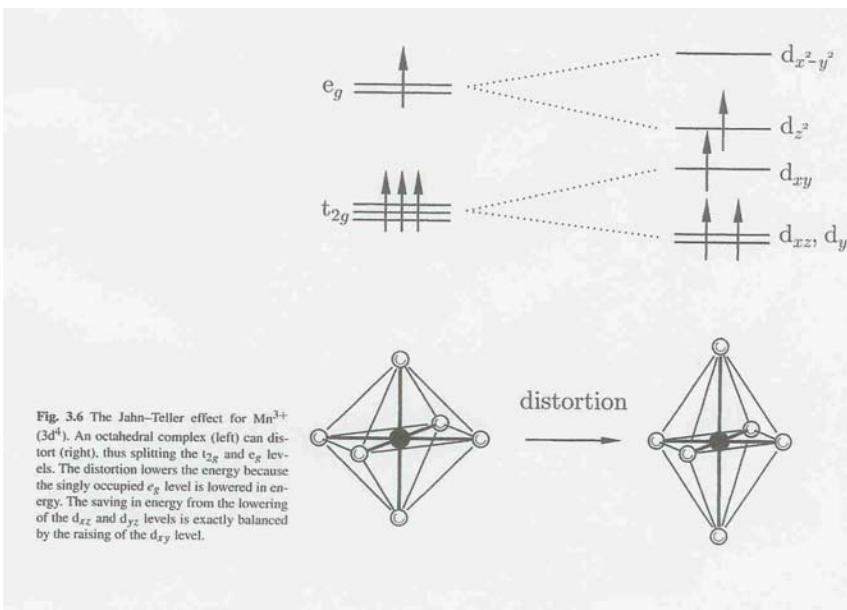
Autre interprétation : $\vec{L}$ précesse dans le champ cristallin.

Effet Jahn-Teller

Jusqu'à maintenant : environnement cristallin
influence propriétés magn.

Nous allons voir que les propriétés magnétiques
peuvent influencer l'environnement cristallin.

La distortion d'un octaèdre par exemple coûte
de l'énergie élastique mais le gain en énergie
électronique peut être plus grand. C'est
l'effet Jahn-Teller illustré ci-dessous pour
 Mn^{3+} ($3d^4$). L'effet n'existe pas pour Mn^{4+} ($3d^3$)



Ch. 3-3 Blundell

Autres effets :

- À haute température la distortion peut changer de direction. C'est l'effet Jahn-Teller dynamique. (à $T=0$ il y a un effet tunnel entre les différentes orientations.)
- Dans les matériaux avec un mélange de Mn^{3+} et Mn^{4+} la distortion peut sauter d'un site à l'autre
- Dans certains matériaux (e.g. $DyVO_4$) l'effet peut se produire de façon coopérative. L'effet Jahn-Teller coopératif.

Effet de l'interaction spin-orbite

En l'incluant comme une perturbation, on trouve que

- Le fondamental contient des contributions avec $L \neq 0$
- Ceci implique que a) $g \neq 2$

b) g devient légèrement anisotrope

Par exemple dans les hauts t_c , $g=2.1$ dans le plan et $g=2.3$ selon l'axe c .

Chapitre 3 : Théorie des groupes

3.1 Définitions

3.2 Exemples

3.3 Représentations

3.4 Groupes de Lie

3.5 $SU(2)$ et $SO(3)$

2.3 Théorie des groupes

2.3.1 Définitions

Les opérations de symétrie décrites en début de chapitre sont telles que la succession de deux opérations de symétrie prise comme un tout est encore une opération de symétrie. Cette propriété est à la base d'une structure mathématique appelée *groupe*. Cette section se veut un survol rapide des concepts les plus simples de la théorie des groupes telle qu'utilisée en physique théorique.

Un *groupe* est un ensemble d'éléments sur lequel une loi de composition (c'est-à-dire un produit) a été définie, satisfaisant aux conditions suivantes :

1. Si a et b appartiennent au groupe G , alors le produit ab appartient aussi à G .
2. Il existe un élément neutre (ou *identité*), noté e , tel que $ea = ae = a$ pour tout élément a de G .
3. Chaque élément a de G possède un inverse a^{-1} tel que $a^{-1}a = aa^{-1} = e$.
4. Le produit est associatif : $(ab)c = a(bc)$

Un groupe est dit *abélien* ou *commutatif* si le produit est commutatif : $ab = ba$. Dans le cas contraire, on le dit *non-commutatif*. Un groupe est dit *fini* (resp. infini) s'il contient un nombre fini (resp. infini) d'éléments. L'*ordre* d'un groupe fini est simplement le nombre d'éléments du groupe. Un groupe est *discret* si ses éléments forment une suite discrète, en correspondance avec les entiers, mais pas nécessairement finie. Il est *continu* dans le cas contraire. Un groupe continu est un *groupe de Lie* s'il possède en même temps la structure d'une variété différentiable, c'est-à-dire, si on peut localement le mettre en correspondance avec $\mathbb{R}^d$ pour le paramétriser ; d est alors la *dimension* du groupe de Lie.

Un *sous-groupe* est un groupe qui est sous-ensemble d'un autre groupe, avec la même règle de multiplication.

2.3.2 Exemples

1. L'ensemble $\mathbb{Z}$ des nombres entiers est un groupe par rapport à l'addition. Ce groupe est infini, discret et abélien. L'ensemble $\mathbb{R}$ des nombre réels est aussi un groupe par rapport à l'addition, mais un groupe continu. Cependant, $\mathbb{R}$ n'est pas un groupe par rapport à la multiplication car l'élément 0 n'a pas d'inverse.
2. L'ensemble des permutations de n objets est un groupe dénoté S_n , le *groupe symétrique* ou *groupe des permutations*. La multiplication est ici la composition des permutations (voir l'appendice 4.5 pour un rappel sur les permutations). Il s'agit d'un groupe non abélien et fini, comportant $n!$ éléments.
3. L'ensemble des translations de l'espace à trois dimensions est un groupe où le produit est la composition des translations. Ce groupe est abélien, infini et continu (il est en correspondance avec $\mathbb{R}^3$, chaque translation étant caractérisée par un vecteur réel).
4. L'ensemble des matrices de rotations dans l'espace à trois dimensions forment un groupe noté $SO(3)$ (pour *Special Orthogonal*). Ce groupe est non abélien et continu. En général $SO(n)$ est le groupe des matrices orthogonales O d'ordre n avec déterminant unité ($\det O = 1$). Le produit de groupe est bien sûr la multiplication des matrices. Bien entendu, $SO(n)$ est un sous-groupe de $SO(n+1)$. Si on relaxe la contrainte $\det O = 1$, on obtient le groupe orthogonal $O(n)$ qui, en plus des éléments de $SO(n)$, contient aussi les réflexions par rapport à un plan quelconque.
5. L'ensemble des matrices non singulières d'ordre n forment le groupe $GL(n)$ (pour *General Linear*). Le groupe $SO(n)$ est un sous-groupe de $GL(n)$.

6. L'ensemble des matrices unitaires d'ordre n forment le groupe $U(n)$. Si on ajoute la condition que le déterminant soit unité, condition compatible avec la multiplication des matrices, on obtient le groupe $SU(n)$.
7. L'ensemble des rotations et des réflexions qui préservent l'aspect d'une structure cristalline forment le *groupe cristallographique* de cette structure. Le groupe cristallographique comporte un nombre fini d'éléments et est un sous-groupe de $O(3)$. On dénombre 32 groupes cristallographiques différents. Si on autorise, en plus des rotations et des réflexions, des translations par un vecteur du réseau cristallin, on peut construire des groupes plus grands, appelés *groupes d'espace*. Il existe 230 groupes d'espace différents.

2.3.3 Représentations

Un groupe est une structure abstraite, qui peut être représentée par des objets plus concrets, en l'occurrence des matrices. Une *représentation* de dimension n d'un groupe G (plus précisément, une *représentation vectorielle*) est un ensemble de matrices d'ordre n qui sont en correspondance avec les éléments du groupe (isomorphisme). Si on désigne par a un élément de G et par $R(a)$ la matrice correspondante, on doit avoir

$$R(ab) = R(a)R(b) \qquad R(a^{-1}) = R(a)^{-1} \qquad (2.73)$$

Un même groupe a généralement plusieurs représentations de dimensions différentes.

On distingue parfois la représentation dite *fondamentale*, qui sert à définir certains groupes. Par exemple, l'ensemble des matrices orthogonales qui définit le groupe $SO(3)$ constitue la représentation fondamentale de ce groupe. $SO(3)$ compte cependant une infinité d'autres représentations.

L'espace vectoriel de dimension n sur lequel les matrices d'une représentation agissent est appelé le *module* de la représentation. Malheureusement, un abus de langage courant donne aussi à cet espace le nom de *représentation* ; le contexte aide généralement à distinguer les deux concepts. C'est sur cet espace que résident les objets qui sont transformés par la représentation du groupe. Le module de la représentation fondamentale de $SO(3)$ est simplement l'espace cartésien de dimension 3. En mécanique quantique, les modules sont des sous-espaces de l'espace des états. Par exemple, l'ensemble des états à moment cinétique orbital l dans un atome (oublions le spin pour le moment) forme le module associé à la représentation de dimension $2l + 1$ de $SO(3)$.

Une représentation est dite *réductible* si le module V correspondant peut être divisé en une somme directe ($V = V_1 \oplus V_2$) telle que V_1 et V_2 ne sont pas mélangés par l'action du groupe. Cela signifie qu'il est possible de choisir une base dans V telle que toutes les matrices de la représentation sont diagonales par blocs, c.-à-d. qu'un élément de V_1 (ou de V_2) demeure dans V_1 (resp. V_2) quand un élément du groupe agit sur lui par l'intermédiaire de la représentation. Dans le cas contraire, la représentation est *irréductible*. Ce sont ces dernières qui sont intéressantes, puisque les représentations réductibles peuvent être obtenues par somme directe de représentations irréductibles.

Un des résultats importants de la théorie des groupes est le *lemme de Schur*, qui stipule que si une matrice H commute avec tous les éléments d'une représentation irréductible, alors H est proportionnel à l'identité. Si H commute avec tous les éléments d'une représentation réductible, alors H est diagonal, et égal à un multiple de l'identité dans chaque sous-module irréductible, la constante de proportionnalité étant a priori différente dans chaque sous-module. En mécanique quantique, si, en raison d'une symétrie, l'hamiltonien H commute avec tous les éléments d'un groupe de transformation, alors H est une constante dans chaque module irréductible du groupe, c'est-à-dire que tous les états appartenant à un même module irréductible

ont la même énergie. C'est ici le principal avantage de la théorie des groupes en mécanique quantique : la classification des niveaux d'énergie. On voit comment la présence de symétries dans un système quantique est reliée à une dégénérescence des niveaux d'énergie : les n états indépendants d'une représentation (module) irréductible de dimension n d'un groupe de symétrie de l'hamiltonien ont tous la même énergie, par le lemme de Schur.

Si un groupe est abélien, chaque élément du groupe commute avec tous les autres et le lemme de Schur s'applique à tous les éléments ! On conclut que la seule représentation irréductible d'un groupe abélien est de dimension 1. Ceci est effectivement ce que nous avons trouvé dans le cas du groupe de translation, la représentation de $T(a)$ étant donnée par la phase e^{-ika} . Il s'agit bien d'une représentation puisque la propriété de groupe $T(a)T(b) = T(a+b)$ y est fidèlement reproduite : $e^{-ika}e^{-ikb} = e^{-ik(a+b)}$.

Une représentation est dite *unitaire* si toutes ses matrices sont unitaires. En mécanique quantique on s'intéresse uniquement aux représentations de ce type. Deux représentations sont dites *équivalentes* si elles sont reliées par une transformation de similitude, provenant par exemple d'un simple changement de base sur le module. En clair, si A est un élément d'une représentation, alors la représentation formée des éléments SAS^{-1} est équivalente à la première, pourvu que la matrice S soit la même pour tous les éléments de la représentation.

Pour être plus précis, les représentations qui sont pertinentes à la mécanique quantique ne sont pas les représentations vectorielles proprement dites, mais les représentations dites *projectives*, qui sont caractérisées par la relation

$$D(a)D(b) = e(a, b)D(ab) \quad (2.74)$$

où $e(a, b)$ est une phase qui dépend des deux éléments a et b . Ceci provient du fait que la propriété de groupe doit être satisfaite non pas par des matrices agissant sur des vecteurs, mais sur des états physiques, qui sont des vecteurs modulo une phase arbitraire. L'espace des états est en réalité un *espace projectif*, c.-à-d. un espace vectoriel sur lequel deux vecteurs qui ne diffèrent que par une constante multiplicative sont identifiés. La propriété de groupe s'énonce alors comme suit : les états $D(a)D(b)|\psi\rangle$ et $D(ab)|\psi\rangle$ doivent être équivalents, ce qui mène à la relation (2.74). Wigner a démontré qu'on pouvait toujours ramener une représentation projective à une représentation vectorielle, parfois multivoque. C'est ce qui se produit dans le cas du groupe $SO(3)$ (voir plus bas).

2.3.4 Algèbres de Lie

Les générateurs d'un groupe, comme par exemple les composantes du moment cinétique pour le groupe de rotation, sont des opérateurs qui agissent sur le module. En général, ces opérateurs ne commutent pas entre eux. Par exemple, les composantes du moment cinétique obéissent aux relations de commutation (2.49). La forme de ces relations de commutation est intimement liée à la structure du groupe de rotation. En principe, cette relation nous permet de calculer des produits d'opérateurs de rotation à partir de l'Éq.(2.48). Il est alors clair que si on arrive à trouver un ensemble de matrices d'ordre n qui satisfont à la relation de commutation ci-haut, il sera possible de trouver une représentation d'ordre n du groupe de rotation, simplement en calculant des exponentielles.

En général, l'ensemble des générateurs d'un groupe de Lie, avec leurs relations de commutation, forment ce qu'on appelle une *algèbre de Lie*. La *dimension* d'une algèbre de Lie est le nombre de générateurs, c'est-à-dire la dimension du groupe de Lie associé. Une représentation d'ordre n d'une algèbre de Lie est, naturellement, un ensemble de matrices d'ordre n qui ont les mêmes relations de commutation entre elles que les générateurs. Le lemme de Schur s'applique aussi à l'algèbre de Lie : si une matrice H commute avec

tous les éléments d'une représentation irréductible de l'algèbre de Lie – en fait, avec tous les générateurs dans cette représentation – alors cette matrice est proportionnelle à l'identité.

L'algèbre de Lie associée à un groupe ne fait qu'explorer le voisinage de l'identité du groupe et ne peut refléter la structure *topologique* du groupe de Lie, qui est une propriété globale. Il est donc possible que deux groupes différents, de même dimension, aient la même algèbre de Lie. C'est le cas notamment des groupes $SO(3)$ et $SU(2)$, tous deux de dimension 3, qui partagent la même algèbre de Lie.

2.3.5 Les groupes $SU(2)$ et $SO(3)$

Concentrons-nous maintenant sur le cas particulier des groupes $SO(3)$ et $SU(2)$ pour illustrer un peu plus explicitement les concepts introduits plus haut.

Le groupe $SU(2)$ est formé de l'ensemble des matrices unitaire d'ordre 2 avec déterminant unité. Ces matrices ont donc la forme suivante :

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \quad |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (2.75)$$

La contrainte $|a|^2 + |b|^2 = 1$ signifie que chaque élément de $SU(2)$ correspond à un point sur la sphère S_3 de rayon unité plongée dans l'espace $\mathbb{R}^4$: il suffit de poser $a = x_1 + ix_2$ et $b = x_3 + ix_4$ pour s'en assurer.

Les matrices de rotations (2.65) calculées pour le spin $\frac{1}{2}$ forment en fait la représentation fondamentale de $SU(2)$. Il est en effet très simple de démontrer que les matrices (2.65) sont unitaires et ont une déterminant unité, pour toutes les valeurs de $\mathbf{n}$ et de θ . Il en ressort que les générateurs de $SU(2)$ sont proportionnels aux matrices de Pauli et qu'ils ont les mêmes relations de commutation que les composantes du moment cinétique : $SU(2)$ et $SO(3)$ ont la même algèbre de Lie. On peut aussi le voir de la façon suivante : si U est une matrice unitaire d'ordre 2 très proche de l'identité, on peut l'écrire comme $U \sim 1 - iK$, où K est une matrice hermitique. Puisque $\det(1 - iK) \sim 1 - i \operatorname{tr} K$, la contrainte $\det U = 1$ devient alors $\operatorname{tr} K = 0$. Donc K est une matrice hermitique d'ordre 2 sans trace et doit de ce fait être une combinaison linéaire des trois matrices de Pauli.

Dans la section 2.2.2 nous avons, sans le dire, construit les représentations irréductibles de l'algèbre de Lie de $SU(2)$ et $SO(3)$. En effet, les $2j + 1$ états permettent de construire une représentation des générateurs J_3 et $J_{\pm}$ et cette représentation est irréductible par construction : tous les états peuvent être obtenus par action successive de J_- sur un seul état ; il n'y a donc pas d'état qui ne puisse être relié à un autre par l'action de $J_{\pm}$.

Les représentations de $SO(3)$ de spin demi-entier ($j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) ont la particularité d'être multivoques, c'est-à-dire qu'à chaque rotation correspondent plus d'une matrice (ici, deux matrices). Ceci se voit facilement pour la représentation (2.65) : il suffit de faire $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$ pour voir que $\mathcal{R}(\mathbf{n}, \theta)$ change de signe, alors que la rotation correspondante est la même. Le même ensemble de matrices n'est pas multivoque si on le considère comme une représentation de $SU(2)$ car, bien évidemment, il s'agit de la représentation qui définit le groupe $SU(2)$.

La possibilité de représentations multivoques de $SO(3)$ est liée à la structure topologique du groupe $SO(3)$; plus précisément, au fait que $SO(3)$ est doublement connexe ($\pi_1(SO(3)) = \mathbb{Z}_2$). Pour démontrer ceci, il suffit de remarquer qu'on peut représenter géométriquement $SO(3)$ comme l'intérieur et la surface d'une sphère de rayon π dont les points opposés sont identifiés. Un point dans cette sphère peut être représenté par le triplet (ξ, θ, φ) en coordonnées sphériques, où $\xi \in [0, \pi]$ est la coordonnée radiale et où (π, θ, φ) est identifié à $(\pi, \pi - \theta, \varphi + \pi)$. La direction spécifiée par θ et φ est alors l'axe de rotation et ξ est l'angle de

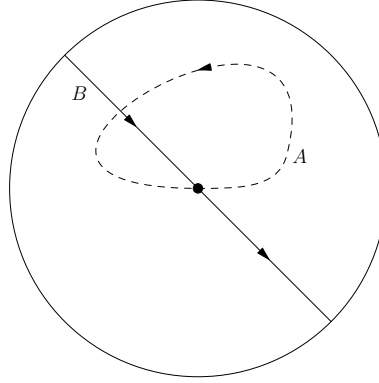


FIG. 2.1: Deux courbes fermées dans $SO(3)$ qui ne sont pas homotopes.

rotation par rapport à cet axe. Le fait que les points opposés de la sphère soient identifiés est essentiel et signifie qu'une rotation de π autour d'un axe est équivalente à une rotation de $-\pi$.

Considérons maintenant une courbe fermée dans $SO(3)$, c'est-à-dire une succession de rotations pouvant représenter physiquement le mouvement d'un corps rigide qui revient à la fin à son orientation de départ. Le fait que $SO(3)$ soit doublement connexe signifie qu'il existe deux catégories de courbes fermées qui ne peuvent être déformées continuellement l'une dans l'autre. Elles sont illustrées à la figure 2.1. L'une de ces courbes fermées correspond à un mouvement rotatoire de 2π autour d'un axe et ne peut être déformé continuellement vers un mouvement rotatoire fermé composé de petites rotations (c.-à-d. proche du centre de la sphère $SO(3)$).

2.4 Lois de conservation

2.4.1 Théorème de Noether

Le *théorème de Noether* stipule que si le lagrangien d'un système classique est invariant par rapport à une certaine transformation continue, alors il existe une quantité conservée associée à cette transformation. Plus précisément, à chaque paramètre du groupe de transformation correspond une quantité conservée. Par exemple, la quantité conservée associée à l'invariance par rapport aux translations est l'impulsion ; celle associée à l'invariance par rapport aux rotations est le moment cinétique. En d'autres termes, l'invariance du lagrangien par rapport à un groupe de transformations a comme conséquence la conservation des générateurs du groupe.

Démontrons ce théorème qui s'applique, rappelons-le, dans le cadre de la mécanique classique. Appelons q la coordonnée généralisée, ou l'ensemble des coordonnées généralisées rassemblées dans un vecteur. Supposons que le lagrangien $L(\dot{q}, q)$ soit invariant par un groupe continu de transformations et en particulier par rapport aux transformations infinitésimales $\delta q = eF(q)$, où e est un paramètre infinitésimal et F est une fonction de q . La variation de la dérivée temporelle de q est $\delta \dot{q} = e\dot{F}(q)$. La variation du lagrangien lors de cette transformation est nulle par hypothèse ; cependant, cette variation est formellement

$$\begin{aligned} \delta L &= e \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \dot{F}(q) + \frac{\partial L}{\partial q} F(q) \right) \\ &= e \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \dot{F}(q) + \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} F(q) \right) \end{aligned}$$

3. THÉORIE DES GROUPES

3.1 Définitions

3.2 Exemples

3.3 Représentations

3.3.1 En général

Toutes les sections qui précèdent se trouvent dans les notes de David Sénéchal

3.3.2 Exemple du groupe D_3

D_3 est le groupe du triangle, ou celui des permutations de trois objets S_3 . On dit que les groupes S_3 et D_3 sont isomorphes. En d'autres mots, ils ont le même nombre d'éléments et ils peuvent être mis en correspondance deux à deux, i.e. qu'ils ont la même table de multiplication. Le nombre d'éléments, h , dans le groupe s'appelle l'ordre du groupe. Le tableau suivant représente les $h = 3! = 6$ éléments du groupe D_3 sous la forme d'une rotation et d'une permutation

Élément	Rotation	Permutation
E	$\mathcal{R}(\hat{z}, 0)$	$1, 2, 3 \rightarrow 1, 2, 3$
A	$\mathcal{R}(\hat{z}, 2\pi/3)$	$1, 2, 3 \rightarrow 3, 1, 2$
B	$\mathcal{R}(\hat{z}, 4\pi/3)$	$1, 2, 3 \rightarrow 2, 3, 1$
K	$\mathcal{R}(\hat{y}, \pi)$	$1, 2, 3 \rightarrow 1, 3, 2$
L	$\mathcal{R}(\hat{l}, \pi)$	$1, 2, 3 \rightarrow 2, 1, 3$
M	$\mathcal{R}(\hat{m}, \pi)$	$1, 2, 3 \rightarrow 3, 2, 1$

Le groupe est ensuite défini par sa table de multiplication qui décrit l'élément du groupe qui correspond à la multiplication de deux autres éléments. "Multiplier" ici veut dire composer les rotations, les faire une à la suite de l'autre. Chaque élément au coeur du tableau représente colonne fois rangée, i.e. le nom apparaissant sur la rangée est appliqué en premier: Si M est au-dessus de la première colonne et K à gauche de la ligne, alors l'élément à l'intersection représente KM .

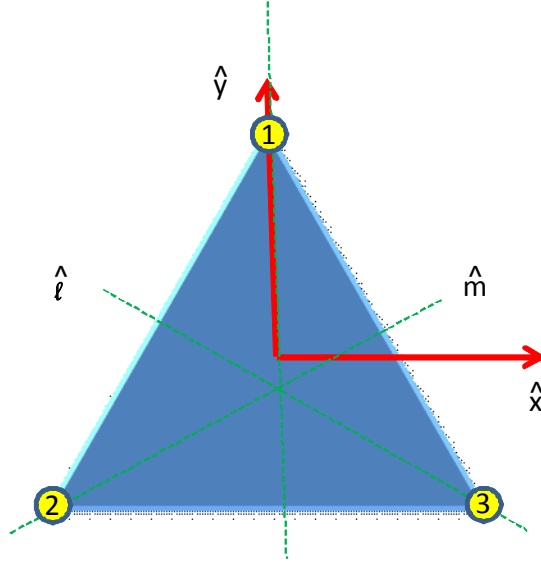


Figure 3-1 Le triangle laissé invariant sous l'action du groupe D_3 . En plus de l'identité et des rotations autour de l'axe $\hat{z}$ par $2\pi/3$ et $4\pi/3$, les éléments du groupe contiennent des rotations de π autour des axes $\hat{y}$, $\hat{l}$ et $\hat{m}$. Sous l'action des éléments du groupe, les sommets numérotés de 1 à 3 se transforment comme s'ils étaient soumis aux $3! = 6$ permutations du groupe S_3 .

	E	A	B	K	L	M
E	E	A	B	K	L	M
A	A	B	E	L	M	K
B	B			M		
K	K					
L	L					
M	M					

On peut voir facilement pourquoi la deuxième rangée prend les valeurs qui y sont indiquées en utilisant la représentation du groupe de permutation. Par exemple, pour

AB on a que B sur 1, 2, 3 $\rightarrow$ 2, 3, 1 puis A sur 2, 3, 1 $\rightarrow$ 1, 2, 3 = E
 AK on a que K sur 1, 2, 3 $\rightarrow$ 1, 3, 2 puis A sur 1, 3, 2 $\rightarrow$ 2, 1, 3 = L
 AL on a que L sur 1, 2, 3 $\rightarrow$ 2, 1, 3 puis A sur 2, 1, 3 $\rightarrow$ 3, 2, 1 = M
 AM on a que M sur 1, 2, 3 $\rightarrow$ 3, 2, 1 puis A sur 3, 2, 1 $\rightarrow$ 1, 3, 2 = K
 AA on a que A sur 1, 2, 3 $\rightarrow$ 3, 1, 2 puis A sur 3, 1, 2 $\rightarrow$ 2, 3, 1 = B

Vous pourrez remplir le reste des cases du tableau. On remarque sur le tableau qu'aucun élément n'apparaît deux fois dans une rangée. C'est un résultat général.

On peut "représenter" ce groupe par des matrices qui décrivent l'action des rotations sur les coordonnées cartésiennes (x, y, z) d'un vecteur.

Rappel sur les matrices de rotation

Avant de passer à l'action, voici un bref rappel sur les rotations en deux dimensions. D'après la définition fondamentale d'une rotation, si on tourne un vecteur en même temps que les axes de coordonnées, les composantes du vecteur ne changent pas. En d'autres mots si $\mathbf{r}$ est un vecteur et $\hat{\mathbf{e}}_i$ un vecteur unité alors que $\mathbf{r}'(\theta)$ et

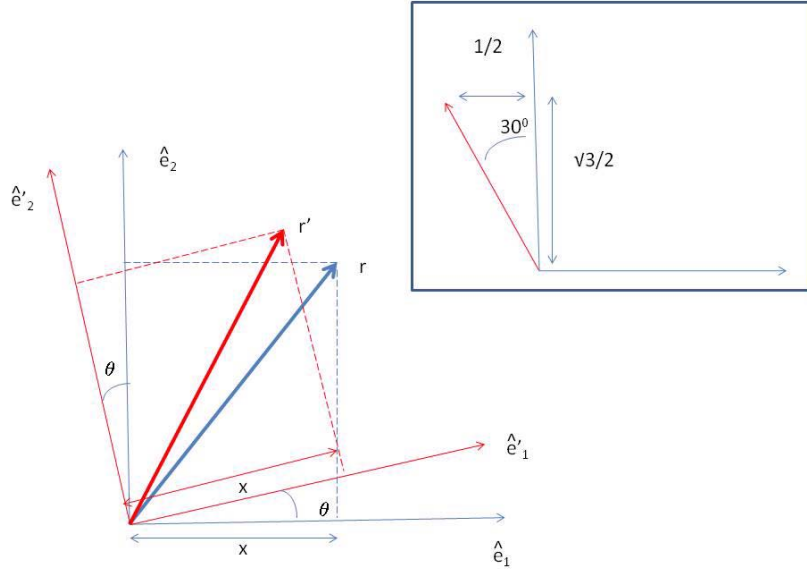


Figure 3-2 Les coordonnées dans le système tourné du vecteur tourné sont les mêmes que les coordonnées du vecteur original dans le système original.

$\hat{\mathbf{e}}'_i(\theta)$ sont les quantités correspondantes tournées, on a que

$$\mathbf{r}'(\theta) \cdot \hat{\mathbf{e}}'_i(\theta) = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (3.1)$$

Si $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}$ est la matrice qui fait la rotation, alors avec $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T$ la transposée, on trouve

$$\mathbf{r}'(\theta) \cdot \hat{\mathbf{e}}'_i(\theta) = (\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta) \cdot \mathbf{r}) \cdot (\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \quad (3.2)$$

$$= (\mathbf{r} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\theta)) \cdot (\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i) \quad (3.3)$$

$$= \mathbf{r} \cdot (\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\theta) \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta)) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i \quad (3.4)$$

$$= \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (3.5)$$

Comme la dernière identité doit être vraie pour tout vecteur $\mathbf{r}$, on a que $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\theta) \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta) = I$, ce qu'on savait déjà.

Pour trouver la matrice $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta)$ pour une rotation dans le plan x, y autour de l'axe $\hat{\mathbf{e}}_3 = \hat{\mathbf{z}}$ d'un angle quelconque, on écrit que les coordonnées de $\mathbf{r}'(\theta)$ sont les mêmes dans le système tourné que les coordonnées originales, i.e. si $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{e}}_1 + y\hat{\mathbf{e}}_2$ alors

$$\mathbf{r}'(\theta) = x\hat{\mathbf{e}}'_1(\theta) + y\hat{\mathbf{e}}'_2(\theta). \quad (3.6)$$

D'après la figure, on peut exprimer $\hat{\mathbf{e}}'_i(\theta)$ en fonction des vecteurs de base originaux comme suit

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}'_1(\theta) &= \cos\theta\hat{\mathbf{e}}_1 + \sin\theta\hat{\mathbf{e}}_2 \\ \hat{\mathbf{e}}'_2(\theta) &= -\sin\theta\hat{\mathbf{e}}_1 + \cos\theta\hat{\mathbf{e}}_2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

ce qui donne, en substituant dans l'équation pour $\mathbf{r}'(\theta)$,

$$\mathbf{r}'(\theta) = x(\cos\theta\hat{\mathbf{e}}_1 + \sin\theta\hat{\mathbf{e}}_2) + y(-\sin\theta\hat{\mathbf{e}}_1 + \cos\theta\hat{\mathbf{e}}_2) \quad (3.8)$$

ce qui veut dire que les coordonnées de $\mathbf{r}'(\theta)$ exprimées dans les vecteurs de base originaux s'écrivent

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

La figure rappelle aussi que $\cos(2\pi/3) = -1/2$ et $\sin(2\pi/3) = \sqrt{3}/2$.

3.3.3 Représentations du groupe D_3

On appelle *module* n'importe quel espace vectoriel sur lequel on peut appliquer les éléments du groupe pour en générer une représentation concrète. Par exemple, si on agit sur les coordonnées cartésiennes avec les éléments d'un groupe, ceux-ci seront représentés par des matrices 3×3 . Nous aurons ainsi généré une représentation 3×3 du groupe. On appelle ces représentations des représentations vectorielles, mais c'est vraiment un mauvais nom.

Utilisons donc le *module* $\mathbf{V}_3$ formé des trois coordonnées cartésiennes pour trouver les 6 matrices 3×3 qui représentent comment chacun des 6 éléments du groupe modifie les coordonnées cartésiennes d'un vecteur tri-dimensionnel. On trouve

$$\begin{aligned} \mathbf{E}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{z}, 0) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{A}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{z}, 2\pi/3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{B}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{z}, 4\pi/3) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{K}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{y}, \pi) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{L}=\mathbf{AK}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{l}, \pi) &= \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{z}, 2\pi/3) \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{y}, \pi) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{M}=\mathbf{BK}: \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{m}, \pi) &= \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{z}, 4\pi/3) \overleftarrow{\mathcal{R}}(\hat{y}, \pi) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Les 6 matrices 3×3 ci-dessus représentent le groupe D_3 . Elles sont diagonales par bloc, ce qui veut dire que cette représentation 3×3 est *réductible*. Elle contient deux représentations *irréductibles*, une par des matrices de dimension 2×2 et une par des matrices de dimension 1×1 . En d'autres mots, le module qui a généré cette représentation par 6 matrices peut se décomposer en deux modules, (x, y) et (z) . Les éléments du groupe mélangent les coordonnées (x, y) mais pas les coordonnées (z) . On écrit que $\mathbf{V}_3 = \mathbf{V}_2 \oplus \mathbf{V}_1$, i.e. $\mathbf{V}_3$ est la somme directe de $\mathbf{V}_2$ et $\mathbf{V}_1$. Les représentations correspondantes sont

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \mathbf{B} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \mathbf{K} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \mathbf{L} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.10)$$

et

$$\mathbf{E}=\mathbf{A}=\mathbf{B}=(1); \mathbf{K}=\mathbf{L}=\mathbf{M}=(-1). \quad (3.11)$$

3.3.4 Changements de base et réductibilité

On peut supposer qu'il est possible de trouver un autre module plutôt que $\mathbf{V}_2$ où les six matrices de la représentation 2×2 sont diagonales. En effet, soit

$$\mathbf{X} = \overleftrightarrow{\mathbf{S}} \mathbf{Y} \text{ où } \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

et $\overleftrightarrow{\mathbf{S}}$ est une matrice de changement de base non-singulière (invertible). Alors si $\overleftrightarrow{\mathcal{R}} \mathbf{X} = \mathbf{X}'$ pour un élément quelconque du groupe, comme $(\overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}} \overleftrightarrow{\mathbf{S}}) \mathbf{Y} = \mathbf{Y}'$, la nouvelle base $\mathbf{Y}$ génère une autre représentation équivalente du groupe. En d'autres mots, en appliquant $\overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1}$ à gauche et $\overleftrightarrow{\mathbf{S}}$ à droite sur chacune des six matrices représentant le groupe, on génère une nouvelle représentation du groupe. En effet, il est facile de vérifier que les règles de multiplication du groupe sont préservées. Si a et b sont deux éléments du groupe tel que $ab = c$ et qu'on dénote $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)$ la représentation d'un élément g , alors

$$\begin{aligned} (\overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(a) \overleftrightarrow{\mathbf{S}}) (\overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(b) \overleftrightarrow{\mathbf{S}}) &= \overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(a) \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(b) \overleftrightarrow{\mathbf{S}} \\ &= \overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(c) \overleftrightarrow{\mathbf{S}}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Existe-t-il une base où cette représentation est diagonale? La théorie des groupes nous donne des outils pour vérifier si c'est le cas ou pas sans y aller à l'aveuglette. On peut deviner que le truc doit être basé sur des quantités qui sont invariantes sous changement de base. Soit la trace, définie par

$$\text{Tr } \overleftrightarrow{\mathcal{R}} \equiv \sum_i \overleftrightarrow{\mathcal{R}}_{ii} \quad (3.14)$$

Cette quantité est invariante sous changement de base. En effet

$$\begin{aligned} \text{Tr } \overleftrightarrow{\mathbf{S}}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}} \overleftrightarrow{\mathbf{S}} &= \sum_{i,j,k} \overleftrightarrow{\mathbf{S}}_{ij}^{-1} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}_{jk} \overleftrightarrow{\mathbf{S}}_{ki} \\ &= \sum_{j,k} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}_{jk} \sum_i \overleftrightarrow{\mathbf{S}}_{ki} \overleftrightarrow{\mathbf{S}}_{ij}^{-1} \\ &= \sum_{j,k} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}_{jk} \delta_{jk} = \sum_i \overleftrightarrow{\mathcal{R}}_{ii} = \text{Tr } \overleftrightarrow{\mathcal{R}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Il suffit de calculer la trace de chacune des six matrices de la représentation et de comparer à ce qui se trouve dans des tables pour décider si la représentation est irréductible ou pas. Nous expliquerons un peu plus loin comment faire ça. Les deux représentations que nous avons trouvées ci-dessus pour le troupe D_3 sont toutes les deux, chacune de leur côté, irréductibles. La représentation originale avec les matrices 3×3 est réductible.

3.3.5 Représentation d'un groupe générée par un module formé de fonctions

Intuitivement, on aimerait savoir l'effet des opérations du groupe sur les harmoniques sphériques disons. Autrement dit, on cherche des ensembles de fonctions qui peuvent former des modules de représentations irréductibles. On verra bientôt que c'est utile pour trouver des états propres d'Hamiltoniens ainsi que

leurs dégénérescences. Pour des ensembles de fonctions, l'analogie de l'équation $\mathbf{r}'(\theta) \cdot \hat{\mathbf{e}}'_i(\theta) = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i$, qui est satisfaite pour un vecteur, devient

$$\phi'(\mathbf{r}') = \phi(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

En d'autres mots la nouvelle fonction dans le système tourné doit pendre la même valeur que la fonction de départ dans le système original non tourné. Pour une rotation d'un angle θ , on a

$$\phi'(\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(\theta) \cdot \mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

ou

$$\phi'(\mathbf{r}') = \phi(\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\theta) \cdot \mathbf{r}'). \quad (3.18)$$

En changeant de variables, cette dernière équation se réécrit

$$\phi'(\mathbf{r}) = \phi(\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\theta) \cdot \mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Prenons par exemple comme module, les trois fonctions

$$\phi_1(\mathbf{r}) = 2xz ; \phi_2(\mathbf{r}) = 2yz ; \phi_3(\mathbf{r}) = z. \quad (3.20)$$

Pour trouver la représentation de l'élément $\mathbf{A}$ du groupe généré par ce module, il suffit d'appliquer notre formule pour la transformation des fonctions Eq.(3.19) avec

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}}^T(\hat{z}, 2\pi/3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

On trouve que le changement de coordonnées donne

$$\phi'_1(x, y, z) = \phi_1\left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y, -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, z\right) \quad (3.22)$$

$$= 2\left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)z \quad (3.23)$$

$$= -\frac{1}{2}(2xz) + \frac{\sqrt{3}}{2}(2yz) \quad (3.24)$$

$$= -\frac{1}{2}\phi_1(x, y, z) + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2(x, y, z). \quad (3.25)$$

De même

$$\phi'_2(x, y, z) = 2\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)z = -\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 \quad (3.26)$$

$$\phi'_3(x, y, z) = \phi_3(x, y, z). \quad (3.27)$$

La représentation de l'élément $\mathbf{A}$ du groupe générée par ce module est donc obtenue de

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 \\ \phi'_2 \\ \phi'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

c'est-à-dire que la représentation $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}_\phi(\hat{z}, 2\pi/3)$ de la rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe $\hat{z}$ (élément $\mathbf{A}$) générée par le module formé des trois fonctions ϕ est donné par

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}}_\phi(\hat{z}, 2\pi/3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

On peut continuer ainsi pour générer toute la représentation, i.e. toutes les matrices.

3.3.6 Lemme de Schur, ou l'utilité de tout ça

Le Lemme de Schur contient deux parties:

a) Si la matrice $\overleftrightarrow{H}$ agissant dans un module qui génère une représentation *irréductible* commute avec toutes les matrices qui représentent chacun des éléments du groupe, i.e.

$$\left[\overleftrightarrow{H}, \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \right] = 0 \quad \forall \text{ élément } g \in G, \quad (3.30)$$

alors

$$\overleftrightarrow{H} = c \overleftrightarrow{I} \quad (3.31)$$

où c est une constante et $\overleftrightarrow{I}$ la matrice identité.

b) Si la matrice $\overleftrightarrow{H}$ agissant dans un module qui génère une représentation *réductible* commute avec toutes les matrices qui représentent chacun des éléments du groupe, i.e.

$$\left[\overleftrightarrow{H}, \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \right] = 0 \quad \forall \text{ élément } g \in G, \quad (3.32)$$

alors

$$\overleftrightarrow{H} = \begin{pmatrix} c_1 \overleftrightarrow{I} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & c_2 \overleftrightarrow{I} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & c_n \overleftrightarrow{I} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

où les c_i sont des constantes et $\overleftrightarrow{I}$ la matrice identité dans chacun des sous-modules ayant généré la représentation réductible.

C'est clair que si $\overleftrightarrow{H}$ est proportionnelle à la matrice identité, alors elle commute avec tous les éléments du groupe. Ce qui est intéressant, c'est plutôt la conclusion que si $\overleftrightarrow{H}$ commute avec tous les éléments du groupe alors elle a la structure indiquée ci-haut.

Sans prouver rigoureusement ce lemme les considérations intuitives suivantes expliqueront l'essentiel de son contenu. Comme

$$\left[\overleftrightarrow{H}, \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \right] = \overleftrightarrow{H} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) - \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \overleftrightarrow{H} = 0 \quad (3.34)$$

implique que

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)^{-1} \overleftrightarrow{H} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) = \overleftrightarrow{H} \quad (3.35)$$

alors si ϕ_i est un état propre de $\overleftrightarrow{H}$ de valeur propre E , i.e.

$$\overleftrightarrow{H} \phi_i = E \phi_i \quad (3.36)$$

alors

$$\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)^{-1} \overleftrightarrow{H} \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \phi_i = \overleftrightarrow{H} \phi_i = E \phi_i \quad (3.37)$$

ce qui veut dire que la fonction ϕ'_i donnée par $\phi'_i = \overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \phi_i$ est aussi une fonction propre de $\overleftrightarrow{H}$ puisqu'en multipliant par la gauche par $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)$ on a

$$\overleftrightarrow{H} \left(\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \phi_i \right) = E \left(\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g) \phi_i \right). \quad (3.38)$$

Si $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)$ est irréductible, cela veut dire qu'il est impossible de diagonaliser $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)$ pour tous les éléments du groupe et donc $\overleftrightarrow{\mathcal{R}}(g)\phi_i$ est en général distinct de ϕ_i . Mais pour toutes ces fonctions, $\overleftrightarrow{H}$ a la même valeur propre E . Il est donc diagonal dans ce module.

Une autre façon de comprendre le résultat ci-dessus est de constater que si un Hamiltonien $\overleftrightarrow{H}$ est invariant sous les opérations du groupe, par exemple l'énergie ne change pas si on fait des rotations de $2\pi/3$ dans un environnement qui a la symétrie d'un triangle, alors toutes les fonctions propres qui sont transformées l'une dans l'autre par les opérations du groupe ont la même valeur propre. *La dégénérescence est égale à la dimension de la représentation irréductible correspondante.* Si la représentation est réductible, cela veut dire qu'on peut la diagonaliser par blocs et que les sous-modules correspondants seront dans ce cas indépendants les uns des autres sous l'action des éléments du groupe. C'est pourquoi dans ce cas on ne peut pas conclure que des fonctions appartenant à des sous-modules différents ont la même valeur propre. C'est pourquoi dans ce cas $\overleftrightarrow{H}$ a la forme de l'équation (3.33).

Remarque 1 *Si le groupe est abélien, en faisant jouer le rôle de $\overleftrightarrow{H}$ tour à tour par tous les éléments du groupe, on voit qu'ils sont tous proportionnels à l'identité, donc toutes les dimensions irréductibles sont de dimension un.*

Exemple 1 *Nous avons dit au chapitre 2 que dans un environnement cubique, les fonctions d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} étaient dégénérées. Cela se voit facilement en regardant la forme des fonctions dans l'environnement cubique. Elles se transforment selon la représentation tridimensionnelle t_{2g} du groupe de symétrie du cube.*

En résumé, la théorie des groupes nous permet d'identifier les dégénérescences d'un hamiltonien. De plus, les modules qui génèrent des représentations irréductibles seront des états propres de l'hamiltonien. Et ces modules ne dépendent que de la symétrie du groupe, pas des détails du Hamiltonien, sauf son invariance. De plus la théorie des groupes aide à trouver ces représentations irréductibles. Bien que nous n'ayons pas prouvé ça de façon générale ni démontré comment cela se fait en pratique, ce que nous avons trouvé pour le moment cinétique au chapitre 2 est un exemple de façon de procéder dans le cas d'un groupe continu. Dans ce cas, la valeur du nombre quantique j identifie chaque représentation irréductible et la dimension de chacune de ces représentations est de $2j+1$ ce qui correspond à la dégénérescence de la représentation irréductible j pour un hamiltonien invariant sous rotation continue.

Exemple 2 *Les ondes planes sont invariantes sous translation, ainsi tous les hamiltoniens qui sont invariants sous translation ont des ondes planes comme fonctions propres. (Dans le cas où il y a plusieurs particules, le vecteur d'onde correspond à la quantité de mouvement totale, pas à celui des particules individuelles).*

3.3.7 Matériel supplémentaire pas au programme

On appelle le caractère d'une représentation la liste des traces des matrices représentant chacun des éléments. On peut aussi construire un tableau des caractères de

toutes les représentations irréductibles d'un groupe donné. Par exemple, pour D_3

$$\begin{array}{rcccccc}
& \mathbf{E} & \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{K} & \mathbf{L} & \mathbf{M} \\
\Gamma^{(1)} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
\Gamma^{(2)} & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\
\Gamma^{(3)} & 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0
\end{array} \quad (3.39)$$

Dans ce tableau nous avons obtenu $\Gamma^{(2)}$ à partir de la représentation unidimensionnelle Éq.(3.11) et $\Gamma^{(3)}$ à partir des traces des matrices de la représentation bidimensionnelle Éq.(3.10). $\Gamma^{(1)}$ est la représentation triviale.

On remarque que si on considère les 6 éléments des lignes comme les composantes d'un vecteur, alors ces vecteurs sont orthogonaux. En d'autres mots, si $\chi^{(i)}(g)$ est la trace de la matrice représentant l'élément g de la représentation irréductible i du groupe, alors

$$\sum_{g=1}^h \left(\chi^{(i)}(g) \right)^* \chi^{(j)}(g) = h \delta_{i,j} \quad (3.40)$$

où $h = 6$ est l'ordre du groupe, i.e. le nombre d'éléments dans le groupe. L'opération de prendre le complexe conjugué est ici inutile, mais on la rajoute pour être plus général. On peut utiliser ce résultat pour prouver facilement que pour une représentation réductible d'un groupe ayant n représentations irréductibles,

$$\begin{aligned}
\chi(g) &= \sum_{i=1}^n a_i \chi^{(i)}(g) \\
a_i &= \frac{1}{h} \sum_{g'=1}^h \left(\chi^{(i)}(g') \right)^* \chi(g').
\end{aligned} \quad (3.41)$$

La théorie des groupes permet aussi de trouver quelles combinaisons linéaires du module génèrent les représentations irréductibles. C'est évidemment très utile. La procédure consiste à définir les opérateurs de projection

$$P^{(i)} = \frac{\ell_i}{h} \sum_g \chi^{(i)}(g) R(g) \quad (3.42)$$

où les ℓ_i sont la dimension de la représentation irréductible i et les $\chi^{(i)}(g)$ sont les caractères définis ci-dessus alors que les $R(g)$ sont les matrices de la représentation réductible. Le résultat de chacune des sommes ci-dessus est une matrice qui est un opérateur de projection ($P^{(i)} P^{(i)} = P^{(i)}$) sur la représentation irréductible i . En agissant avec ces opérateurs sur le module réductible, on peut trouver des modules qui génèrent des représentations irréductibles (qui sont des fonctions propres des hamiltoniens invariants sous l'action des éléments du groupe).

On peut aussi voir à partir du tableau des caractères un cas particulier du théorème "célèbre" qui dit que

$$\sum_{i=1}^n \ell_i^2 = h \quad (3.43)$$

où ℓ_i est la dimension de la représentation irréductible i . On a évidemment que $\ell_i = \chi^{(i)}(E)$. Ce théorème permet de vérifier qu'on a trouvé toutes les représentations irréductibles possibles d'un groupe donné.

On remarque aussi que les colonnes de la table de caractères sont égales entre elles pour les éléments $\mathbf{K}, \mathbf{L}, \mathbf{M}$ et égales entre elles pour $\mathbf{A}, \mathbf{B}$. La colonne pour l'élément $\mathbf{E}$ est différente de toutes les autres. On dit qu'on a trois classes de conjugaisons pour ce groupe. Les colonnes d'une classe donnée sont orthogonales

aux colonnes des autres classes. Il y a autant de classes de conjugaisons que de représentations irréductibles, i.e. trois pour ce groupe. Tous ces résultats sont généraux. Une classe de conjugaison est définie par les sous-ensembles des éléments du groupe qui sont transformés les uns dans les autres sous l'action de conjugaison $g^{-1}Ag$. (Intuitivement, **A** et **B** qui correspondent à des rotations autour de l'axe $\hat{z}$ sont dans une classe de conjugaison différente de **K,L,M** qui correspondent à des rotations de π autour d'autres axes.)

Chapitre 4 : Transitions de phase

4.1 Phases, états de la matière, symétries brisées

4.2 Transitions de phase

- Thermodynamique
- Physique statistique
- Transitions de premier ordre

4.3 Théorie de champ moyen

- Approche de Weiss
- Approche variationnelle
- Dépendance spatiale

4.4 Symétrie et ordre de la transition dans la théorie de Landau.

4.5 Effet des fluctuations: approximation gaussienne

- Approximation du col
- Transformation de Hubbard-Stratonovich
- Théorie de champ moyen comme approximation du col
- Fluctuations gaussiennes

4.6 Critère de Ginzburg

4.7 Lois d'échelle

4.8 Groupe de renormalisation

4.1 Phases, états de la matière, symétrie bri

6 février 2007
15:36

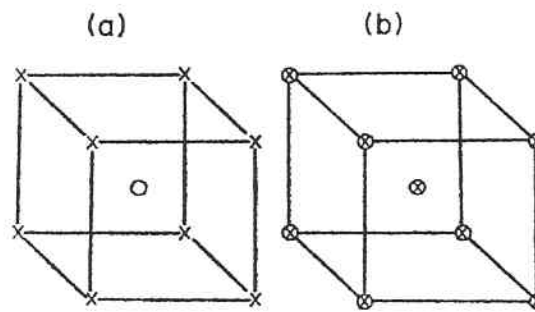
Une phase est caractérisée par sa symétrie

• e.g. Solide cubique,
orthorhombique...

Ferroaimant (tous les spins alignés)

↑ ↑ ↑

Alliage CuZn, ordonné ou désordonné



oCu xZn

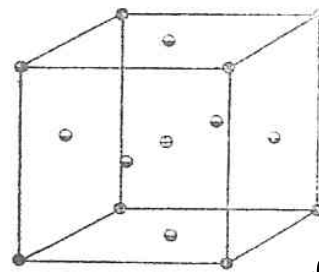
FIG. 61

L.L.

Antiferroaimant

↑ ↓ ↑ ↓ ↑

Ferroélectrique (BaTiO_3)



● Ba ○ O ⊗ Ti

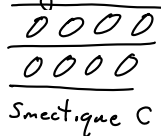
FIG. 60

L.L.

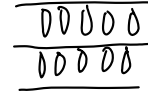
Ba se
déplace v:
Ti et O
⇒
devient tétragonal

Suite :

- crystal liquide (e.g. nématique)



Smectique C



Smectic A

- supraconducteur

Attention : deux phases avec la même symétrie peuvent être différentes

par exemple "liquide" et "gaz"

Il y a une transition entre les deux !

Néanmoins nous allons voir que les phases liquide et gaz ne sont pas si différentes !

Origine physique de l'ordre

Commençons par les aimants :

Nous verrons que l'interaction de Coulomb et le principe de Pauli mènent à une interaction effective entre spins de la forme

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

dans des cas simples. Ici i et j premiers voisins.

- Minimisation de l'énergie

$$\begin{array}{ll} S_i \uparrow, S_j \uparrow & \downarrow \uparrow \text{ minimise l'énergie} \\ S_i \uparrow, S_j \downarrow & \uparrow \uparrow \text{ minimise} \end{array}$$

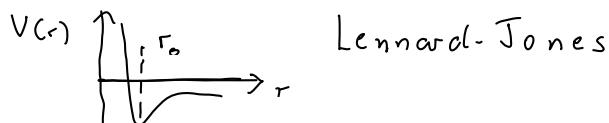
- Maximisation de l'entropie

La solution désordonnée peut avoir une énergie libre plus basse à T élevée

- À $T=0$, effet des fluctuations quantiques (à venir)

Pour les solides :

Un exemple de potentiel d'interaction



L'énergie (mais pas l'entropie) est minimisée si les atomes sont tous à une distance r_0 l'un de l'autre.

Symétrie brisée

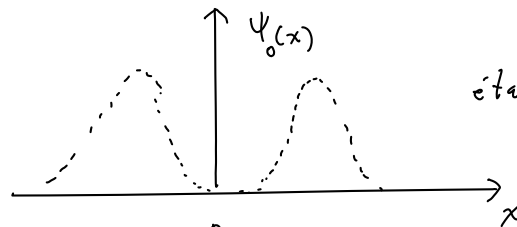
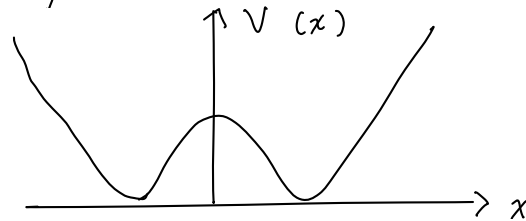
Le ferroaimant, par exemple, brise la symétrie de rotation. En effet, $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ est invariant sous rotation. Comment choisit-on une direction ?

Prenons par exemple la molécule de NH_3 (Blundell p.114)

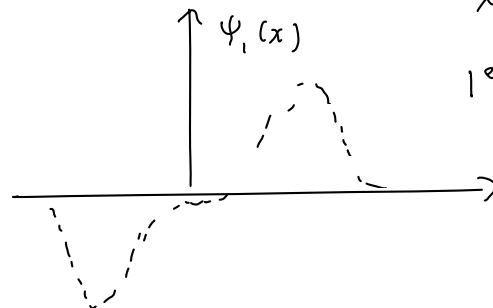


L'atome d'azote peut être en haut ou en bas du plan formé par H_3

Le potentiel est ainsi



état fondamental



1^{er} état excité

Dans l'état fondamental, la molécule est dans les deux états à la fois, en haut et en bas. Si on la prépare dans l'état en haut, elle est dans une combinaison linéaire $[\Psi_0(x) \pm \Psi_1(x)] / \sqrt{2}$ et

Suite

elle oscille dans ce cas entre les deux positions à la fréquence 24 GHz, la fréquence du maser ammoniaque

Avec PH_3 (le phosphore est plus lourd) la fréquence chute d'un facteur 10.

Plus le système est gros, plus la fréquence "tunnel" (ou l'activation thermique) est à basse fréquence. Dans la limite d'un système "infini" (très grand) on peut supposer que le système reste dans un ou l'autre des états.

Autre façon de voir :

Ferroaimant : $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ devient indépendant de $r_i - r_j$ dans la limite où la séparation croît à l'infini. Il y a une "rigidité"

$$(4.1) \lim_{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$$

On appelle $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ une fonction de corrélation. La moyenne est une moyenne "thermique"

$$(4.2) \langle O \rangle \equiv \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H} O]}{\text{Tr} [e^{-\beta H}]} = \frac{\sum_i \langle i | e^{-\beta H} O | i \rangle}{\sum_i \langle i | e^{-\beta H} | i \rangle}$$

où $\sum_i$ est une somme sur un ensemble complet d'états.

Suite :

Suite :

$$(4.3) \lim_{\vec{r}_i - \vec{r}_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \text{cte indep. de } \vec{r}_i, \vec{r}_j$$

est facile à comprendre et ne viole pas l'invariance sous rotation. En effet, si S_i^z est up pour un des états $|i\rangle$, S_j^z aussi est up. Si S_i est down, S_j^z le sera aussi.

Par contre, comment peut-on écrire $\langle S_i \rangle \neq 0$?

Il suffit de constater que, comme le suggère Nt_3

$$\lim_{h \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\text{Tr} [e^{-\beta H - \beta \vec{h} \cdot \vec{S}} S_i^z]}{\text{Tr} [e^{-\beta (H + \vec{h} \cdot \vec{S})}]} \neq 0$$

$\vec{h}$ est un champ infinitésimal qui sélectionnera une direction (c'est sa seule fonction). Même si $\vec{h}$ est infinitésimal

$\vec{h} \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots$ a une énergie très différente de $\vec{h} \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \dots$

On ne sélectionne donc qu'une des possibilités.

Mathématiquement le champ $\vec{h}$ brise la symétrie et il correspond aussi à la réalité physique où l'environnement n'est jamais parfaitement symétrique

Pour les puristes, il suffit de faire le calcul avec (4.3) mais dans ce cas on échantillonne un grand nombre d'états trivialement reliés par une opération de symétrie.

On appelle $\langle S_i^z \rangle$ le paramètre d'ordre pour le ferro.

Remarques additionnelles:

Symétrie brisée:

Il n'est pas vraiment surprenant que

$$\lim_{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle S_i^z S_j^z \rangle = \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle$$

Cette égalité dit simplement que la distribution de probabilité factorise à grande distance. Ce n'est pas surprenant car les variables aléatoires deviennent statistiquement indépendantes. Ce qui est surprenant est que le membre de droite ne s'annule pas lorsqu'il y a invariance sous rotation. C'est surprenant aussi que, dans le membre de gauche, S_i^z reste aligné avec S_j^z même sur de très grandes distances.

La symétrie brisée est une propriété "émergente", c'est-à-dire ici très difficile à prouver rigoureusement. Elle émerge de la limite $V \rightarrow \infty$ et est donc assez subtile.

On peut trivialement retrouver l'invariance sous rotation en utilisant un ensemble statistique qui est une superposition d'ensembles ayant un champ magnétique infinitésimal qui peut prendre une orientation quelconque. Le calcul pour chacune des orientations est identique.

Paramètre d'ordre:

Une définition plus soignée définirait le paramètre d'ordre en considérant une phase par rapport à une autre dans une transition de phase. C'est particulièrement important lorsque les phases ont

particulièrement important lorsque les phases ont la même symétrie, comme dans la transition liquide-gaz.

Dans le cas du ferroaimant, si on prend la phase sans aimantation "paraaimant" comme référence, alors clairement $\langle S_i^z \rangle$ caractérise bien la phase ordonnée (paradoxalement, elle est moins symétrique lorsque ordonnée...)

Exemples :

- Antiferroaimant: Paramètre d'ordre $\langle (-1)^i S_i^z \rangle$

$$\langle (-1)^i S_i^z (-1)^j S_j^z \rangle \xrightarrow{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle (-1)^i S_i^z \rangle \langle (-1)^j S_j^z \rangle$$

où $(-1)^i$ représente la phase

On écrit aussi

$$e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$

e

$$\text{où } \vec{Q} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$$

$$+ - + - + -$$

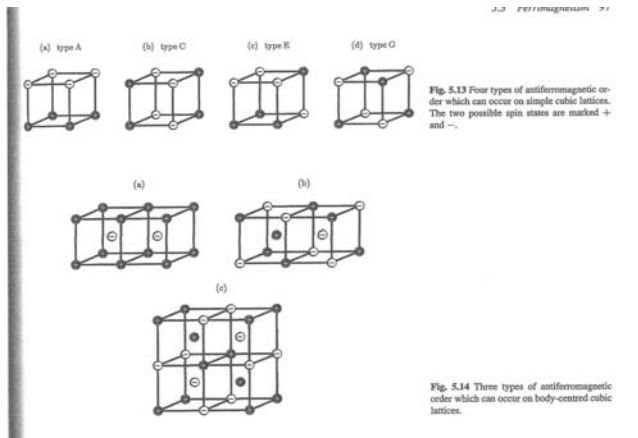
$$- + - + - +$$

$$+ - + - + -$$

$$\leftrightarrow$$

$$a$$

sur un réseau
carré par exemple



cube)

Ch4-514 Blundell

- CuZn

Ici il faut faire référence à la phase désordonnée où il y a autant de chance de trouver un Cu qu'un Zn sur un site.

du

Dans la phase désordonnée $\langle \rho_{\text{Cu}} - \rho_{\text{Zn}} \rangle = 0$

Ici ρ_{Cu} est la densité de Cu en nombre par cellule unité. Dans la phase ordonnée,

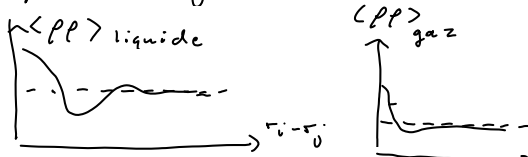
$$\begin{aligned} & \langle (-1)^i [\rho_{\text{Cu}}(\vec{r}_i) - \rho_{\text{Zn}}(\vec{r}_i)] (-1)^j [\rho_{\text{Cu}}(\vec{r}_j) - \rho_{\text{Zn}}(\vec{r}_j)] \rangle \\ &= \langle (-1)^i [\rho_{\text{Cu}}(\vec{r}_i) - \rho_{\text{Zn}}(\vec{r}_i)] \rangle \langle (-1)^j [\rho_{\text{Cu}}(\vec{r}_j) - \rho_{\text{Zn}}(\vec{r}_j)] \rangle \end{aligned}$$

où $(-1)^i$ change de signe sur chaque sous-réseau.

C'est l'analogue de l'antiferroaimant (a) ci-dessus.

Exemples, suite :

- Liquide ou gaz :



C'est la différence de densité qui sera le paramètre d'ordre.

- Ferroélectrique (BaTiO_3) $\langle P^z \rangle$

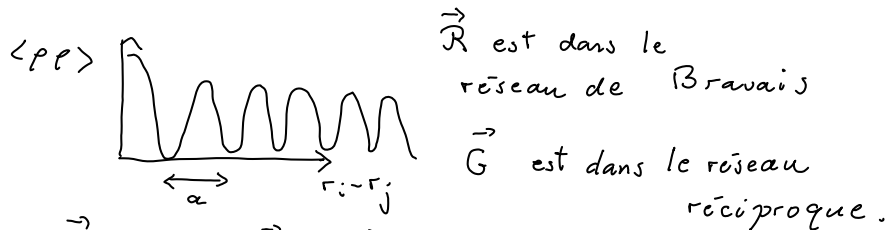
$$\langle P^z(r_i) P^z(r_j) \rangle \xrightarrow{r_i - r_j \rightarrow \infty} \langle P^z(r_i) \rangle \langle P^z(r_j) \rangle$$

où P^z est le moment dipolaire ou la polarisation dans une cellule unité.

- Solide $\langle \rho_G \rangle$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3r_i d^3r_j \langle \rho(r_i) e^{i\vec{G} \cdot (r_i - r_j)} \rho(r_j) \rangle \rightarrow \langle \rho_G \rangle \langle \rho_{-G} \rangle$$

$$\text{où } \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n \quad (n \text{ entier})$$



$$\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} + k\vec{c}$$

où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vecteurs de base

- Supraconducteurs : $\langle c_{\downarrow} c_{\uparrow} \rangle$

$$\underbrace{\langle c_{\uparrow}^{\dagger}(\vec{r}_i) c_{\downarrow}^{\dagger}(\vec{r}_i) c_{\downarrow}(\vec{r}_j) c_{\uparrow}(\vec{r}_j) \rangle}_{\text{Crée une paire d'électrons (paire de Cooper)}} \xrightarrow{\vec{r}_i - \vec{r}_j \rightarrow \infty} \langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow}^{\dagger} \rangle \langle c_{\downarrow} c_{\uparrow} \rangle$$

Ordre hors diagonal
Brise la conservation du nombre de particules

Conséquences de la brisure de symétrie

liquid state corresponds to $S = 0$, full alignment corresponds to $S = 1$.

Table 6.1 The properties of broken symmetry phases. Here $\rho_{\mathbf{G}}$ is the Fourier component of the charge density corresponding to a spatial frequency equal to a reciprocal lattice vector $\mathbf{G}$. The complex wave function in a superconductor is $\psi = |\psi|e^{i\phi}$. The electric polarization $\mathbf{P}$ is the electric dipole moment per unit volume.

Phenomenon	High T Phase	Low T Phase	Order parameter	Excitations	Rigidity phenomenon	Defects
crystal	liquid	solid	$\rho_{\mathbf{G}}$	phonons	rigidity	dislocations, grain boundaries
ferromagnet	paramagnet	ferromagnet	$\mathbf{M}$	magnons	permanent magnetism	domain walls
antiferromagnet	paramagnet	antiferromagnet	$\mathbf{M}$ (on sublattice)	magnons	(rather subtle)	domain walls
nematic (liquid crystal)	liquid	oriented liquid	$S = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$	director fluctuations	various	disclinations, point defects
ferroelectric	non-polar crystal	polar crystal	$\mathbf{P}$	soft modes	ferroelectric hysteresis	domain walls
superconductor	normal metal	superconductor	$ \psi e^{i\phi}$	—	superconductivity	flux lines

Ch. 4- 6-1- Blundell

Rigidité: C'est clair pour un solide; il résiste au cisaillement (comparer aux liquides)

Dans le cas du ferromagnét, essayer de tourner un seul spin fait tourner l'ensemble

Pour un supraconducteur, injecter un courant d'un côté en produit un de l'autre, (sans résistance)

- Excitations: Les états excités peuvent avoir une nature différente selon la symétrie brisée par le fondamental. Si la symétrie brisée est continue, un chargement qui la restaure ne coûte pas d'énergie
 - Par exemple faire une translation d'un crystal
 - Faire tourner la direction d'aimantation

↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗ ↗

Cici il manque une rangée d'atomes)

Remarque: ① Toutes ces propriétés :

- rigidité
- nouveau type d'excitations
- défauts

sont des propriétés "émergentes", conséquences de la symétrie brisée. Elles sont très différentes des propriétés de la phase symétrique dont la symétrie a été brisée.

② Même si l'existence de symétrie brisée ne peut être prouvée de façon rigoureuse que dans quelques cas, elle est observée expérimentalement et elle se comprend bien de la façon suivante par exemple pour le ferroaimant

a) Le fondamental en présence d'un champ externe infinitésimal est $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots \uparrow \uparrow$

b) Les états excités (que nous calculerons) sont des ondes de spin. Ces états à température finie sont peuplés thermiquement: Il se peut que cela mène à des fluctuations suffisamment violentes pour détruire l'ordre à longue portée. C'est le cas en $d=2$ (Théorème de Mermin-Wagner) (si la symétrie brisée est continue).

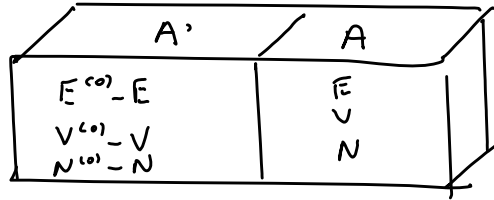
Quand ce n'est pas le cas, l'ordre se maintient. Le système demeure "rigide" malgré l'agitation thermique.

4.2 Transitions de phase

6 février 2007
22:59

Rappels de thermodynamique

Pour un système isolé à l'équilibre, on maximise l'entropie :



$E^{(0)}, N^{(0)}, V^{(0)}$ sont constantes. La paroi permet les échanges. Le système A' est un réservoir

$$S(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) = S'(E^{(0)} - E, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) + S(E, V, N)$$

$$\frac{\partial S_{\text{Tot}}}{\partial E} = -\frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} + \frac{\partial S}{\partial E} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} = \frac{1}{T}$$

$$\text{De même, } \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$\begin{array}{l|l} TdS = dE - \mu dN + p dV & \bullet \text{ Le Hessian de } S \\ dQ = dE + dW & \text{n'a que des valeurs} \\ & \text{propres négatives} \end{array}$$

Autres potentiels T.D. et transfo. de Legendre :

$$(4.4) \quad dE = TdS - p dV + \mu dN$$

$$(4.5) \quad d(E - TS) = -S dT - p dV + \mu dN$$

À partir de $E(S, V, N)$ définissons

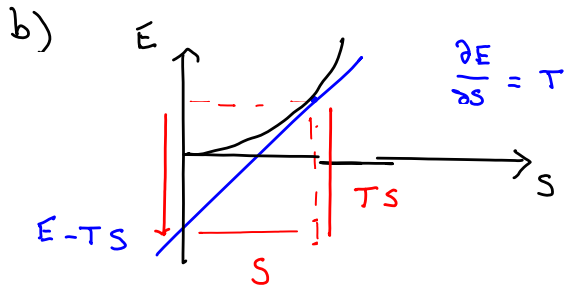
$$F(T, V, N) = E - TS \quad \text{où} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}$$

Alternativement:

$$a) F(T, V, N) = \min_S \{ E - TS \}_T$$

La condition de minimum donne

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, V} = 0$$



(N.B.) La convexité change de signe

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S}} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}}$$

Physique statistique: Voir notes tapées plus loin.

$$(4.6) Z(T, \mu, p, h) = \text{Tr} [e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})}]$$

où $\hat{M}$ est un paramètre d'ordre quelconque et h le champ "conjugué". $\beta = 1/k_B T$

$$(4.7) \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\mu, p, h}$$

$$\langle \hat{M} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial h} \right)_{\beta, \mu, p} \quad \langle \hat{N} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right) \quad \langle \hat{V} \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial p} \right)$$

Donc, si on définit

$$(4.8) \Xi(T, \mu, p, h) = -k_B T \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

on a,

$$(4.9) d\Xi = -k_B \ln Z dT - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} dT$$

$$- \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} d\mu - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial p} dp - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} dh$$

$$\begin{aligned}
 - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{\partial (1/k_B \beta)}{\partial \beta} \\
 &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle \\
 &= E - \mu N + pV - hM \\
 - k_B \ln Z &= \Xi / T
 \end{aligned}$$

$$(4.10) \quad d\Xi = \left[\frac{\Xi - E + \mu N - pV + hM}{T} \right] dT - N d\mu + V dp - M dh$$

Donc, cette relation et (4.7) pour les dérivées, impliquent
(4.11) $\Xi = (E - TS + pV - \mu N - Mh)$ (transf. de Legendre)

$$(4.12) \quad \boxed{d\Xi = -S dT - N d\mu + V dp - M dh}$$

Les paramètres qui caractérisent la symétrie brisée entrent maintenant dans la thermodynamique. Ils deviennent des paramètres macroscopiques

Entropie et matrice densité

Soit $\hat{D} \equiv e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})} / Z$ La matrice densité

Alors : $\text{Tr } \hat{D} = 1$

• Toutes les valeurs propres de $\hat{D}$ sont positives

$$\begin{aligned}
 -k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] &= k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln Z] \\
 &\quad + \frac{1}{T} \text{Tr} [\hat{D} (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})]
 \end{aligned}$$

$$(4.13) \quad = - \frac{\Xi}{T} + \frac{1}{T} \langle \hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M} \rangle = S$$

$$(4.14) \quad \boxed{S = -k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}]}$$

(aussi, S est concave, pas prouvé ici)

Remarques:

- Une valeur moyenne en mécanique quantique s'écrit, pour un état $|m\rangle$:

$$\langle m | \hat{A} | m \rangle$$

On peut aussi écrire

$$\text{Tr} [\hat{D} \hat{A}] \quad \text{où} \quad \hat{D} = |m\rangle \langle m|$$

En effet,

$$\text{Tr} [\hat{D} \hat{A}] = \sum_i \underbrace{\langle i | m \rangle \langle m |}_{\delta_{i,m}} \hat{A} | i \rangle$$

On peut généraliser l'idée à un état qui est un "mélange statistique"

$$\hat{D} = \sum_m p_m |m\rangle \langle m| \quad \text{où} \quad \sum_m p_m = 1$$

plutôt qu'un état pur.

En physique statistique quantique, on fait l'hypothèse que la matrice densité est diagonale dans la base des états propres de l'énergie ou des quantités conservées en général.)

$$p_m = e^{-\beta(E_m)} / Z$$

La matrice densité n'est pas diagonale dans les autres bases.

Remarques :

On peut aussi "dériver" la matrice densité en cherchant à maximiser l'entropie, sujet aux contraintes

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{Tr} [\hat{D} \hat{H}] = E & \text{Tr} [\hat{D} \hat{N}] = N & \text{Tr} [\hat{D}] = 1 \\ \text{Tr} [\hat{D} \hat{V}] = V & \text{Tr} [\hat{D} \hat{M}] = M & \end{array} \right.$$

contraintes dont on tient compte avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange:

$$\begin{aligned} & \delta \left[-k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] + \lambda (\text{Tr} \hat{D} - 1) - \frac{1}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{H}] - E) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\mu}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{N}] - N) - \frac{p}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{V}] - V) + \frac{h}{T} (\text{Tr} [\hat{D} \hat{M}] - M) \right] = 0 \\ 0 = & \text{Tr} \left[\delta \hat{D} \left(-k_B \ln \hat{D} - k_B + \lambda - \frac{1}{T} \hat{H} + \frac{\mu}{T} \hat{N} - \frac{p}{T} \hat{V} + \frac{h}{T} \hat{M} \right) \right] \end{aligned}$$

Comme ceci doit être vrai pour une variation $\delta \hat{D}$ arbitraire, on trouve

$$\hat{D} = e^{(\lambda/k_B - 1)} e^{-\frac{1}{k_B T} [\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M}]}$$

La valeur de $e^{\lambda/k_B - 1}$ se trouve facilement à l'aide de $\text{Tr} \hat{D} = 1$

$$\hat{D} = \frac{e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})}}{Z}$$

$$Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V} - h \hat{M})} \right]$$

4. PHÉNOMÉNOLOGIE DES TRANSITIONS DE PHASE, SYMÉTRIE BRISÉE

4.1 Phases, états de la matière, symétrie brisée

Cette section est dans les notes manuscrites ci-dessus

4.2 Thermodynamique, transitions de phase

4.2.1 La matrice densité en mécanique quantique standard

Le mécanique quantique nous dit que la valeur moyenne d'une observable $\hat{O}$ dans un état *normalisé* $|\psi\rangle$ est donnée par $\langle\psi| \hat{O} |\psi\rangle$. En développant sur un ensemble complet d'états, on obtient:

$$\langle\psi| \hat{O} |\psi\rangle = \sum_i \langle\psi| i\rangle \langle i| \hat{O} |\psi\rangle \quad (4.1)$$

$$= \sum_i \langle i| \hat{O} |\psi\rangle \langle\psi| i\rangle \quad (4.2)$$

$$= \sum_i \langle i| \hat{O} \hat{D} |i\rangle \quad (4.3)$$

$$= \text{Tr} [\hat{O} \hat{D}] \quad (4.4)$$

où la *matrice densité* $\hat{D}$, est définie comme opérateur par

$$\hat{D} \equiv |\psi\rangle \langle\psi|. \quad (4.5)$$

Ce résultat de la mécanique quantique est valable pour un état *pur*. Si l'état est préparé dans une superposition classique, en d'autres mots si nous avons une certaine probabilité p_n que l'état soit $|\psi_n\rangle$, alors la valeur moyenne d'une observable sera donné par la somme pondérée des résultats dans chaque état, en d'autres mots, dans la formule ci-dessus pour la moyenne, nous devrions écrire

$$\hat{D} \equiv \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n|. \quad (4.6)$$

Voilà la matrice densité dans un *état mélangé*. Notez que

$$\hat{D}^2 = \sum_{n,m} p_n p_m |\psi_n\rangle \langle\psi_n| |\psi_m\rangle \langle\psi_m|. \quad (4.7)$$

et donc $\hat{D}^2 = \hat{D}$ seulement pour un état *pur*.

Notez que dans le cas général, pur ou mixte, la matrice densité est normalisée, i.e.

$$\text{Tr} [\hat{D}] = 1 \quad (4.8)$$

Quand un système est en contact avec un environnement, il est utile de travailler avec une matrice densité obtenue en prenant d'abord la trace sur les degrés de liberté de l'environnement. Cette idée, commune en théorie de l'information, se retrouve aussi dans des méthodes numériques où on réduit la taille de l'espace de Hilbert en traitant une partie du système comme un environnement. Cette idée est derrière la renormalisation de la matrice densité de Steve White. La théorie de l'information a aidé à améliorer cette approche.

4.2.2 Postulat de base et équilibre thermodynamique

La physique statistique nous dit que les quantités conservées jouent un rôle particulier. En effet, à l'équilibre, la matrice densité ne peut pas dépendre du temps. Elle ne peut donc dépendre que des quantités conservées et des contraintes extérieures, comme l'énergie E le volume V , le champ gravitationnel $\mathbf{g}$, magnétique $\mathbf{H}$ etc. Ce qui veut dire que la matrice densité est diagonale dans la base de l'énergie totale, du nombre total de particules, du moment cinétique total etc.

Tout ce qui nous reste à faire est de spécifier p_n . Le postulat de base de la physique statistique est que dans un système *isolé*, tous les états macroscopiques cohérents avec les valeurs des quantités conservées sont équiprobables. C'est l'ensemble microcanonique où les p_n sont identiques pour tous les états propres de l'énergie $|\psi_n\rangle$ contenus dans un petit interval qui tient compte de l'incertitude de nos mesures.

La probabilité d'un état macroscopique donné, par exemple un système composé de deux sous-systèmes ayant une énergie totale E dans une partie du système et $E^{(0)} - E$ dans l'autre (où $E^{(0)}$ est l'énergie totale du système total isolé) s'obtient donc en comptant le nombre d'états microscopiques qui y correspondent

$$P(E) = \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) / \Omega_{tot} \quad (4.9)$$

$$\equiv \frac{1}{\Omega_{tot}} \exp[\ln(\Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E))] \quad (4.10)$$

$$= \frac{1}{\Omega_{tot}} \exp[\ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E^{(0)} - E)] \quad (4.11)$$

$$\equiv \frac{1}{\Omega_{tot}} \exp[(S(E) + S'(E^{(0)} - E))/k_B] \quad (4.12)$$

où on a donc défini $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$. L'état le plus probable est aussi l'état d'équilibre. Il s'obtient donc en maximisant l'entropie totale, i.e. $S(E) + S'(E^{(0)} - E)$ par rapport à E

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E'} \quad (4.13)$$

En confirmité avec nos notions intuitives, on définit donc la température absolue par

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (4.14)$$

Dans le cas général, prenant le champ magnétique H dans une direction particulière pour simplifier la notation, on a

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,H} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N,H} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V,H} dN + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{E,V,N} dH. \quad (4.15)$$

On rajoute autant de variables qu'il y a de quantités conservées et de champs externes. Toutes les dérivées premières doivent être égales à l'équilibre. En prenant $dS = 0$, $dN = 0$, $dH = 0$ on obtient

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N,H} = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N,H}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,H}} = \frac{p}{T}. \quad (4.16)$$

En effet, la pression est relié au travail mécanique quasistatique, i.e. à entropie constante, $p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N,H}$.

Continuant ainsi, on trouve

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V,H} = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V,H}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,H}} = - \frac{\mu}{T} \quad (4.17)$$

où μ est le potentiel chimique

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{E,V,N} = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial H} \right)_{S,V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,H}} = \frac{M}{T} \quad (4.18)$$

où M est l'aimantation.

L'expression général pour la différentielle de l'entropie Eq.(4.15) se réécrit donc avec ces définitions

$$TdS = dE + pdV - \mu dN + MdH \quad (4.19)$$

qui est l'équation de base pour la thermodynamique.

4.2.3 Potentiels thermodynamiques et transformées de Legendre

Une idée importante de thermodynamique est celle des potentiels. Si on connaît l'entropie en fonction des quantités mécaniques et des contraintes (volumes, champs) alors on connaît toute la thermodynamique. C'est-à-dire, comme nous l'avons dans la dernière équation ci-haut,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{\mathbf{M}}{T} \cdot d\mathbf{H} \quad (4.20)$$

donc on peut obtenir temperature T , pression p and potentiel chimique μ et aimantation $\mathbf{M}$ simplement en prenant des dérivées de l'entropie par rapport à E, V, N, H .

Les paires de variables $(1/T, S)$ $(p/T, V)$ $(-\mu/T, N)$ $(M/T, H)$ sont conjuguées du point de vue de S . Du point de vue de l'énergie, dE , ces paires de variables conjuguées sont (T, S) , (p, V) , (μ, N) , $(\mathbf{M}, \mathbf{H})$. Plutôt que d'utiliser E, V, N, H comme variables indépendantes, étant donné la concavité de l'entropie et l'unicité de l'état d'équilibre, on peut écrire S comme fonction de n'importe quelle des variables. Néanmoins, les variables mécaniques sont les plus naturelles pour l'entropie. L'entropie joue le rôle d'un potentiel thermodynamique. En fonction de toutes les variables macroscopiques ou microscopiques qui ne sont pas fixées par E, V, N, H , l'entropie est maximale à l'équilibre.

Remarque 1 *Lorsqu'il y a des symétries brisées, des variables additionnelles doivent être ajoutées. Par exemple, dans un antiferroaimant, on rajouterait un terme $\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H}_s$ pour l'aimantation alternée dans le champ alterné qui brise la symétrie (qu'on peut mettre égal à zéro à la fin)*

$$dE = TdS - pdV + \mu dN - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} - \mathbf{M}_s \cdot d\mathbf{H}_s \quad (4.21)$$

Il y a d'autres potentiels. Par exemple, pour un système en contact avec un réservoir de chaleur, le travail qu'on fait sur ce système à température constante n'est pas le seul à augmenter l'énergie interne, il y a aussi de la chaleur qui peut être absorbée du réservoir. Le travail mécanique dW fait sur le système mène alors à un changement d'énergie interne $d(E - Q)$. Comme à température constante $Q = TS$, il est naturel de définir l'énergie libre de Helmholtz

$$F = E - TS \quad (4.22)$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N,H} \quad (4.23)$$

La règle est d'utiliser la dernière équation pour la température afin d'éliminer l'entropie comme variable afin que F soit une fonction de T plutôt que de S . Dans le cas général, le changement d'énergie libre d'un système est donné par

$$dF = dE - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN - MdH. \quad (4.24)$$

L'énergie libre de Helmholtz peut s'écrire en fonction de n'importe quelle variable thermodynamique qu'on désire choisir comme indépendante (en respectant le nombre maximum!), par exemple ici T, V, N, H sont les plus naturelles puisque S, p, μ, M s'obtiennent simplement en prenant des dérivées partielles de F . À T, V, N, H fixe, l'énergie libre est un minimum plutôt qu'un maximum comme l'entropie.

Le changement de S à T comme variable naturelle c'est fait par la paire d'équations (4.22, 4.23). C'est la structure générale d'une transformée de Legendre. F et E sont des potentiels, et la soustraction du produit des variables conjuguées $TS = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} S$ relie les deux potentiels.

On peut aussi écrire la transformation de Legendre (en laissant tomber toutes les variables qui ne changent rien pour être plus clair) sous la forme

$$F(T) = \min_S [E(S) - TS] \quad (4.25)$$

Il y a aussi une définition graphique.

On rencontre les transformées de Legendre en mécanique en passant du lagrangien à l'hamiltonien. Cette transformation est extrêmement utile en physique statistique.

Remarque 2 *Notez que la concavité du potentiel change sous une transformation de Legendre*

$$(\partial^2 E / \partial S^2) = (\partial T / \partial S) = 1 / (\partial S / \partial T) = -1 / (\partial^2 F / \partial T^2).$$

4.2.4 Matrice densité en physique statistique

Les autres ensembles sont obtenus de la manière habituelle en considérant l'ensemble microcanonique formé du système d'intérêt et de différents réservoirs d'énergie, de

particule, de volume etc. Dans l'ensemble canonique par exemple, obtenu par contact avec un réservoir de chaleur, la probabilité d'un état macroscopique d'énergie E pour le système et $E^{(0)} - E$ pour le réservoir s'obtient par série de Taylor en utilisant le fait que le réservoir (prime) est beaucoup plus gros que le système

$$\begin{aligned} P(E) &= \Omega(E) \Omega'(E^{(0)} - E) / \Omega_{tot} \\ &\sim \frac{1}{\Omega_{tot}} \Omega(E) \Omega'(E^{(0)}) \exp\left(-\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} E\right). \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$= \frac{\Omega'(E^{(0)}) \Omega(E)}{\Omega_{tot}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} E\right) \quad (4.27)$$

Remarquez qu'on ne peut pas développer directement $\Omega'(E^{(0)} - E)$ en puissance de $(E^{(0)} - E)$ car $\Omega'(E^{(0)} - E) \sim (E^{(0)} - E)^f$ où f est le nombre de degrés de liberté. Le développement tel qu'on l'a fait, en prenant l'exponentielle d'abord, est permis. En considérant chaque état séparément on a donc

$$p_n = e^{-\beta E_n} / Z$$

où Z est la fonction de partition qui permet de normaliser la probabilité

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

et

$$\beta = (k_B T)^{-1}.$$

À partir de cette distribution de probabilité, on peut écrire la matrice densité dans l'ensemble canonique sous la forme

$$\hat{D} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (4.28)$$

$$= \sum_n \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (4.29)$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien et $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$. Dans la dernière égalité nous avons utilisé la relation de fermeture. Avec cette définition,

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle \psi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \psi_n \rangle = \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}}]$$

Dans l'ensemble grand canonique, obtenu par contact avec un réservoir de chaleur et de particule, on aurait

$$\Xi = \text{Tr} [e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}], \quad (4.30)$$

où le grand potentiel Ω est obtenue de

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi = E - TS - \mu N.$$

4.2.5 Formule reliant l'entropie et la matrice densité

Dans l'ensemble microcanonique, tous les états correspondant à une énergie donnée sont équiprobables, donc

$$\hat{D} = \frac{1}{\Omega} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (4.31)$$

En définissant l'entropie par

$$S \equiv -k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] \quad (4.32)$$

on retrouve immédiatement notre résultat précédent, i.e. dans la base diagonale

$$S \equiv -k_B \sum_n p_n \ln p_n = -k_B \sum_n \frac{1}{\Omega} \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right) \quad (4.33)$$

$$= k_B \ln(\Omega). \quad (4.34)$$

Les propriétés importantes de l'entropie incluent l'extensivité et la concavité. L'entropie joue aussi un rôle majeur en théorie de l'information.

La formule donnée ci-dessus reliant entropie et matrice densité, Eq.(4.32), est générale. On peut le vérifier par exemple dans l'ensemble canonique où on sait que

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{\text{Tr} [\hat{D} \hat{H}] + k_B T \ln Z}{T} \quad (4.35)$$

$$= \frac{\text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \hat{H} \right] + k_B T \ln Z}{T} \quad (4.36)$$

$$= \frac{\text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} (-k_B T) \ln e^{-\beta \hat{H}} \right] + k_B T \text{Tr} [\hat{D} \ln Z]}{T} \quad (4.37)$$

$$= \frac{\text{Tr} \left[\hat{D} (-k_B T) \ln \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \right]}{T} = -k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] \quad (4.38)$$

Remarque 3 Les différents ensembles peuvent aussi être obtenus en maximisant l'entropie $-k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}]$ sujette aux contraintes correspondant à chacun des ensembles. Par exemple, dans l'ensemble canonique, l'énergie moyenne est spécifiée et la probabilité est normalisée.

4.2.6 Transformation de Legendre du point de vue de la physique statistique

Puisque

$$-\frac{F}{T} = S - \frac{E}{T} \quad (4.39)$$

$$= S - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} E \quad (4.40)$$

on peut interpréter $-F/T$ comme la transformée de Legendre de l'entropie micro-canonique, qui prend la forme que nous avons déjà démontrée:

$$S(E) = -k_B \text{Tr} [\hat{D} \ln \hat{D}] = k_B \ln \Omega(E) \quad (4.41)$$

Donc, du point de vue de la physique statistique, la transformée de Legendre de l'entropie s'obtient de

$$-\frac{F}{T} = k_B \ln Z = k_B \ln \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.42)$$

$$= k_B \ln \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (4.43)$$

$$= k_B \ln \sum_E e^{\ln \Omega(E)} e^{-\beta E} \quad (4.44)$$

$$= k_B \ln \sum_E e^{(S(E) - E/T)/k_B} \quad (4.45)$$

Alors que l'entropie microcanonique est une fonction de l'énergie des microétats, sa transformée de Legendre est sommée sur l'énergie et est une fonction de $1/T$, le coefficient de E à la fois dans l'expression thermodynamique de la transformée de Legendre Eq.(4.39) et de l'expression statistique Eq.(4.45). Remarquez que ce qui apparaît dans l'exposant à la dernière équation (4.45) a la même structure que le membre de droite de la transformée de Legendre Eq.(4.39). L'équivalence entre $-F/T$ et $S - E/T$ se prouve facilement à l'aide de l'approximation du col pour la somme sur les énergies Eq.(4.45) dans la limite thermodynamique. L'énergie E dans le cas thermodynamique est vraiment l'énergie moyenne du point de vue de la mécanique statistique.

Remarque 4 On sait que

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (4.46)$$

$$= -\frac{\partial (-F/T)}{\partial (1/T)} \quad (4.47)$$

ce qui clarifie la connexion entre la définition statistique et thermodynamique de l'inverse de la transformée de Legendre Eq.(4.45):

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} = \left(-\frac{F}{T}\right) - \frac{\partial (-F/T)}{\partial (1/T)} \frac{1}{T} \quad (4.48)$$

L'expression bien connue pour l'énergie dans l'ensemble canonique Eq.(4.46) peut aussi être trouvée directement sous sa forme équivalente Eq.(4.47) directement du de l'expression statistique pour $-F/T$.

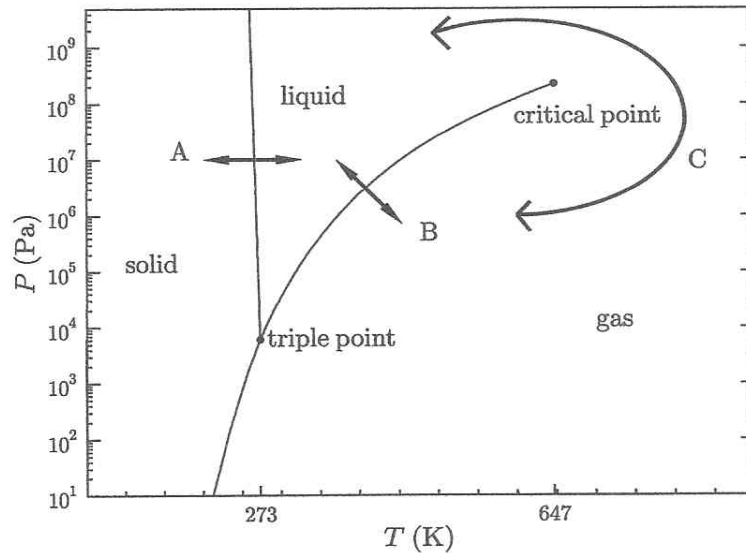
4.2.7 Transitions de phase de premier et de deuxième ordre

Voir à partir de la section 4.1.1 des notes de Claude Bourbonnais

<http://www.physique.usherbrooke.ca/tremblay/cours/PHY-740/STAT.pdf>

Transitions de phase du premier ordre (Bourbon. 4.1.1)

Eau



Ch. 4 - 6.4 - Blundell

- A : Entre deux phases de symétrie différente
- La ligne s'arrête à ∞ ou sur d'autres lignes de transition
- B : Entre deux phases de même symétrie.
- La ligne peut s'arrêter à un point critique.

En A, on a une symétrie ou on ne l'a pas. On peut donc toujours discerner les phases. On ne peut aller continuellement d'une à l'autre.

Étudions d'abord la transition B. On a deux phases en coexistence, disons phases 1 et 2.

Soit $\boxed{dG = -SdT + Vdp}$
 $G = \mu N$ (Gibbs - Duhem)

Preuve:

$$\lambda G(T, p, N) = G(T, p, \lambda N)$$

$$G = \left. \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right|_{T, p} = \frac{\partial G}{\partial (\lambda N)} \frac{\partial (\lambda N)}{\partial \lambda} = \mu N$$

- À la ligne de transition, pour l'équilibre:

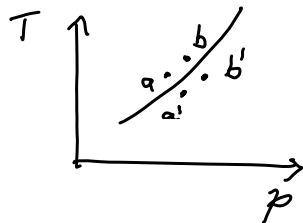
$$\mu_1 = \mu_2, \text{ i.e. } g_1 = g_2 \text{ où } g_1 = G_1/N_1, \quad g_2 = G_2/N_2$$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \text{ définit } T_c(p) \text{ ou } p_c(T) \text{ une ligne}$$

- Si on a 3 phases à l'équilibre,

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p) \text{ ne peut être satisfait qu'en un point (pt. triple)} \\ \text{(cas particulier de la règle des phases de Gibbs)}$$

- Si on se déplace dans chaque phase, le long de la ligne de transition



$$dg_1 \text{ (de } a \text{ à } b) = dg_2 \text{ (de } a' \text{ à } b' = a, b)$$

$$\frac{\partial g_1}{\partial T} dT + \frac{\partial g_1}{\partial p} dp = \frac{\partial g_2}{\partial T} dT + \frac{\partial g_2}{\partial p} dp$$

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} - \frac{\partial g_2}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} - \frac{\partial g_2}{\partial p} \right) dp = 0$$

L'équation pour la ligne de transition est donc

$$(N_1 + N_2) dT + (N_1 - N_2) dp = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{N_1 - N_2}{N_1 - N_2} \quad \text{équation de Clausius-Clapeyron. } \left(\begin{matrix} N = S/N \\ N = V/N \end{matrix} \right)$$

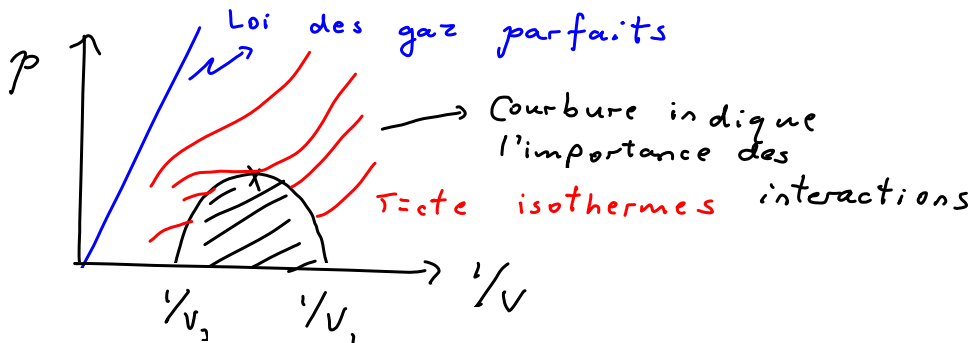
(N.B.) $+ (S_1 - S_2)$ est la chaleur latente !

Il faut chauffer ou refroidir à $T = \text{cte}$ pour passer d'une phase à l'autre

Le long de la ligne solide-liquide $\left\{ \begin{matrix} V_{\text{eau}} < V_{\text{glace}} \\ S_{\text{eau}} > S_{\text{glace}} \end{matrix} \right.$
(quantités normalisées par particule)

d'où $\frac{dp}{dT} < 0$ tel qu'observe. C'est plutôt rare.

Quel volume a-t-on sur la ligne de transition ?

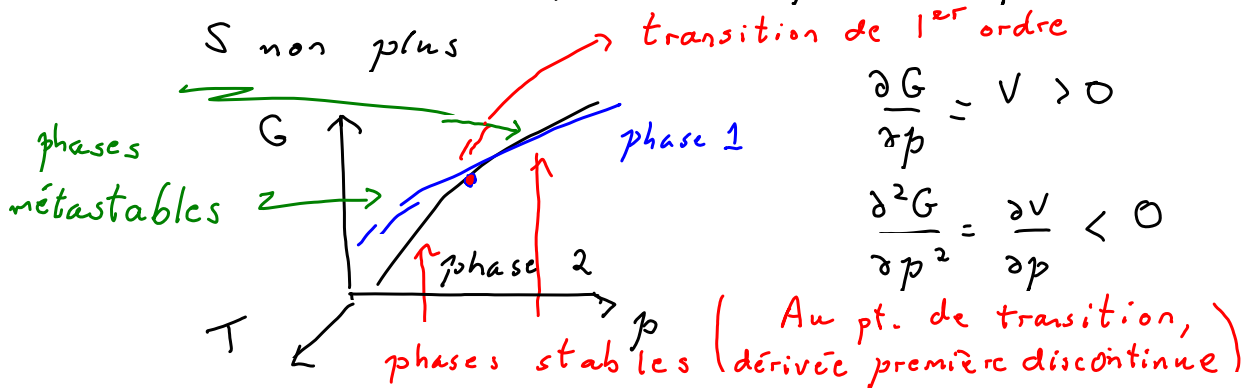


$$V = x V_1(T, p) + (1-x) V_2(T, p)$$

x = fraction de la phase 1.

À la transition, V n'est pas fixé par G

Si non plus



$$\frac{\partial G}{\partial p} = V > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{\partial V}{\partial p} < 0$$

(Au pt. de transition,)

4.2 Transitions de phase

6 février 2007
22:59

Dans chacune des phases la transfo. de Legendre est bien définie, mais pas au pt. de transition lui-même. (Voir la construction géométrique).

On peut quand même trouver $E(S, V)$. Il y aura 2 solutions au point de transition,

$$E_1 = G_1 - pV_1 + TS_1 \quad \text{ou} \quad E_2 = G_2 - pV_2 + TS_2$$

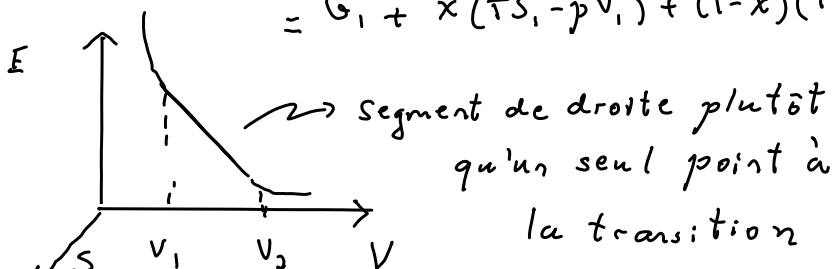
Il y a coexistence de phase. On peut trouver $p(S_1, V_1)$ et $T(S_1, V_1)$ ou $p(S_2, V_2)$ et $T(S_2, V_2)$ qui sont identiques. Dans le régime de coexistence

$$E = x(G_1 - pV_1 + TS_1) + (1-x)(G_2 - pV_2 + TS_2)$$

$$= G_1 + x(TS_1 - pV_1) + (1-x)(TS_2 - pV_2)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p < 0$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} > 0$$



La fraction x détermine le volume et l'entropie

Singularités autour du point critique: (ou vice-versa)

On s'attend à $V_1 - V_2 \propto (T - T_c)^\beta$ le long de ligne de transition

Exercice: Refaire pour la transition magnétique dans le plan (H, M)

4.3 Théorie de champ moyen

7 février 2007
14:26

Approche de Weiss

Nous traiterons le cas ferromagnétique qui est le plus simple. ($J > 0$)

$$\text{Soit (4.13)} \quad \mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B B \sum_i S_i^z$$

On suppose $J_{ij} = 0$ sauf si i et j premiers voisins.

On verra que même à $B = 0$ il y a aimantation persiste. On suppose qu'à cause de l'ordre à longue portée on peut écrire $\langle \vec{S}_j \rangle = \langle S^z \rangle$, (direction choisie par B^z) ce qui suggère

$$(4.14) \quad \mathcal{H} = -Jz \sum_i \left(S_i^z \langle S^z \rangle + \langle S^z \rangle S_j^z \right) - g\mu_B B \sum_i S_i^z$$

où $z = \#$ de premiers voisins.

On a maintenant un Hamiltonien pour des spins indépendants

$$(4.15) \quad \mathcal{H} = - (2Jz \langle S^z \rangle + g\mu_B B) \sum_i S_i^z \\ \equiv -A \sum_i S_i^z \quad \text{où } S_i^z = \pm 1/2$$

On obtient facilement

$$(4.15) \quad Z = \left(e^{-\beta A/2} + e^{\beta A/2} \right)^N = \text{Tr} [e^{-\beta \mathcal{H}}]$$

$$(4.16) \quad N \langle S_i^z \rangle = \frac{1}{g\mu_B/\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{g\mu_B/\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial B} \\ = \frac{N}{\beta} \frac{e^{\beta A/2} - e^{-\beta A/2}}{e^{-\beta A/2} + e^{\beta A/2}} \frac{\beta}{2} \\ = \frac{N}{2} \tanh \frac{\beta A}{2}$$

$$(4.17) \quad \boxed{\langle S_z^2 \rangle = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta (2J_z \langle S_z \rangle + g\mu_B B)}{2}}$$

cette valeur moyenne est indépendante de i

On voit aisément des cas limites:

$$(4.18) \quad \beta \rightarrow 0 \quad \langle S_z^2 \rangle = \frac{1}{2} \beta \left[\frac{2J_z \langle S_z \rangle + g\mu_B B}{2} \right]$$

Solution si $B=0$, $\langle S_z^2 \rangle = 0$

$$(4.19) \quad \beta \rightarrow \infty \quad \langle S_z^2 \rangle = \pm \frac{1}{2} \quad \text{peu importe la valeur de } B \text{ (sauf le signe)}$$

Au point critique, $\langle S_z^2 \rangle$ est petit. signe

Faisons le développement de la $\tanh$.

$$\lim_{x \rightarrow 0} \tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \dots$$

Traitions d'abord le cas $B=0$

$$(4.20) \quad \langle S_z^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\beta J_z \langle S_z \rangle - \frac{1}{3} (\beta J_z)^3 \langle S_z^2 \rangle^3 \right]$$

$$0 = \left(\frac{\beta J_z}{2} - 1 \right) \langle S_z^2 \rangle - \frac{1}{6} (\beta J_z)^3 \langle S_z^2 \rangle^3$$

Une solution non-triviale existe si

$$\frac{\beta J_z}{2} - 1 > 0, \text{ i.e. } \boxed{T < \frac{J_z}{2} \equiv T_c}$$

$$(4.21) \quad \text{Définissons aussi } M = \frac{S_z}{1/2}$$

$$\boxed{0 = \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) M - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 M^3}$$

On obtient, ($T < T_c$) ($M \neq 0$)

$$(4.22) \quad M = \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T_c - T}{T} \right)^{1/2}$$

$$= \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}$$

$$(4.23) \quad M \approx (T_c - T)^\beta \quad \text{avec } \beta = 1/2$$

où $\approx$ veut dire "scales as"

ou est proportionnel à ---

On peut trouver la susceptibilité magnétique pour $T > T_c$ à partir du 1^{er} ordre Eq (4.18)

$$\frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B} = \frac{T_c}{T} \frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B} + \frac{\beta g \mu_B}{4}$$

$$(4.24) \quad \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B} = \frac{1}{T} \frac{g \mu_B}{4}$$

$$(4.25) \quad \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B} = \frac{1}{T_c} \frac{g \mu_B}{4}$$

$$(4.26) \quad \frac{\partial M}{\partial B} = 2 \frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B} \approx (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{où } \gamma = 1$$

$$\chi = \frac{\partial \langle S^2 \rangle}{\partial B}$$

On peut aussi trouver $\langle S_z \rangle$ en fonction de B à $T = T_c$.
Plutôt que (4.20) on a

$$(4.27) \quad \langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \left[\beta J_z \langle S_z \rangle + \frac{\beta g \mu_B B}{2} \right]$$

$$- \frac{1}{6} (\beta J_z)^3 \langle S_z \rangle^3$$

On a négligé le terme en B dans le terme cubique car il donne une contribution d'ordre plus élevée. À $T = T_c$, ($\beta J_z = 2$) il reste

$$(4.28) \quad \mathcal{O} = \frac{\beta g \mu_B B}{4} - \frac{1}{6} 2^3 \langle S^z \rangle^3$$

$$(4.29) \quad M = 2 \langle S^z \rangle = \left[\frac{\beta g \mu_B B}{2} \right]^{1/3}$$

$$(4.30) \quad \boxed{M \approx B^{1/\delta} \text{ où } \delta = 3}$$

On a défini 3 exposants critiques. Nous verrons que les exposants jouent un rôle primordial dans la théorie des transitions de phase.

Thermodynamique près du point critique

(Bourbonnais p. 415)

On peut imaginer qu'en l'absence de champ externe, la condition d'équilibre (d'auto-cohérence) (4.21) vient d'un potentiel thermodynamique Γ tel que

$$(4.31) \quad h = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \Gamma}{\partial M} = 0 \quad \text{car } h = 0$$

En intégrant (4.21), on trouve donc

$$(4.32) \quad \Gamma(T, M) = \Gamma_0 + \frac{(T-T_c)}{2} k_B M^2 + \frac{k_B T_c^3}{3 T^2} \frac{M^4}{4}$$

$$(4.33) \quad \boxed{\begin{aligned} &= \Gamma_0 + a'(T-T_c) M^2 + b(T_c) M^4 \\ \text{où } a' &= \frac{1}{2} k_B \quad b = \frac{k_B T_c^3}{12 T^2} \end{aligned}}$$

À l'ordre dominant en $T-T_c$ on peut évaluer b à T_c . Ce résultat est le développement de Landau, i.e. une série en puissances du paramètre d'ordre.

Remarque: Comme Γ doit être invariant, les puissances impaires de M ne sont pas permises. Cela reviendra plus tard.

À l'équilibre pour $T < T_c$ (4.34) $M = \sqrt{\frac{a'(T_c-T)}{2b(T_c)}}$

d'où,

$$(4.35) \quad \Gamma = \Gamma_0 \quad (T > T_c) \quad \Gamma = \Gamma_0 - \frac{a'^2 (T_c-T)^2}{4b(T_c)} \quad (T < T_c)$$

ce qui implique un saut de chaleur spécifique à la transition

$$(4.36) \quad S = - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} \quad C = T \frac{\partial S}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial T^2}$$

(4.37)

$$C(T=T_c^-) - C(T=T_c^+) = \frac{T a'^2}{2b(T_c)}$$

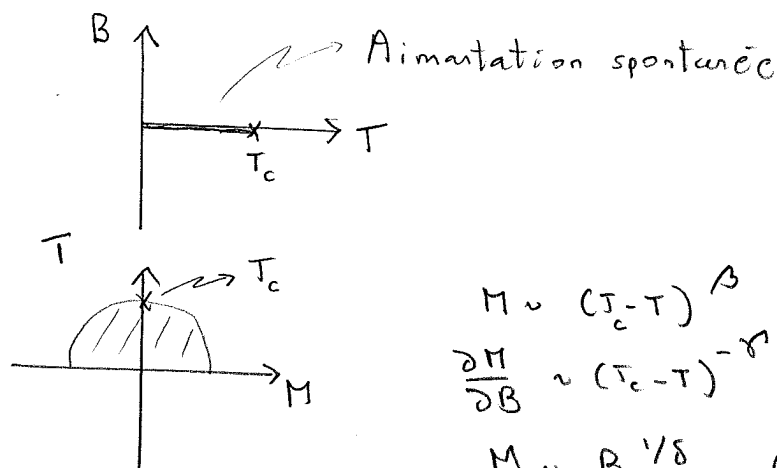
On définit

(4.38)

$$\begin{aligned} C &\sim (T - T_c)^{-\alpha} & T > T_c \\ &\sim (T_c - T)^{-\alpha'} & T < T_c \end{aligned}$$

On a donc, en théorie de champ moyen,
 $\alpha = \alpha' = 0$

Résumé :



$$M \sim (T_c - T)^\beta$$

$$\frac{\partial M}{\partial B} \sim (T_c - T)^{-\gamma}$$

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

$$C_v \sim (T - T_c)^{-\alpha} \text{ saut}$$

$$\text{Champ moyen : } \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \alpha = 0$$

$$\text{Avec } J' = \frac{1}{4} J \quad B' = \frac{g \mu_B B}{2} \quad M_i = \pm 1$$

$$(1) \quad Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta \left(-J' \sum_i \sum_j M_i M_{i+j} - B' \sum_{i=1}^N M_i \right)} \right]$$

$$(2) \quad \langle M_i \rangle = \bar{M} = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial B'}$$

$$(3) \quad f = -k_B T \frac{\ln Z(T, B')}{N} \text{ énergie libre par spin}$$

$$(4) \quad \bar{M} = - \frac{\partial f}{\partial B'}, \text{ avec (4) et (3)}$$

$$(5) \quad df = -s dT - \bar{M} dB'$$

$$\left. \frac{dB'}{dT} \right|_{\text{ligne 1}^{\text{er}} \text{ ordre}} = \frac{S_1 - S_2}{V_2 - V_1} = 0 \text{ car pas de saut d'entropie,}$$

Weiss :

$$(6) \quad Z = \text{Tr} \left[e^{A \sum_{i=1}^N M_i} \right]$$

$$A = 2\beta z J' \bar{M} + \beta B'$$

$$(7) \quad f(T, B') = -k_B T \ln (2 \cosh A)$$

$$(8) \quad \bar{M} = - \frac{\partial f}{\partial B'}, \text{ donne l'équation autocohérente.}$$

On peut aussi écrire la transformée de Legendre :

$$(9) \quad \Gamma(T, \bar{M}) = f(T, B') + \bar{M} B'$$

avec $\bar{M} = - \left(\frac{\partial f}{\partial B'} \right)_T$ pour éliminer B'

On a alors

$$(10) \quad d\Gamma = -s dT + B' d\bar{M}$$

$$(11) \quad B' = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{M}} \right)_T$$

On peut souvent construire Γ (fonctionnelle de Landau) à partir de concepts généraux basés sur la symétrie du paramètre d'ordre

e.g. $(\vec{M} \cdot \vec{M})^n$ pour vecteur

$$\Gamma = a(T_c - T) \bar{M}^2 + b \bar{M}^4$$

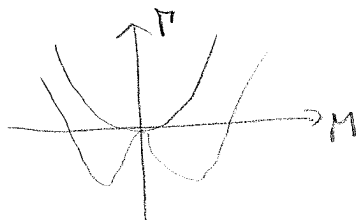
Exposants ne dépendent que de la

propriétés générales :

On peut se passer du champ qui brise la symétrie car

$$B' = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{M}} \right)_T = 0 \quad \text{donne l'aimantation spontanée,}$$

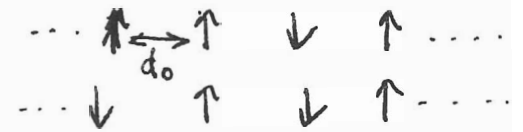
Discuter :



I.2. Mean field theory of the paramagnetic to ferromagnetic transition

We consider a model hamiltonian of interacting localized spins $\vec{S}_i$ on a lattice in d dimensions. We restricted the orientation of spins along the z direction and the range of interaction to the nearest-neighbors sites only. This is the Ising model whose Hamiltonian reads:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j$$



where for a ferromagnetic transition $J_{ij} > 0$. $S_i \equiv S_i^z$ is the spin operator along z direction. Its eigenvalues are well known in the basis $|S_i\rangle$

$$S_i |S_i\rangle = \pm \frac{1}{2} |S_i\rangle$$

So that one can simply identify S_i in the hamiltonian as taking the values $\pm \frac{1}{2}$. Now it is useful to normalized the spins to ± 1 . But is, one will consider

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J'_{ij} S_i S_j$$

where $J'_{ij} = J_{ij}/4$. In the presence of a magnetic field the hamiltonian reads

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J'_{ij} S_i S_j - \sum_i \underbrace{g \mu_B \frac{1}{2} B}_{\equiv B' S_i} S_i$$

where we can define $B' = g \mu_B \frac{1}{2} B = \mu_B B$ ($g=2$).

The calculation of the partition function in the canonical Ensemble

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$$

can

exactly

(can only be achieved in 1D ($d=1$) and 2D ($d=2$, Onsager)) In 3D one has to resort to approximations. The mean field theory is the simplest approach to 2 and to the calculation of critical exponents

We will use the so-called Variational Method to derive the mean field equations.

First recall the Definition of Statistical Entropy for system described by the Hamiltonian H :

$$S(D) \equiv -k_B \text{Tr} \{ D \ln D \}$$

where $D = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$ is the Density operator for the canonical ensemble. Also, the trace Tr is defined

$$\text{Tr} \dots \equiv \sum_{\{s\}} \langle s_1, \dots, s_N | \dots | s_1, \dots, s_N \rangle$$

where the N -Spin state $|s_1, \dots, s_N\rangle = |s_1\rangle \otimes \dots \otimes |s_N\rangle$ is a tensorial product of individual spin states.

Consider the identity

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

where $D' \neq D$

Now if the exact $\left\{ \begin{array}{l} \text{Partition function} \\ \text{Density operator} \end{array} \right\}$ cannot be calculated let us consider a trial, but simpler, $\left\{ \begin{array}{l} \text{one-body} \\ \text{Hamiltonian} \end{array} \right\}$ for which Z can be calculated exactly:

$$H_E = - \sum_i x_i s_i$$

where is a one-body Hamiltonian, where x_i is a variational parameter. The corresponding Density operator is

$$D_E = \frac{e^{-\beta H_E}}{Z_E}$$

where $Z_E = \text{Tr} e^{-\beta H_E}$ is the trial partition function. We thus have the following inequality

$$S(D_E) \leq -k_B \text{Tr} D_E \ln D$$

Here the equality is obviously satisfied for $D_E = D$. Multiplying the expression by $-T$ one finds:

$$\begin{aligned}
 -TS(D_E) &\geq K_B T \operatorname{Tr} \left\{ D_E \ln \left[e^{-\beta H} / 2 \right] \right\} \\
 &\geq K_B T \operatorname{Tr} \left\{ D_E (-\beta H) - D_E \ln 2 \right\} \\
 &\geq \cancel{\frac{-K_B T}{K_B T}} \operatorname{Tr} \{ D_E H \} - K_B T \underbrace{\operatorname{Tr} D_E}_{\ln 2}
 \end{aligned}$$

Since the density ρ is normalized by the partition function
 $\operatorname{Tr} D_E = 1$

So that

$$\begin{aligned}
 -TS(D_E) &\geq -\langle H \rangle_E - K_B T \ln 2 \\
 \langle H_E \rangle_E - \langle H_E \rangle_E - TS(D_E) &= F_E - \langle H_E \rangle_E \geq \underbrace{-K_B T \ln 2}_F - \langle H \rangle_E \\
 &\Rightarrow F_E \geq F + \langle H_E - H \rangle_E
 \end{aligned}$$

or

$$F \leq F_E + \langle H - H_E \rangle_E$$

which is known as the Bogoliubov identity. We define
 (or Feynman variational principle)

$$F_{CM}[\beta, \{x_i\}] \equiv F_E[\beta, \{x_i\}] + \langle H - H_E \rangle_E$$

as the meanfield free energy that depends on β and x_i as natural variables. The variational method consists in the minimization of F_{CM} with respect to x_i in order to get the configurations $\{x_i^*\}$ that will lead to the best F_{CM} , that is closest to the exact F . Explicitly

$$\left. \frac{\delta F_{CM}}{\delta x_i} \right|_{x_i = x_i^*} = 0$$

The contributions to F_{CM} are:

$$\begin{aligned} Z_E &= \text{Tr} e^{+\beta \sum_i x_i s_i} \\ &= \prod_i \text{Tr}_{\{s_i\}} e^{\beta x_i s_i} \\ &= \prod_i \left[\sum_{s_i=\pm 1} e^{\beta x_i s_i} \right] \\ Z_E &= \prod_i [e^{\beta x_i} + e^{-\beta x_i}] = 2^N \cosh^N(\beta x_i); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle H - H_E \rangle_E &= \frac{1}{Z_E} \text{Tr} (H - H_E) e^{-\beta H_E} \\ &= - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}' \langle s_i s_j \rangle_E - \sum_i B_i' \langle s_i \rangle_E + \sum_i x_i \langle s_i \rangle_E \end{aligned}$$

dans l'hypothèse, que nous ne faisons pas tout de suite, où tous les x_i sont identiques.

As H_E is a one-body Hamiltonian,

$$\langle s_i s_j \rangle_E = \langle s_i \rangle_E \langle s_j \rangle_E$$

which leads to

$$\langle H - H_E \rangle_E = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}' \langle s_i \rangle_E \langle s_j \rangle_E - \sum_i (B_i' - x_i) \langle s_i \rangle_E$$

Now

$$\begin{aligned} \langle s_i \rangle_E &= \frac{1}{Z_{E,i}} \text{Tr}_{\{s_i\}} s_i e^{\beta x_i s_i} \\ &= \frac{1}{Z_{E,i}} (e^{\beta x_i} - e^{-\beta x_i}) \\ \langle s_i \rangle_E &= \frac{e^{\beta x_i} - e^{-\beta x_i}}{e^{\beta x_i} + e^{-\beta x_i}} = \text{th} \cdot \beta x_i \end{aligned}$$

it follows then

$$F_{CM}[\beta, \{x_i\}] = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}' \text{th} \beta x_i \text{th} \beta x_j - \sum_i (B_i' - x_i) \text{th} \beta x_i - \beta^{-1} \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i)$$

Variational
condition:

$$\left. \frac{\delta F_{CM}}{\delta x_i} \right|_{x=x^*} = 0$$

$$\frac{\delta F_{CM}}{\delta x_i} = -\sum_j 2J_{ij}' \tanh \beta x_j \frac{\partial \tanh \beta x_i}{\partial x_i} - B_i' \frac{\partial \tanh \beta x_i}{\partial x_i} + \tanh \beta x_i + x_i \frac{\partial \tanh \beta x_i}{\partial x_i}$$

$$-\beta^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial x_i} = \frac{\sum_j 2J_{ij}' \tanh \beta x_j}{2 \cosh \beta x_i}$$

$$0 = -2 \sum_j J_{ij}' \tanh \beta x_j^* \frac{\partial \tanh \beta x_i^*}{\partial x_i^*} - B_i' \frac{\partial \tanh \beta x_i^*}{\partial x_i^*} + x_i \frac{\partial \tanh \beta x_i^*}{\partial x_i^*}$$

$$= \left[-2 \sum_j J_{ij}' \tanh \beta x_j^* - B_i' + x_i \right] \frac{\partial \tanh \beta x_i^*}{\partial x_i^*} = 0$$

$$\Rightarrow x_i^* = B_i' + 2 \sum_j J_{ij}' \tanh \beta x_j^*$$

which can be considered as a self-consistent condition for the x_i^* 's

In the presence of a field B , the natural variables of F_{CM} are β , B and $\{x_i^*\}$. Both x_i^* and B are related through the self-consistent condition. In order to express the free energy in terms of the order parameter M , let's do a Legendre transform

$$F_{CM}[\beta, \{x_i^*\} (B)] + \sum_i B_i' \bar{M}_i = \Gamma_{CM}[\beta, \bar{M}_i]$$

where the magnetisation M_i is the conjugate variable of B_i :

$$M_i = -\frac{\partial F_{CM}}{\partial B_i} \quad \text{or} \quad \bar{M}_i = -\frac{\partial F_{CM}}{\partial B_i'}$$

because

$$\bar{M}_i = -\frac{\partial F_{CM}}{\partial B_i'} - \underbrace{\frac{\partial F_{CM}}{\partial x_i^*} \frac{\partial x_i^*}{\partial B_i'}}_0$$

$$\bar{M}_i = -\frac{\partial F_{CM}}{\partial B_i'} = + \tanh \beta x_i^*$$

and

$$\beta x_i^* = \text{Arg} \tanh \bar{M}_i = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{1+\bar{M}_i}{1-\bar{M}_i} \right]; \quad -1 \leq \bar{M}_i \leq 1$$

$\Gamma_{CM}[\beta, \bar{M}_i]$ is called the Gibbs free energy, which will read

$$\Gamma_{CM}[\beta, \bar{M}] = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}' \bar{M}_i \bar{M}_j - \sum_i B_i' \bar{M}_i + \sum_i (B_i' \bar{M}_i) \\ + \sum_i \frac{\bar{M}_i}{2\beta} \ln \left[\frac{1+\bar{M}_i}{1-\bar{M}_i} \right] - \beta^{-1} \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i^*)$$

$$\text{if } \ln 2 \cosh \beta x_i^* = \ln 2 + \underbrace{\frac{1}{2} \ln \cosh^2 \beta x_i^*}_{-\frac{1}{2} \ln(1 - \tanh^2 \beta x_i^*)} \\ = \ln 2 + \underbrace{-\frac{1}{2} \ln(1 - \bar{M}_i^2)}_{-\frac{1}{2} [\ln(1 - \bar{M}_i) + \ln(1 + \bar{M}_i)]}$$

$$\Gamma_{CM}[\beta, \bar{M}_i] = \underbrace{\Gamma_0(\beta)}_{-Nk_B T \ln 2} - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}' \bar{M}_i \bar{M}_j + \frac{1}{\beta} \sum_i \left[\frac{(1+\bar{M}_i)}{2} \ln(1+\bar{M}_i) \right. \\ \left. + \frac{(1-\bar{M}_i)}{2} \ln(1-\bar{M}_i) \right]$$

The first term $\sum \bar{M}_i \bar{M}_j$ is the internal energy, whereas the last two terms stands as entropy term.

If we consider the situation close to T_c where $\bar{M}_i$ is small ($\bar{M}_i \ll 1$). Observing that

$$\ln[1 \pm \bar{M}_i] \approx \pm \bar{M}_i - \frac{\bar{M}_i^2}{2} \pm \frac{\bar{M}_i^3}{3} - \dots$$

one gets for the entropy term:

$$\left(\frac{1+\bar{M}_i}{2} \right) \ln(1+\bar{M}_i) + \left(\frac{1-\bar{M}_i}{2} \right) \ln(1-\bar{M}_i)$$

$$\approx \left(\frac{1+\bar{M}_i}{2} \right) \left(\bar{M}_i - \frac{\bar{M}_i^2}{2} + \frac{\bar{M}_i^3}{3} - \frac{\bar{M}_i^4}{4} + \dots \right) \\ + \left(\frac{1-\bar{M}_i}{2} \right) \left(-\bar{M}_i - \frac{\bar{M}_i^2}{2} - \frac{\bar{M}_i^3}{3} - \frac{\bar{M}_i^4}{4} - \dots \right)$$

$$= \bar{M}_i^2 \left(1 - \frac{1}{2} \right) + \bar{M}_i^4 \left(\frac{1}{6} \cdot 2 - \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \right) + \dots = \frac{\bar{M}_i^2}{2} + \frac{1}{12} \bar{M}_i^4 + \dots$$

Up to quartic order one finds:

$$\Gamma_{CM}[\beta, \bar{M}_i] = \Gamma_0 - \sum_{\langle ij \rangle} J'_{ij} \bar{M}_i \bar{M}_j + \beta^{-1} \sum_i \left(\frac{\bar{M}_i^2}{2} + \frac{1}{12} \bar{M}_i^4 + \dots \right)$$

The Uniform Mean field Solution is obtained by neglecting spatial variations of the order parameter $\bar{M}_i$ by taking $\bar{M}_i = \bar{M}$ for all sites i . One therefore gets:

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_{CM}[\beta, \bar{M}] &\equiv \frac{\Gamma_{CM}}{N}[\beta, \bar{M}] = \bar{\Gamma}^0 - \underbrace{zJ'}_{- \bar{M} \sum_{\langle ij \rangle} J'_{ij}} \bar{M}^2 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\bar{M}^2}{2} + \frac{1}{12} \bar{M}^4 + \dots \right) \\ &= \bar{\Gamma}^0 + \frac{K_B}{2} \left(T - \frac{2zJ'}{K_B} \right) \bar{M}^2 + b(T) \bar{M}^4 + \dots \\ &\equiv \bar{\Gamma}^0 + a(T) \bar{M}^2 + b(T) \bar{M}^4 + \dots \end{aligned}$$

which is the Landau free energy (expansion in terms of the order parameter $\bar{M}$). The coefficients of the Landau theory are

$$a(T) = \frac{a'}{2} \frac{K_B}{2} \left(T - \frac{2zJ'}{K_B} \right)$$

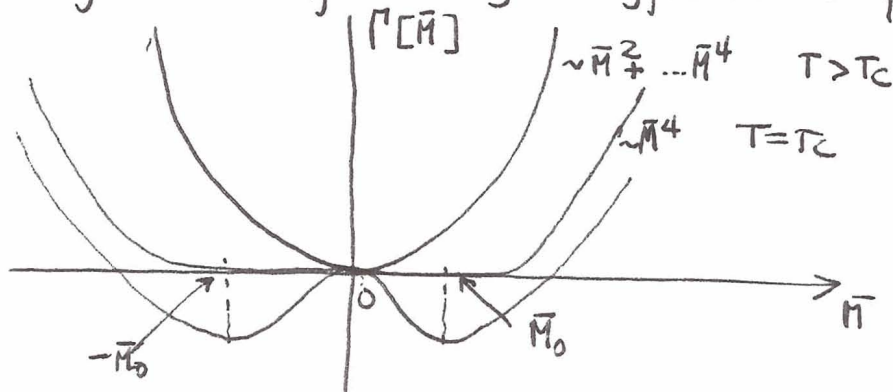
$$b(T) \approx b(T_c) = \frac{K_B T_c}{12}$$

We introduce the ^{MF} critical temperature

$$T_c = \frac{2zJ'}{K_B} = \frac{zJ}{2k_B}$$

(comme dans la théorie de Weiss)

if we plot $\Gamma[\bar{M}]$ as a function of $\bar{M}$ for different temperature



$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = \beta \Rightarrow \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = \beta \mu_B \quad \text{si} \quad \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}/N} = \mu_B \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = \beta$$

Comme

$$\bar{M}[\bar{M}] = \frac{\bar{M}}{N}[\bar{M}] = \underbrace{a'(T-T_c)}_{a(T)} \bar{M}^2 + \underbrace{\frac{k_B T_c}{12}}_{b(T_c)} \bar{M}^4 + \dots$$

Il s'ensuit

$$1) \quad \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = \beta \mu_B = 2a(T) \bar{M} + 4b(T_c) \bar{M}^3$$

$$\text{À } T=T_c \quad a(T_c) = 0 \quad \therefore \quad \bar{M} = \sqrt[3]{\frac{\beta \mu_B}{4b(T_c)}} = \sqrt{3\beta_c \mu_B} \beta^{\frac{1}{6}} \quad \delta = 3$$

isotherme critique

$\delta = 3$: exposant critique.

2) à $\beta = 0$, T donnée :

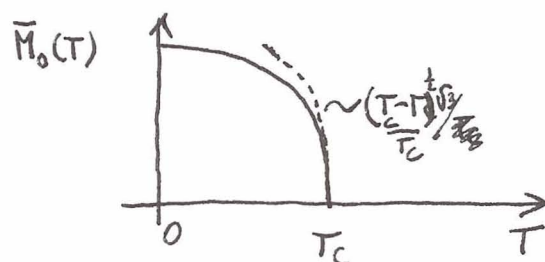
$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{M}} = 0 = 2\bar{M} a(T) + 4b(T_c) \bar{M}^3$$

$$\bar{M}(a(T) + 2b(T_c) \bar{M}^2) = 0 \Rightarrow \bar{M} = 0 \quad (\text{solution triviale})$$

ou

$$\bar{M}^2 \rightarrow \bar{M}_0^2 = -\frac{a(T)}{2b(T_c)} = \frac{k_B}{4} \frac{(T_c - T)}{T_c}$$

$a(T) < 0$ condition nécessaire :



$$\begin{aligned} \bar{M}_0 &= \sqrt{3 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)} \\ &= \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \beta &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Exp. critique d'airan-
ration

3) On revient à

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{M}} = \mu_B B$$

$$\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{M} \partial B} = \mu_B \frac{\partial B}{\partial M} = \mu_B \chi^{-1} \quad \left(\text{Noté } \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_B = \chi \right)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{M}^2} = \mu_B^2 N \frac{\partial B}{\partial M} = \mu_B^2 N \chi^{-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \bar{M}} \frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{M}} &= \frac{\partial}{\partial \bar{M}} [2a(T) \bar{M}^2 + 4b(T) \bar{M}^3] \\ &= 2a(T) + 12b(T) \bar{M}^2 = \mu_B^2 N \chi^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \chi(T) = \frac{\mu_B^2 N}{2a(T) + 12b(T) \bar{M}_0^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} T > T_c \\ \bar{M}_0 = 0 \end{array} \right\} = \frac{\mu_B^2 N}{2a(T)} = \frac{\mu_B^2 N / k_B}{T - T_c} = \frac{C}{(T - T_c)^\gamma}$$

$$\gamma = 1$$

Exposant critique

$$T < T_c$$

$$\bar{M}_0^2 = 3 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)$$

$$\chi(T \rightarrow T_c^-) = \frac{\mu_B^2 N}{k_B (T - T_c) + \frac{12}{12} k_B T_c \frac{3(T_c - T)}{T_c}}$$

$$= \frac{\mu_B^2 N / k_B}{2(T_c - T)} = \frac{C/2}{(T_c - T)^{\gamma'}}$$

$$\gamma' = \gamma = 1$$

4) Chaleur spécifique (Champ nul)

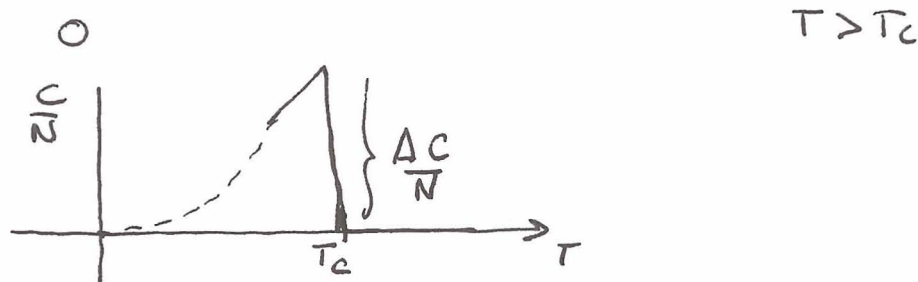
$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{B=0} = -T \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial T^2}$$

$$\bar{F}_q[\bar{M}_0] = \underbrace{\frac{k_B}{2} (T - T_c)}_{a(T)} \cdot \bar{M}_0^2 + b(T) \bar{M}_0^4 + \underbrace{\bar{F}_0}_{-k_B T \ln 2}$$

$$\begin{aligned}\bar{P}_{eq}[\bar{M}_0] &= a(T) \bar{M}_0^2 + b(T) \bar{M}_0^4 \\ &= a(T) \frac{(-a(T))^2}{2b(T)} + b(T) \cdot \frac{a^2(T)}{4b^2(T)}\end{aligned}$$

$$\bar{P}_{eq}[\bar{M}_0] = -\frac{a^2(T)}{4b(T)} = -\frac{a'^2 (T-T_c)^2}{4b(T_c)}$$

$$-T \frac{\partial^2 \bar{P}_{eq}}{\partial T^2} = \frac{C}{N} = T \frac{a'^2}{2b(T_c)} \equiv \frac{\Delta C}{N} \quad T < T_c$$



$$\text{si } \frac{C}{N} \sim |T - T_c|^{-\alpha'}$$

$\alpha' = \alpha = 0$ Comme exp. de
chaleur spécifique

discontinuité en th. de champs
Moyen.

SPATIAL correlations

Within mean field theory, the uniform solution $\bar{M}_i \equiv \bar{M}$, corresponds to the Landau theory near T_c :

$$\Gamma[\bar{M}] = \Gamma^0 - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \bar{M}^2 + \frac{N}{\beta} \left[\frac{1}{2} \bar{M}^2 + \frac{1}{12} \bar{M}^4 + \dots \right]$$

Now if we relax the uniform constraint and develop the Gibbs potential we get

$$\Gamma[\bar{M}] = \Gamma^0 - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \bar{M}_i \bar{M}_j + \frac{1}{\beta} \sum_i \left[\frac{1}{2} \bar{M}_i^2 + \frac{1}{12} \bar{M}_i^4 + \dots \right]$$

Since $\bar{M}_i$ is now a function of the site position i , it is possible to get the correlation length ξ in "mean field" theory and also the momentum dependence of $G(q)$, the Fourier transform of the correlation function and in turn to get the exponent γ .

the

By definition the correlation function is

$$(G)_{ij} = \left(\frac{\partial M_i}{\partial B_j} \right)_{B=0}$$

which is the response of the order parameter at site i due to a variation of the magnetic field at site j . $(G)_{ij}$ can then be viewed as a matrix so that the inverse

$$(G)_{ij}^{-1} = \left(\frac{\partial B_j}{\partial M_i} \right)_{B=0}$$

Can be related to the Gibbs potential that is

$$B_j = \frac{\partial \Gamma}{\partial M_j} = \mu_B \frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{M}_j}$$

$$\mu_B B_j = B_j' = \frac{\partial \Gamma}{\partial \bar{M}_j} ; \quad \frac{\partial B_j'}{\partial \bar{M}_i} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \bar{M}_i \partial \bar{M}_j} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\mu_B \partial \bar{M}_i \partial \bar{M}_j}$$

$$\text{or } \boxed{\frac{1}{\mu_B^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial \bar{M}_i \partial \bar{M}_j} = \frac{\partial B_j}{\partial \bar{M}_j} = (G)_{ij}^{-1}}$$

From the expression of the Gibbs potential, we have

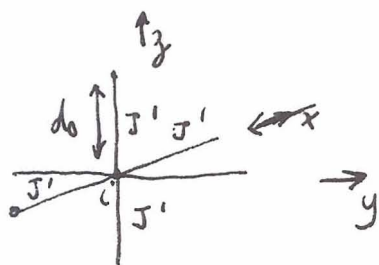
$$(G)_{ij}^{-1} = \frac{1}{\mu_B^2} \left\{ -2J_{ij}' + \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \left[1 + \frac{12}{12} \bar{M}_i^2 + \dots \right]_{B=0} \right\}$$

Going in Fourier space using

$$\begin{aligned} G^{-1}(\vec{q}) &= \sum_j (G)_{ij}^{-1} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \\ &= \frac{1}{\mu_B^2} \left[-2J(\vec{q}) + \frac{1}{\beta} (1 + \bar{M}_0^2(T) + \dots) \right] \end{aligned}$$

with the Fourier transform of the exchange

$$\begin{aligned} J(\vec{q}) &= \sum_j J_{ij}' e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \\ &= J' \sum e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &= J' \left\{ (e^{iq_x d_0} + e^{-iq_x d_0}) + (e^{iq_y d_0} + e^{-iq_y d_0}) \right. \\ &\quad \left. + (e^{iq_z d_0} + e^{-iq_z d_0}) \right\} \\ &= 2J' (\cos q_x d_0 + \cos q_y d_0 + \cos q_z d_0) \end{aligned}$$

Note that at $\vec{q}=0$ $J(\vec{q}=0) = J'z = zJ'$ where z is the number of nearest-neighbors for each site. We can write:

$$\boxed{G(\vec{q}) = \frac{\mu_B^2}{2(J'(0) - J(\vec{q})) + \left(\frac{1}{\beta} - 2J'(0)\right) + \frac{1}{\beta} \bar{M}_0^2}}$$

At $T > T_c$, we have $\bar{M}_0 = 0$ and ^{for} small (relevant) wave-vector $\vec{q}$ namely $q d_0 \ll 1$, we get

$$J'(0) - J'(\vec{q}) \approx \frac{2J'}{2!} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) d_0^2 = J' d_0^2 q^2$$

also $\frac{1}{\beta} - 2J'(0) = K_B T - 2J'(0) = K_B \left(T - \frac{2J'(0)}{K_B} \right)$

We define the characteristic temperature

$$\frac{2J'(0)}{K_B} = T_c$$

$$T_c = \frac{2J'}{K_B}$$

as obtained earlier. therefore we have at small q and $T > T_c$:

$$G(\vec{q}) = \frac{\mu_B^2 (K_B T_c)^{-1}}{\underbrace{\frac{2J' d_0^2}{K_B T_c} q^2}_{\equiv \Sigma_0^2} + \underbrace{\left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)}_{\equiv \epsilon}}$$

or

$$G(\vec{q}) = \frac{\mu_B^2 (K_B T_c)^{-1} \epsilon^{-1}}{1 + \Sigma^2(T) q^2}$$

where

$$\Sigma(T) = \Sigma_0^+ \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu} \quad \nu = \frac{1}{2}$$

is the correlation length. and $\nu = \frac{1}{2}$ is the exponent in this meanfield approach. $G(\vec{q})$ has therefore a lorentzian form. At T_c , $\Sigma^2 q^2 \rightarrow \infty$ for q finite, and $G(\vec{q})$ goes as:

$$G(\vec{q}) \sim \frac{1}{q^2}$$

which implies that

$$\chi = 0$$

In this small q limit, we can Fourier transform the correlation

function

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} G(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

$$(G)_{ij} \rightarrow G(r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = d_0^d (k_B T_c)^{-1} \mu_B^2 \varepsilon^{-1} \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{\varepsilon^2 q^2 + 1}$$

$d=3$

$$= \frac{\mu_B^2 d_0^3 (k_B T_c)^{-1}}{4\pi^2} \int_0^{q_0} q^2 dq \int_{-1}^{+1} \frac{d(\cos\theta) e^{iqr \cos\theta}}{(\varepsilon^2 q^2 + 1)}$$

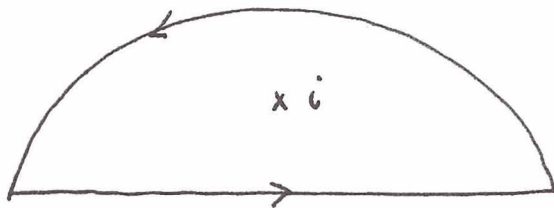
$$\underbrace{\frac{2i \sin qr}{iqr (\varepsilon^2 q^2 + 1)}}_{}$$

Here $q_0 \sim 1/d_0$ is a cut-off, which is chosen consistently with the small q expansion described before. We can rewrite the expression as (parity of the integrand)

$$G(r) = \frac{\mu_B^2 d_0^3 (k_B T_c)^{-1}}{4\pi^2} \frac{\varepsilon^{-1}}{r} \text{Im} \int_{-q_0}^{+q_0} \frac{q^{2-1} dq e^{iqr}}{(\varepsilon^2 q^2 + 1)}$$

$$\underbrace{\varepsilon^{-2} \int_{-q_0 \varepsilon}^{+q_0 \varepsilon} \frac{q' dq' e^{iq' r / \varepsilon}}{(q'^2 + 1)}}_{q \varepsilon = q'}$$

in the complex plane, the integral can be done easily



Using indeed the Cauchy integral formula for the upper half plane we get

$$G(r) = \frac{\mu_B^2 d_0^3 (k_B T_c)^{-1}}{4\pi^2} \frac{\varepsilon^{-1}}{\varepsilon_0^{+2} \varepsilon^{-1}} \text{Im} \left[\frac{2\pi i \cdot i e^{-r/\varepsilon}}{2i} \right]$$

$$G(r) = \frac{\mu_B^2 d_0^3 (k_B T_C)^{-1}}{4\pi} \frac{e^{-r/\xi}}{r}$$

which is consistent with the form:

$$G(r) = \frac{\mu_B^2 d_0^3 (k_B T_C)^{-1}}{4\pi \xi_0^{d+2}} \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}$$

or once again $\eta=0$. Note that $G(r) \sim \frac{1}{r}$ for $r \ll \xi$, which is homogeneous and indicates already "scaling" and self-similarity. This self-similarity property breaks down at large distances $r \gg \xi$ where the exponential form $e^{-r/\xi}$ dominates the decay of $G(r)$.

At $T \neq T_C$, $\bar{M}_0 = \sqrt{3} \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{\frac{1}{2}}$ is finite and $G(\vec{q})$ becomes.

$$G(\vec{q}) = \frac{\mu_B^2 (k_B T_C)^{-1}}{\frac{25 d_0^2 q^2}{k_B T_C} + \underbrace{\left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) + 3 \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)}_{\underbrace{2 \frac{(T_C - T)}{T_C}}_{2\varepsilon^-}}$$

$$G(\vec{q}) = \frac{\frac{1}{2} \mu_B^2 (k_B T_C)^{-1}}{\xi_0^{-2} q^2 + \varepsilon^-}$$

which is also a Lorentzian and then we can define at $T \rightarrow T_C^-$

$$G(q) \sim \frac{1}{q^2 - \eta'}$$

with $\boxed{\eta' = \eta = 0}$. The Fourier transform proceeds similarly.

Hence $(\xi_0)^{-2} = \frac{J' d_0^2 q^2}{k_B T_c}$, and we have

$$G(r) = \frac{\frac{1}{2} \mu_B^2 d_0^3 (k_B T_c)^{-1}}{(\xi_0)^2 4\pi} \frac{e^{-r/\xi}}{r} - \bar{M}_0^2$$

where ξ is the correlation length below T_c

$$\xi = \xi_0^- \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\frac{1}{2-\nu}}$$

it follows that

$$\nu' = \nu = \frac{1}{2}$$

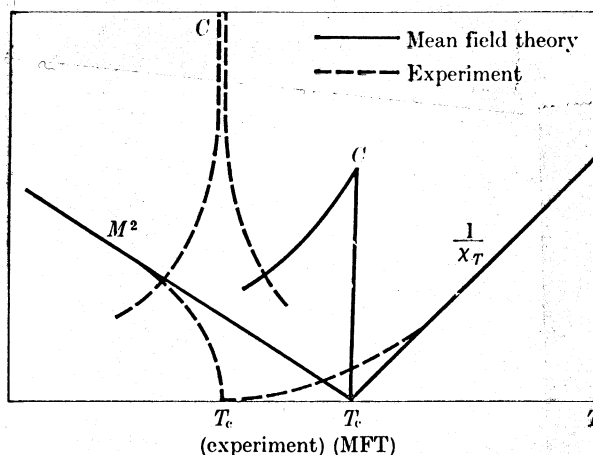
A $d=3$ 

FIG. 6.6. Schematic comparison of typical experimental measurements on a Heisenberg ferromagnet (such as EuS) with the predictions of the molecular field theory (cf. Fig. 3.3). Note that the curve for $1/\chi_T$ is shown only for $T > T_c$.

	$\gamma = \gamma'$	β	$\alpha = \alpha'$
GM	1	$1/2$	0
EXP.			
THEORIE de renormalisation	1.19	.34	.1

Les écarts p/r aux résultats expérimentaux sont énormes ! non seulement pour les exposants mais aussi pour le $T_c|_{\text{exp}} \ll T_{cM}$

$$\left(\begin{array}{l} \text{exemple : } T_c|_{\text{Fe, en C.M.}} \approx 20,000 \text{ K} \\ T_c|_{\text{exp}} \approx 1000 \text{ K} ! \end{array} \right)$$

* Le champ moyen ne se soucie guère de la dimensionnalité du système pour les exposants $\{\gamma, \delta, \beta, \alpha, \text{ etc.}\}$ qui sont indépendants de d . En fait seul T_c dépend du nombre de coordination z du réseau.

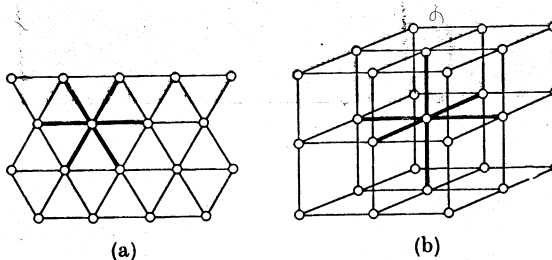
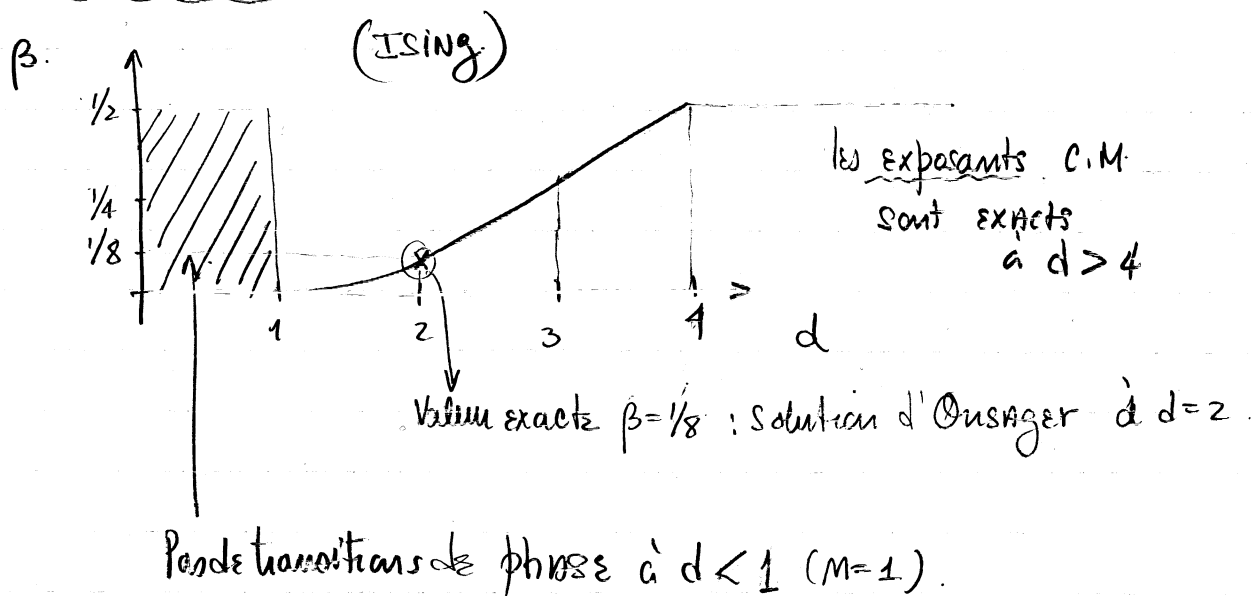


FIG. 6.7. (a) The plane triangular lattice, and (b) the simple cubic lattice. The fact that both lattices have the same coordination number ($q = 6$) means that within the mean field approximation they are predicted to have the same critical temperature (cf. (6.51)). This prediction is at odds with the more accurate approximation procedures to be discussed in Chapter 9, and it is currently believed that the critical temperature depends rather strongly upon lattice dimensionality. After Ziman (1964).

Pour un modèle d'Ising :

$$\hat{H} = -J \sum_i \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (m=1 \text{ composante}).$$

* l'existence d'un ordre à longue distance à $T \neq 0$ est fortement fonction de la dimensionnalité du système et du nombre de composantes
du paramètre d'ordre



* Note à $d \rightarrow \infty$ (équivalent aux interactions de longue portée)
 $T_c|_{\text{EXACT}} = T_{c,em} + \{ \epsilon, \alpha, \beta, \delta, \dots \} = \{ \dots \}$

* La dimension 4 pour une transition ferromagnétique est critique

=> Souvent appelée dimension critique supérieure.
 dimension 2 : dimension critique inférieure.
 Pour C.M. (à $d < 2$ non définie !)

4.3 Théorie de champ moyen

4.3.1 Approche de Weiss

4.3.2 Approche variationnelle

4.3.3 Dépendance spatiale, longueur de corrélation

4.4 Symétrie et ordre de la transition dans la théorie de Landau¹

Pour qu'une transition de phase soit continue, les deux phases doivent être présentes au point de transition. Ceci veut dire qu'une condition nécessaire pour que la transition de phase soit continue est que le groupe de symétrie de chacune des deux phases doit être un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase au point de transition.

Autrement dit, on peut supposer qu'un certain groupe de symétrie $\mathbf{G}_0$ décrit la phase qui existe en un point du diagramme de phase et on se demande quelles phases peuvent émerger de chaque côté de ce point. Prenons par exemple la densité d'un cristal $\rho(\mathbf{r})$ comme paramètre d'ordre. Au point de transition, on peut développer $\rho(\mathbf{r})$ sur une base de fonctions $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe $\mathbf{G}_0$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,i} a_i^{(n)} \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (4.49)$$

où l'indice i de $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ représente les différentes fonctions qui forment le module (la base) pour la représentation irréductible n . Une des représentations irréductibles est celle où toutes les opérations du groupe sont représentées par l'identité. En l'isolant, on peut réécrire

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \delta\rho = \rho_0 + \sum_{n \neq 1, i} a_i^{(n)} \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}). \quad (4.50)$$

À la transition, le cristal a la symétrie $\mathbf{G}_0$ donc tous les coefficients $a_i^{(n)}$ s'annulent. Pour que la transition soit continue, il faut que les $a_i^{(n)}$ augmentent de façon continue d'au moins un des côtés de la transition (ils peuvent demeurer zéro dans une des phases qui a alors elle aussi la symétrie $\mathbf{G}_0$). Les valeurs des $a_i^{(n)}$ sont déterminées à partir des conditions d'équilibre. Lorsque au moins un des $a_i^{(n)}$ devient différent de zéro, la symétrie de la nouvelle phase est déterminée et elle sera plus petite que celle représentée par $\mathbf{G}_0$. La nouvelle phase sera symétrique sous les transformations d'un sous-groupe de $\mathbf{G}_0$. Par exemple, si on prend un liquide avec invariance sous toutes les rotations continues, il est clair que le solide est invariant seulement sous les opérations d'un sous-groupe du groupe de rotation.

Comme les $a_i^{(n)}$ sont arbitrairement petits à la transition de phase, Landau fait l'hypothèse que le potentiel thermodynamique peut se développer en puissances de

¹E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, "Statistical Physics, 3rd edition, Part 1", (Pergamon Press, Oxford, 1980) section 145.

ces $a_i^{(n)}$ près de la transition. Le potentiel thermodynamique Γ doit être invariant au point de transition par rapport à toutes les opérations du groupe $\mathbf{G}_0$, donc il ne peut contenir de termes linéaire en $\delta\rho$. Il n'y a qu'un invariant de deuxième ordre pour chaque représentation. On peut toujours le réarranger sous la forme,

$$\Gamma = \Gamma_0 + \sum_{n \neq 1} A^{(n)} \sum_i \left[a_i^{(n)} \right]^2.$$

En posant que les $A^{(n)}$ sont des fonctions continues de la pression et de la température, on a que $A^{(n)} = 0$ à la transition pour toutes les valeurs de n et que pour une des valeurs de n , on a $A^{(n)} > 0$ dans une phase et $A^{(n)} < 0$ dans l'autre phase. Dans la phase où la condition $A^{(n)} > 0$ est satisfaite, la solution d'équilibre est que $a_i^{(n)} = 0$ pour tous les i et tous les n . Dans la phase où un des $A^{(n)}$ est négatif, on minimisera l'énergie avec des valeurs $a_i^{(n)} \neq 0$ pour cette valeur de n . Pour vraiment trouver la valeur des $a_i^{(n)}$, il faut cependant savoir comment les termes d'ordre supérieur se comportent.

- S'il y a des invariants d'ordre trois, la transition peut être du premier ordre.
- Même s'il n'y a que des invariants d'ordre pair, si un des coefficients du terme d'ordre quatre est négatif, la transition peut être du premier ordre.
- Pour les solides, la situation réelle est plus compliquée car la classification des groupes d'espace est plus compliquée.

Exemple 1 Si on prend le cas d'un aimant où le paramètre d'ordre est un vecteur $\mathbf{M}$, l'invariant de deuxième ordre est $\mathbf{M} \cdot \mathbf{M}$ et l'invariant d'ordre quatre est $(\mathbf{M} \cdot \mathbf{M})^2$.

Remark 5 Comme nous le verrons dans les sections suivantes, la théorie de Landau ne s'applique pas dans beaucoup de cas. Lorsqu'on considère les fluctuations, l'ordre de la transition peut changer. Aussi, il y a eu des propositions récentes où la transition par exemple entre un solide de liens de valence et un antiferroaimant n'entrerait pas du tout dans cette classification de Landau.

4.5 Effet des fluctuations: approximation gaussienne

Nous démontrerons d'abord, pour le cas simple du modèle de Ising, que la théorie de champ moyen peut être vue comme une approximation à une théorie beaucoup plus générale qui inclue des fluctuations. Puis nous verrons comment traiter les fluctuations dans l'approximation la plus simple. Pour être plus spécifique, nous verrons que la théorie de champ moyen peut être vue comme venant d'un calcul de la fonction de partition dans l'approximation du col. Nous commencerons donc par réviser cette approximation, puis nous démontrerons un petit théorème sur les intégrales gaussiennes qui nous permettra de réécrire la fonction de partition comme une intégrale que nous évaluerons par la suite à l'aide de l'approximation du col.

4.5.1 Approximation du col (saddle-point approximation)

Supposons qu'on doive évaluer l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nf(x)} dx \quad (4.51)$$

où N est grand. On peut supposer que c'est le voisinage de l'endroit où $f(x)$ est minimum qui contribuera le plus à l'intégrale. On peut formaliser ce résultat en faisant le développement limité de $f(x)$ autour de son minimum

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nf(x)} dx \simeq \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nf(x_0) - \frac{1}{2} N \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (x-x_0)^2 + \dots} dx \quad (4.52)$$

où x_0 est défini par la valeur de x telle que (en variables complexes ce point est souvent un col de la fonction)

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (4.53)$$

L'intégrale à faire est une gaussienne, donc

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nf(x)} dx \simeq e^{-Nf(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{N \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}} \quad (4.54)$$

La valeur du logarithme de cette intégrale sera dominée par la valeur de l'argument au col car

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nf(x)} dx \simeq -Nf(x_0) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi}{N \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}} \right) + \dots \quad (4.55)$$

et $\ln N$ est négligeable devant N dans la limite $N \rightarrow \infty$. Ce résultat est continuellement utilisé en mécanique statistique. C'est la méthode qui est utilisée par exemple pour dériver la formule de Stirling.

4.5.2 Transformation de Hubbard-Stratonovich

Pour formuler la théorie en fonction de variables continues qu'on pourra par la suite minimiser pour trouver un col qui correspondra à la théorie de champ moyen et les corrections à cette théorie, nous introduisons la transformation de Hubbard-Stratonovich qui ne fait appel à rien d'autre que l'algèbre linéaire et l'intégration d'une gaussienne.

Soit l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^2/2a + \phi S} d\phi \quad (4.56)$$

où S est un opérateur. Si la variable a a une partie réelle positive, l'intégrale converge. On peut faire le développement en série de l'exponentielle d'un opérateur

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^2/2a} e^{\phi S} d\phi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^2/2a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\phi S)^n}{n!} d\phi \quad (4.57)$$

Chaque terme de la série est une intégrale gaussienne qu'on peut faire facilement. On obtiendra une série de puissance en S_i . Cette série est identique à celle que

nous aurions obtenue si S_i avait été un simple nombre. Il est donc plus simple de faire directement l'intégrale en complétant le carré

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a}\phi^2 + \phi S} d\phi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a}(\phi - aS)^2 + \frac{aS^2}{2}} d\phi = \sqrt{2\pi a} e^{\frac{aS^2}{2}}. \quad (4.58)$$

Remark 6 Dans le cas où S est un nombre réel, on utilise cette approche pour trouver tous les moments de la gaussienne. En effet, à partir de

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a}\phi^2 + \phi S} d\phi = \sqrt{2\pi a} e^{\frac{aS^2}{2}} \quad (4.59)$$

on peut dériver les deux côtés de cette équation pour trouver facilement, par exemple,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial S^2} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a}\phi^2 + \phi S} d\phi \right)_{S=0} &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2 e^{-\frac{1}{2a}\phi^2} d\phi = \frac{\partial^2}{\partial S^2} \left(\sqrt{2\pi a} e^{\frac{aS^2}{2}} \right)_{S=0} \\ &= \sqrt{2\pi a} a. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Tous les autres moments sont accessibles par la même approche. On voit qu'ils ne dépendent tous que du deuxième, soit a . On peut utiliser cette approche pour dériver le théorème de Wick qui est très utile pour la théorie des perturbations.

Supposons maintenant que nous ayons un produit de N de ces intégrales. On peut alors écrire

$$\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a_i}\phi_i^2 + \phi_i S_i} d\phi_i = \prod_{i=1}^N \sqrt{2\pi a_i} e^{\frac{a_i S_i^2}{2}} \quad (4.61)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2a_i}\phi_i^2 + \phi_i S_i \right)} \prod_{i=1}^N d\phi_i = \left(\sqrt{\pi^N \prod_{i=1}^N 2a_i} \right) e^{\sum_{i=1}^N \left(\frac{a_i S_i^2}{2} \right)} \quad (4.62)$$

En notation matricielle $\prod_{i=1}^N 2a_i$ est le déterminant d'une matrice diagonale $\mathbf{D}$ dont les éléments sont $2a_i$. Avec cette notation matricielle,

$$\sum_{i,j} \phi_i D_{i,j} \phi_j = \phi^T \mathbf{D} \phi; \quad \sum_i \phi_i S_i = \phi^T \mathbf{S} \quad (4.63)$$

le résultat précédent s'écrit donc

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{(-\phi^T \mathbf{D}^{-1} \phi + \phi^T \mathbf{S})} D\phi = \sqrt{\pi^N \det \mathbf{D}} e^{\frac{\mathbf{S}^T \mathbf{D} \mathbf{S}}{4}} \quad (4.64)$$

où on a introduit la définition

$$D\phi \equiv \prod_i d\phi_i \quad (4.65)$$

Comme les expressions $\mathbf{S}^T \mathbf{D} \mathbf{S}$, $\phi^T \mathbf{D}^{-1} \phi$ et $\det \mathbf{D}$ sont indépendants de la base, ces expressions restent vraies pour toute matrice réelle symétrique puisque elles sont diagonalisables par une transformation orthonormale. Une telle transformation a un jacobien égal à l'unité.

Remark 7 On peut faire tout ça au long. Soit $\mathbf{A}$ une matrice réelle symétrique, $\mathbf{A} = \mathbf{A}^T$, cette matrice est diagonalisable par une transformation orthonormale: $\mathbf{A} = \mathbf{T}^T \mathbf{D} \mathbf{T}$ où $\mathbf{D}$ est une matrice diagonale et $\mathbf{T}^T \mathbf{T} = \mathbf{I}$. Si on note

$$\sum_{i,j} \phi_i A_{i,j} \phi_j = \phi^T \mathbf{A} \phi ; \quad \sum_i \phi_i S_i = \phi^T \mathbf{S}$$

alors, avec la mesure

$$D\phi \equiv \prod_i d\phi_i \quad (4.66)$$

on obtient

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{A}}{2} \phi + \phi^T \mathbf{S}} D\phi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \mathbf{T}^T \frac{\mathbf{D}}{2} \mathbf{T} \phi + \phi^T (\mathbf{T}^T \mathbf{T}) \mathbf{S}} D\phi. \quad (4.67)$$

Si toutes les valeurs propres de $\mathbf{A}$ sont réelles positives, l'intégrale converge et peut être faite. Soit le changement de variable $\psi = \mathbf{T} \phi$. Le jacobien de cette transformation est égal à l'unité parce que $\det \mathbf{T} = 1$. On peut utiliser le résultat scalaire obtenu précédemment pour écrire

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \mathbf{T}^T \frac{\mathbf{D}}{2} \mathbf{T} \phi + \phi^T (\mathbf{T}^T \mathbf{T}) \mathbf{S}} D\phi = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\psi^T \frac{\mathbf{D}}{2} \psi + \psi^T \mathbf{T} \mathbf{S}} D\psi \quad (4.68)$$

$$= \sqrt{(2\pi)^N \det \mathbf{D}^{-1}} e^{\mathbf{S}^T \mathbf{T}^T \frac{1}{2\mathbf{D}} \mathbf{T} \mathbf{S}} \quad (4.69)$$

En retournant dans la base originale, on a donc, pour une matrice $N \times N$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{A}}{2} \phi + \phi^T \mathbf{S}} D\phi = \sqrt{(2\pi)^N \det \mathbf{A}^{-1}} e^{\mathbf{S}^T \frac{\mathbf{A}^{-1}}{2} \mathbf{S}} \quad (4.70)$$

4.5.3 Théorie de champ moyen comme approximation du col

On peut utiliser le résultat précédent pour calculer la fonction de partition du modèle de Ising. En effet, en notation matricielle il faut calculer

$$Z(\beta, \mathbf{B}') = \text{Tr} e^{\beta \mathbf{S}^T \mathbf{J}' \mathbf{S} + \beta \mathbf{B}'^T \mathbf{S}} \quad (4.71)$$

où la trace correspond à faire prendre à tous les S_i les valeurs ± 1 . En utilisant la transformation de Hubbard-Stratonovich Éq.(4.64) et en faisant dans le membre de droite l'identification $\beta \mathbf{J}' = \mathbf{D}/4$, on obtient

$$Z(\beta, \mathbf{B}') = \frac{1}{\sqrt{(4\pi\beta)^N \det \mathbf{J}'}} \text{Tr} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{J}' - 1}{4\beta} \phi + (\phi + \beta \mathbf{B}')^T \mathbf{S}} D\phi \quad (4.72)$$

Un des avantages de cette transformation est maintenant clair. Comme la variable spin n'apparaît plus que linéairement dans l'exponentielle, on peut faire la somme sur toutes les valeurs des S_i , ou si on veut la trace

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mathbf{B}') &= \frac{1}{\sqrt{(4\pi\beta)^N \det \mathbf{J}'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{J}' - 1}{4\beta} \phi} \prod_i \left(e^{-\phi_i - \beta B'_i} + e^{\phi_i + \beta B'_i} \right) D\phi \\ &= \frac{1}{\sqrt{(4\pi\beta)^N \det \mathbf{J}'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{J}' - 1}{4\beta} \phi + \sum_i \ln(2 \cosh(\phi_i + \beta B'_i))} D\phi \end{aligned} \quad (4.74)$$

On remarque que $\mathbf{J}'$ a des éléments de matrice non-nuls seulement à courte distance dans l'Hamiltonien initial, donc $\mathbf{J}'^{-1}$ sera important lui surtout à grande distance (Ceci se voit très bien avec les transformées de Fourier). C'est exactement ce qu'on veut près d'un point critique où le paramètre d'ordre varie lentement sur de grandes distances. La transformation d'Hubbard-Stratonovich a donc l'avantage de nous faire passer à des variables continues ou en plus ce sont celles qui changent à grande distance qui sont les plus importantes.

Pour évaluer le logarithme de $Z(\beta)$ dans l'approximation du col, on trouve l'endroit où l'argument de l'exponentielle dans l'intégrale est maximum et on développe autour de ce maximum. Trouvons d'abord le maximum

$$\frac{\partial}{\partial \phi_i} \left(-\phi^T \frac{\mathbf{J}'^{-1}}{4\beta} \phi + \sum_i \ln(2 \cosh(\phi_i + \beta B'_i)) \right) = -2 \sum_j \frac{1}{4\beta} J'_{ij}{}^{-1} \phi_j + \tanh(\phi_i + \beta B'_i) = 0. \quad (4.75)$$

Avec le changement de variable $\phi = 2\beta \mathbf{J}' \mathbf{M}$, ou en composantes

$$\phi_j = 2\beta \sum_k J'_{jk} M_k \quad (4.76)$$

l'équation pour le col donnera

$$-\sum_j J'_{ij}{}^{-1} \sum_k J'_{jk} M_k = -\tanh \left(2\beta \sum_k J'_{ik} M_k + \beta B'_i \right) \quad (4.77)$$

$$M_i = \tanh \left(2\beta \sum_k J'_{ik} M_k + \beta B'_i \right) \quad (4.78)$$

ce qui correspond bien au résultat de la théorie de champ moyen ou au résultat de Weiss dans le cas où M_i est indépendant de i . Dans ce dernier cas, la partie de l'énergie libre qui dépend du paramètre d'ordre et qui ne vient que de la valeur de l'argument de l'exponentielle à son minimum s'écrit,

$$F(\beta, B') = -\beta^{-1} \ln Z = -\beta^{-1} \left(-\phi^T \frac{\mathbf{J}'^{-1}}{4\beta} \phi + N \ln(2 \cosh(\phi + \beta B')) \right) \quad (4.79)$$

Si on réexprime en fonction des variables $M_i = \overline{M}$ Eq.(4.76) dans le cas où la solution est invariante sous translation, on a

$$F = \sum_{ij} J'_{ij} M_i M_j - \frac{N}{\beta} \ln [2 \cosh(2\beta z J' \overline{M} + \beta B')] \quad (4.80)$$

$$= N \left(z J' \overline{M}^2 - \beta^{-1} \ln [2 \cosh(2\beta z J' \overline{M} + \beta B')] \right) \quad (4.81)$$

$$= N \left(z J' \overline{M}^2 - \frac{1}{2\beta} \ln [2 \cosh^2(2\beta z J' \overline{M} + \beta B')] \right) \quad (4.82)$$

$$= N \left(z J' \overline{M}^2 + \frac{1}{2\beta} \ln [(1 - \tanh^2(2\beta z J' \overline{M} + \beta B'))/2] \right) \quad (4.83)$$

$$= N \left(z J' \overline{M}^2 + \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{(1 - \overline{M}^2)}{2} \right] \right) \quad (4.84)$$

où dans la dernière équation nous avons utilisé l'équation pour le col Eq.(4.78). Il faut se souvenir que F est en fait une fonction de B' donc lorsqu'on écrit $\overline{M}$ ci-dessus, en fait on parle de la valeur de $\overline{M}$ extraite de l'équation du col en fonction de B' .

Remark 8 En changeant de variable, vous pouvez vérifier que le résultat précédent Éq.(4.80) est identique à celui trouvé par l'approche variationnelle. Pour retrouver ce résultat avec la théorie de Weiss, il faut faire le changement de variable $S_i^z \rightarrow \langle S_i^z \rangle + S_i'^z$ où ce dernier $S_i'^z$ prend encore la valeur $\pm 1/2$. On néglige ensuite les termes d'ordre $(S_i'^z)^2$. En d'autres mots

$$\begin{aligned} H &= - \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - g\mu_B B \sum_i S_i^z \\ &\sim - \sum_{ij} J_{ij} \langle S_i^z \rangle \langle S_j^z \rangle - \sum_{ij} J_{ij} \langle S_i^z \rangle S_j'^z - \sum_{ij} J_{ij} S_i'^z \langle S_j^z \rangle - g\mu_B B \sum_i (\langle S_i^z \rangle + S_i'^z) \end{aligned} \quad (4.85)$$

puis on calcule la fonction de partition comme avant en sommant sur toutes les configurations possibles de $S_i'^z$.

Pour retrouver l'expression pour Γ , on écrit la transformation de Legendre

$$\Gamma(\beta, \overline{M}) = F(\beta, B') + NB'\overline{M} \quad (4.86)$$

où

$$N\overline{M} = - \frac{\partial F}{\partial B'} = N \tanh(2\beta z J' \overline{M} + \beta B') \quad (4.87)$$

est bien identique à l'équation du col Eq.(4.78). La dérivée partielle par rapport à B' a été évaluée avec l'équation Eq.(4.80) en utilisant le fait que même si $\overline{M}$ dépend de B' , $\partial F / \partial \overline{M} = 0$ au col. La valeur de B' est donné par l'équation du col

$$2\beta z J' \overline{M} + \beta B' = \tanh^{-1} \overline{M} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \overline{M}}{1 - \overline{M}} \right) \quad (4.88)$$

d'où la partie de Γ qui dépend du paramètre d'ordre s'écrit,

$$\Gamma(\beta, \overline{M}) = F(\beta, B') + NB'\overline{M} \quad (4.89)$$

$$= F(\beta, B') + N \left[\frac{1}{2\beta} \ln \left(\frac{1 + \overline{M}}{1 - \overline{M}} \right) - 2zJ'\overline{M} \right] \overline{M} \quad (4.90)$$

$$\frac{\Gamma(\beta, \overline{M})}{N} = -zJ'\overline{M}^2 + \frac{1}{2\beta} \ln \left[\frac{(1 - \overline{M})(1 + \overline{M})}{2} \right] + \frac{\overline{M}}{2\beta} \ln \left(\frac{1 + \overline{M}}{1 - \overline{M}} \right) \quad (4.91)$$

$$\overline{\Gamma}(\beta, \overline{M}) = -zJ'\overline{M}^2 + \frac{1}{\beta} \left[\frac{(1 - \overline{M})}{2} \ln \left(\frac{1 - \overline{M}}{2} \right) + \frac{(1 + \overline{M})}{2} \ln \left(\frac{1 + \overline{M}}{2} \right) \right]$$

ce qui correspond bien au résultat trouvé auparavant par la méthode variationnelle. Pour interpréter le dernier terme comme $-TS$, il suffit de remarquer que si $P_\uparrow$ et $P_\downarrow$ sont les probabilités d'avoir un spin up ou un spin down respectivement, on a $P_\uparrow + P_\downarrow = 1$ et $P_\uparrow - P_\downarrow = \overline{M}$ d'où on extrait $P_\uparrow = (1 + \overline{M})/2$ et $P_\downarrow = (1 - \overline{M})/2$ ce qui donne finalement $S = -k_B (P_\uparrow \ln P_\uparrow + P_\downarrow \ln P_\downarrow)$.

4.5.4 Fluctuations gaussiennes

De la fonction de partition avec $\mathbf{B}'$ non nul, on voit qu'on peut relier les fonctions de corrélation d'aimantation, obtenues en prenant des dérivées par rapport à $\mathbf{B}'$, à des fonctions de corrélation des ϕ_i évaluées à $\mathbf{B}' = 0$. On ne perd donc pas de généralité en travaillant à $\mathbf{B}' = 0$.

L'objectif ici est de voir l'influence sur l'énergie libre des corrections gaussiennes à l'approximation du col. Dans la phase désordonnée à haute température, $\overline{M} = 0$. Travaillons donc directement sur la fonction de partition avec la transformation Hubbard-Stratonovich correspondante à $B' = 0$. Elle s'écrit

$$Z(\beta, B' = 0) = \frac{1}{\sqrt{(4\pi\beta)^N \det \mathbf{J}'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\phi^T \frac{\mathbf{J}'^{-1}}{4\beta} \phi + \sum_i \ln(2 \cosh(\phi_i))} D\phi. \quad (4.92)$$

En faisant un nouveau changement de variable de ϕ_i à $\overline{M}_i$ de la façon suivante $\phi = \sqrt{2\beta\mathbf{J}'} \overline{\mathbf{M}}$ la mesure se transforme comme suit

$$D\phi = \left((2\beta)^{N/2} \det \mathbf{J}'^{1/2} \right) D\overline{\mathbf{M}}. \quad (4.93)$$

Notez que la nouvelle variable $\overline{\mathbf{M}}$ n'est plus l'aimantation mais elle lui est proportionnelle. On pourra toujours y revenir si on le désire.

Remark 9 La racine carré d'une matrice est définie de la façon suivante. Si $\mathbf{T}$ diagonalise $\mathbf{J}'$, alors

$$\mathbf{J}' = \mathbf{T}^T \mathbf{D} \mathbf{T} = \mathbf{T}^T \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{T} \quad (4.94)$$

$$= \left(\mathbf{T}^T \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{T} \right) \left(\mathbf{T}^T \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{T} \right) = \mathbf{J}'^{1/2} \mathbf{J}'^{1/2} \quad (4.95)$$

Remarquez que $\det \mathbf{J}'^{1/2} = \sqrt{\det \mathbf{J}'}$.

Après avoir fait le développement $\ln(\cosh(x)) = \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{12}x^4 + O(x^6)$, on obtient (il y a une somme sur les indices répétés), en négligeant les termes quartiques, (on note simplement qu'ils ont le bon signe pour que l'intégrale converge à grand $\overline{M}$),

$$\sum_i \ln(2 \cosh(\phi_i)) = \sum_i \ln \left(2 \cosh \left(\left(\sqrt{2\beta\mathbf{J}'} \right)_{i,j} \overline{M}_j \right) \right) \quad (4.96)$$

$$\simeq \frac{1}{2} (2\beta\mathbf{J}')_{i,j}^{1/2} \overline{M}_j (2\beta\mathbf{J}')_{i,k}^{1/2} \overline{M}_k + N \ln 2 \quad (4.97)$$

$$= \frac{1}{2} \overline{M}_j (2\beta\mathbf{J}')_{j,i}^{1/2} (2\beta\mathbf{J}')_{i,k}^{1/2} \overline{M}_k + N \ln 2^N \quad (4.98)$$

$$= \frac{\beta}{2} 2\overline{M}_j \mathbf{J}'_{j,k} \overline{M}_k + N \ln 2^N \quad (4.99)$$

$$\phi^T \frac{\mathbf{J}'^{-1}}{4\beta} \phi = \frac{1}{2} \overline{\mathbf{M}}^T \overline{\mathbf{M}} \quad (4.100)$$

On a utilisé dans la troisième ligne le fait que $\mathbf{J}'_{j,i} = \mathbf{J}'_{i,j}$. De là, utilisant la mesure appropriée Éq.(4.93), on extrait,

$$Z(\beta, B' = 0) = \frac{2^N (2\beta)^{N/2} \det \mathbf{J}'^{1/2}}{\sqrt{(4\pi\beta)^N \det \mathbf{J}'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} [\frac{1}{\beta} \overline{\mathbf{M}}^T \overline{\mathbf{M}} - (2\overline{\mathbf{M}}^T \mathbf{J}' \overline{\mathbf{M}})]} D\overline{\mathbf{M}} \quad (4.101)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{2}{\pi}\right)^N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} [\frac{1}{\beta} \overline{\mathbf{M}}^T \overline{\mathbf{M}} - (2\overline{\mathbf{M}}^T \mathbf{J}' \overline{\mathbf{M}})]} D\overline{\mathbf{M}} \quad (4.102)$$

$$= Z_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} [\overline{\mathbf{M}}^T \mathbf{G}^{-1} \overline{\mathbf{M}}]} D\overline{\mathbf{M}} \quad (4.103)$$

où Z_0 est une constante et

$$(\mathbf{G}^{-1})_{i,j} = -2\mathbf{J}'_{i,j} + \frac{\delta_{i,j}}{\beta}. \quad (4.104)$$

Pour faire l'intégrale en permettant les fluctuations spatiales, on passe en transformée de Fourier où chaque mode devient indépendant. C'est l'équivalent de diagonaliser la matrice. On définit ces transformées de Fourier en utilisant les résultats

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \quad (4.105)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \delta_{i,j} \quad (4.106)$$

qui permettent d'écrire

$$\overline{M}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \overline{M}_i \quad (4.107)$$

$$\overline{M}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \overline{M}(\mathbf{q}) \quad (4.108)$$

De là,

$$\overline{\mathbf{M}}^T \mathbf{G}^{-1} \overline{\mathbf{M}} = \sum_{i,j} \overline{M}_i (\mathbf{G}^{-1})_{i,j} \overline{M}_j \quad (4.109)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \overline{M}(\mathbf{q}) (\mathbf{G}^{-1})_{i,j} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_j} \overline{M}(\mathbf{q}') \quad (4.110)$$

Comme J'_{ij} ne dépend que de $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, on pose $\mathbf{r}_i = \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}$, $\mathbf{r}_j = \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}$. En faisant la somme sur $\mathbf{R}$, on obtient $\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}', \mathbf{0}}$ ce qui permet de faire la somme sur $\mathbf{q}'$. Il ne reste que

$$\sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} G^{-1}(\mathbf{r}) \overline{M}(\mathbf{q}) \overline{M}(-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}} G^{-1}(\mathbf{q}) \overline{M}(\mathbf{q}) \overline{M}(-\mathbf{q}) \quad (4.111)$$

$$G^{-1}(\mathbf{q}) = -2J'(\mathbf{q}) + \beta^{-1} \quad (4.112)$$

Qui correspond bien à la définition donnée antérieurement.

Exemple 2 En se souvenant que $k_B T_c = 2zJ'$, on trouve en trois dimensions par exemple sur un réseau cubique,

$$\begin{aligned} G^{-1}(\mathbf{q}) &= -4J'(\cos q_x d_0 + \cos q_y d_0 + \cos q_z d_0) + \beta^{-1} \\ &= -\frac{1}{3} k_B T_c (\cos q_x d_0 + \cos q_y d_0 + \cos q_z d_0) + k_B T \end{aligned} \quad (4.113)$$

$$\simeq k_B (T - T_c) + \left(\frac{k_B T_c}{6} d_0^2 \right) q^2 \quad (4.114)$$

$$\simeq k_B (T - T_c) \left(1 + \left(\frac{T_c}{6(T - T_c)} d_0^2 \right) q^2 \right) \quad (4.115)$$

On voit bien que pour $T > T_c$ l'intégrale convergera tel que promis. En dimension quelconque, à grande longueur d'onde ou petite valeur de $\mathbf{q}$, on obtient (avec z le nombre de premiers voisins)

$$G^{-1}(\mathbf{q}) \simeq k_B (T - T_c) \left(1 + \left(\frac{T_c}{z(T - T_c)} d_0^2 \right) q^2 \right) \quad (4.116)$$

$$\equiv 2(a(T) + cq^2) \quad (4.117)$$

$$= ta''(1 + \xi^2 q^2) \quad (4.118)$$

où

$$a(T) \equiv \frac{k_B}{2} (T - T_c) ; c \equiv \frac{k_B T_c}{2z} d_0^2 \quad (4.119)$$

$$t \equiv \frac{(T - T_c)}{T_c} ; a'' = k_B T_c ; \xi^2 = \frac{\xi_0^2}{t} ; \xi_0^2 = \frac{d_0^2}{z} \quad (4.120)$$

Comme la transformation qui passe de $\overline{M}_i$ à $\overline{M}(\mathbf{q})$ est unitaire, le jacobien est égal à l'unité. Cependant, comme $\overline{M}_i$ est réel, on a une relation entre $\overline{M}(\mathbf{q})$ et $\overline{M}(-\mathbf{q})$, soit

$$\overline{M}(-\mathbf{q}) = \overline{M}(\mathbf{q})^* . \quad (4.121)$$

On a donc $N/2$ valeurs de $\mathbf{q}$ seulement qui sont indépendantes, mais comme $\overline{M}(\mathbf{q})$ est complexe, il y a autant de variables à intégrer qu'au départ. Sous le changement de variable, la mesure se transforme donc ainsi

$$D\overline{M} = \prod_{\mathbf{q}}^* d\overline{M}(\mathbf{q}) d\overline{M}(-\mathbf{q}) \quad (4.122)$$

L'indice supérieur $*$ à la somme rappelle que chaque fois qu'un vecteur $\mathbf{q}$ est compté, le vecteur $-\mathbf{q}$ ne l'est pas. Comme on a l'égalité $\overline{M}(\mathbf{q}) \overline{M}(-\mathbf{q}) = \text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})^2 + \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})^2$ on veut utiliser $\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})$ et $(i \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q}))$ comme variables d'intégration. Comme on a

$$\overline{M}(\mathbf{q}) = \text{Re } \overline{M}(\mathbf{q}) + (i \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})) ; \overline{M}(-\mathbf{q}) = \text{Re } \overline{M}(\mathbf{q}) - (i \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})), \quad (4.123)$$

le jacobien de la transformation de $\overline{M}(\mathbf{q})$ et $\overline{M}(-\mathbf{q})$ à $\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})$ et $(i \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q}))$ est donné par 2. Donc,

$$d\overline{M}(\mathbf{q}) d\overline{M}(-\mathbf{q}) = 2 d\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q}) d(i \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})). \quad (4.124)$$

La fonction de partition 4.103 écrite avec ces nouvelles variables factorise car $G^{-1}(\mathbf{q})$ est diagonale.

$$Z(\beta, B' = 0) = Z'_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{q}} G^{-1}(\mathbf{q}) (\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})^2 + \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})^2)} \quad (4.125)$$

$$\prod_{\mathbf{q}}^* d\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q}) d\text{Im } \overline{M}(\mathbf{q}) \quad (4.126)$$

Dans l'argument on peut sommer sur la moitié des valeurs de $\mathbf{q}$ à condition de multiplier par un facteur deux, donc

$$F = -\beta^{-1} \ln Z = \text{termes non singuliers} + \quad (4.127)$$

$$-\beta^{-1} \sum_{\mathbf{q}}^* \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta G^{-1}(\mathbf{q}) (\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})^2 + \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})^2)} d\text{Re } \overline{M}(\mathbf{q}) d\text{Im } \overline{M}(\mathbf{q}) \right]$$

Pour calculer $\langle \overline{M}(\mathbf{q}) \overline{M}(-\mathbf{q}) \rangle = \langle \text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})^2 + \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})^2 \rangle$ avec la fonction de partition ci-dessus, il suffit d'utiliser les propriétés de la gaussienne (on identifie $\sigma^2 = G(\mathbf{q}) / (2\beta)$) pour obtenir

$$\langle \text{Re } \overline{M}(\mathbf{q})^2 + \text{Im } \overline{M}(\mathbf{q})^2 \rangle = k_B T G(\mathbf{q}) \quad (4.128)$$

Il ne reste qu'à voir section 4.5 des notes de Claude Bourbonnais.

4.6 Critère de Ginzburg

Il ne reste qu'à voir section 4.5 des notes de Claude Bourbonnais et le devoir

d'où l'on retrouve la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, à savoir

$$G(\mathbf{q}) = \mu_B^2 \left(\frac{\partial^2 \Gamma_{CM}[\bar{M}]}{\partial \bar{M}(\mathbf{q}) \partial \bar{M}(-\mathbf{q})} \right)^{-1},$$

$$= \frac{\mu_B^2}{2[a(T) + cq^2]}$$

telle que donnée en (4.73). 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:

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{c}{a(T)}}. \quad (4.83)$$

4.5 Théorie gaussienne des fluctuations au voisinage du point critique

Dans une théorie de champ moyen, les fluctuations du paramètre d'ordre 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 (4.79) de la section précédente. où $\bar{M}$ apparaît comme une variable interne. Les résultats de la section 2.6.1 suggère d'écrire la fonction de partition près de T_c sous la forme

$$Z = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp\left(-\beta \int \frac{d\mathbf{r}}{v_0} [c(\nabla_{\mathbf{r}} \bar{M}(\mathbf{r}))^2 + a(T)\bar{M}^2(\mathbf{r}) + b(T_c)\bar{M}^4(\mathbf{r})]\right), \quad (4.84)$$

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

$$\mathcal{D}\bar{M} = \prod_{\{\mathbf{r}\}} (2\pi)^{-1} d\bar{M}(\mathbf{r}), \quad (4.85)$$

où $\{\mathbf{r}\}$ parcourt dans le continuum une infinité de valeurs, 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 (4.81), on peut alors écrire

$$Z = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp\left(-\beta \left[\sum_{\mathbf{q}}^* \bar{G}^{-1}(\mathbf{q}) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \right] \right), \quad (4.86)$$

où maintenant la mesure d'intégration prend la forme

$$\begin{aligned}\mathcal{D}\bar{M} &= \prod_q^* (2\pi)^{-1} d\bar{M}(\mathbf{q}) d\bar{M}(-\mathbf{q}) \\ &= \prod_q^* (2\pi)^{-1} d\Re\bar{M}(\mathbf{q}) d\Im\bar{M}(\mathbf{q}),\end{aligned}\tag{4.87}$$

et où ⁸

$$\bar{G}^{-1}(q) = (a(T) + cq^2),\tag{4.88}$$

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 dimensions. Comme le paramètre d'ordre $\bar{M}(\mathbf{r})$ est réel, il découle de (4.81) 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 à l'approximation gaussienne s'écrit

$$\begin{aligned}Z &= Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} e^{-\beta \sum_q^* \bar{G}^{-1}(q) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})} \\ &= Z_0 \prod_q^* \int \int (2\pi)^{-1} d\Re\bar{M}(\mathbf{q}) d\Im\bar{M}(\mathbf{q}) e^{-\beta \bar{G}^{-1}(q) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})} \\ &= Z_0 \prod_q^* Z_q,\end{aligned}\tag{4.89}$$

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:

$$\begin{aligned}F &= -k_B T \sum_q^* \ln Z_q \\ &= k_B T \frac{1}{2} \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d q \ln(2\beta[a(T) + cq^2]).\end{aligned}\tag{4.90}$$

La chaleur spécifique en d dimensions est donnée par

$$\begin{aligned}C &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \\ &= k_B T^2 \frac{V \Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^{q_0} q^{d-1} dq \frac{(\partial a(T)/\partial T)^2}{[a(T) + cq^2]^2} + (\text{t.m.s.}),\end{aligned}\tag{4.91}$$

⁸ Les symboles avec astéris $\sum_q^*$ et $\prod_q^*$ couvrent seulement la moitié des modes $\mathbf{q}$ par suite de la propriété $\bar{M}^*(\mathbf{q}) = \bar{M}(-\mathbf{q})$ pour un paramètre d'ordre $\bar{M}(\mathbf{r})$ qui est réel.

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:

$$C = C_0^+ \epsilon^{-\alpha}, \quad (4.92)$$

où

$$\begin{aligned} C_0^+ &= V c_d k_B (\xi_0^+)^{-d}, \\ c_d &= \frac{\Omega_d}{2(2\pi)^d} \int_0^\infty \frac{x^{d-1} dx}{(1+x^2)^2}. \end{aligned} \quad (4.93)$$

L'exposant critique à $T > T_c$ est quant à lui donné par

$$\boxed{\alpha = 2 - \nu d} \quad (4.94)$$

Comme dans l'approximation gaussienne

$$\bar{G}(q) = \langle \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (4.95)$$

qui est donnée en ([propagateur]), on a toujours $\nu = \frac{1}{2}$. L'exposant critique α augmente donc en baissant la dimension 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 fluctuations. 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 $\bar{M}_0(T) \neq 0$, nous oblige, selon (4.44), à inclure le terme quartique. Ce dernier peut en fait être traité en approximation gaussienne de la manière suivante. À partir de (4.81), on constate que la solution *uniforme* $\bar{M}_0(T)$ 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 $\bar{M}(\mathbf{q} = 0) = \sqrt{N} \bar{M}_0(T)$ pour l'aimantation d'équilibre. À partir de là, avec la séparation des sommations $\sum_{\mathbf{q}}^* = \sum_{\mathbf{q} \neq 0}^* + \sum_{\mathbf{q}=0}$, on procède au découplage du terme quartique:

$$\begin{aligned} & \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \\ & \approx Nb(T_c) \bar{M}_0^4(T) + 6b(T_c) \bar{M}_0^2(T) \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \\ & + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3). \end{aligned} \quad (4.96)$$

En négligeant le terme quartique de cette expression et en utilisant (4.44), la fonction de partition devient pour $T < T_c$:

$$Z = e^{-\beta N \bar{\Gamma}_{CM}[\bar{M}_0(T)]} \int \mathcal{D}\bar{M} e^{-\beta \sum_{\mathbf{q} \neq 0} [-2a(T) + cq^2] \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})}. \quad (4.97)$$

On reconnaît ici le premier terme de droite comme étant l'énergie libre champ moyen (4.42) pour la configuration d'équilibre $\bar{M}_0(T)$. La partie gaussienne est quant à elle de la même forme qu'en (4.89). En procédant comme précédemment, nous obtenons à $T \rightarrow T_c^-$ la chaleur spécifique:

$$C = \Delta C + C_0^- |\epsilon|^{-\alpha'}, \quad (4.98)$$

avec comme exposant critique $\alpha' = \alpha$. Ici ΔC est le saut de chaleur spécifique à T_c en théorie de champ moyen (éq. 4.46). Le coefficient de la partie singulière est donné par

$$C_0^- = V c_d k_B (\xi_0^-)^{-d}, \quad (4.99)$$

$$c_d = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_{0+}^{\infty} \frac{x^{d-1} dx}{(1+x^2)^2},$$

avec comme rapports des amplitudes de part et d'autre de T_c :

$$\frac{C_0^+}{C_0^-} = \left(\frac{\xi_0^+}{\xi_0^-} \right)^{-d}. \quad (4.100)$$

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 (cf. section 2.6.1). Ce dernier est connue sous le nom de *développement en boucles*, le terme “boucle” ici se référant à la représentation diagrammatique du développement⁹.

4.6 Critère de Ginzburg

Malgré les écarts importants observés dans beaucoup de cas entre les théories gaussienne, de champ moyen et l'expérience, on constate néanmoins 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 entre substances 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 (4.98) 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 (4.98) devient insuffisant. Les corrections d'ordre supérieur deviennent dès lors importantes en induisant des modifications des exposants critiques¹⁰. Considérons en effet le rapport des deux termes

$$\frac{C_{fl}}{\Delta C} = \left(\frac{\Delta t_G}{|\epsilon|} \right)^{2-d/2}, \quad (4.101)$$

⁹ Les diagrammes de Feynman qui lui sont associés possèdent en effet un nombre de boucles donné pour chaque ordre de développement.

¹⁰ 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.

où ΔC est ici exprimé par unité de volume d_0^d . On peut donc introduire la *largeur critique de Ginzburg*:

$$\Delta t_G = \left(\frac{c_d k_B (\xi_0^-)^{-d}}{\Delta C} \right)^{2/(4-d)} \quad (4.102)$$

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. La largeur critique de Ginzburg

$$\Delta t_G = \left| \frac{T_{fl} - T_c}{T_c} \right|, \quad (4.103)$$

permet donc 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

$$\Delta t_G \sim k_B^2 (\xi_0^-)^{-6} (\Delta C)^{-2}, \quad (4.104)$$

valide pour les systèmes tridimensionnels, il est intéressant d'illustrer l'application du critère par quelques cas concrets:

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 et sombrent alors dans un état lié. 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 pouvant atteindre $\sim 10^{-14}$!! Ainsi, T_{fl} est tellement près de T_c qu'il est impossible de détecter, avec la précision expérimentale actuelle, 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 (4.46).

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 actuellement des observations expérimentales qui abondent en ce sens. Cependant, il faut souligner ici que la largeur de Ginzburg tel que donnée en (4.104), 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 $\xi_0 \sim d_0$ 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 4.9 et tableau 4.2).

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. Cependant 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.

4.7 Hypothèse d'échelle

Dans ce qui précède, nous avons à maintes reprises souligné que les singularités des fonctions de réponse était 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 (4.20) 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*¹¹ 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.

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 fonctions pertinentes de la mécanique statistique à *l'échelle* de ξ . Débutons l'analyse d'échelle par la transformée de Fourier

$$G(q) = \langle M(\mathbf{q})M(-\mathbf{q}) \rangle$$

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:

$$\begin{aligned} G(q) &= f(q\xi, b_1\xi^{-1}, b_2\xi^{-1}, \dots) \\ &\equiv f(\zeta, \lambda_1, \lambda_2, \dots), \end{aligned} \tag{4.105}$$

¹¹ Cette hypothèse d'échelle est due initialement à B. Widom (1965).

4.7 Lois d'échelle, invariance d'échelle²

À l'aide d'arguments physiques simples, on peut établir des relations entre les exposants critiques. Dans un premier temps les relations finales entre exposants n'impliquent pas la dimension du système et sont donc valables même en théorie de Landau. Une relation supplémentaire qui implique la dimension physique du système n'est valable que lorsqu'il y a invariance d'échelle, ce qu'on retrouve dans la théorie des phénomènes critiques lorsque la dimension est plus petite que celle où la théorie de Landau s'applique (dimension critique supérieure) et plus grande que celle où l'ordre à longue portée disparaît (dimension critique inférieure).

4.7.1 Lois d'échelle

Definition 3 *On adopte la convention que $A \sim B$ veut dire "que A varie asymptotiquement (i.e. suffisamment près du point critique) comme B ".*

On sait qu'un champ magnétique peut induire un paramètre d'ordre non-nul $M = \chi B$. Donc, étant donné le comportement critique de χ en fonction de $t \equiv \frac{(T-T_c)}{T_c}$

$$M \sim |t|^{-\gamma} B \quad (4.121)$$

Supposons qu'on applique un champ magnétique suffisamment fort pour que l'aimantation induite soit de l'ordre de l'aimantation spontanée

$$M \sim |t|^\beta \quad (4.122)$$

on a alors, à partir des deux équations précédentes,

$$B \sim |t|^{\beta+\gamma}. \quad (4.123)$$

Pour un tel champ magnétique, l'énergie magnétique $-MB \sim -|t|^\beta B$ est comparable à l'énergie thermique, qu'on peut estimer à partir de $t^2 C \sim |t|^{2-\alpha}$ (puisque la chaleur spécifique est la deuxième dérivée par rapport à la température de l'énergie libre). On a donc une autre expression pour le champ magnétique

$$B \sim |t|^{2-\alpha-\beta} \quad (4.124)$$

L'égalité des deux dernières équations nous donne (J.W.Essam et M.E. Fisher 1963)

$$\boxed{\alpha+2\beta+\gamma=2} \quad (4.125)$$

Si on est dans le régime où il faut appliquer un grand champ magnétique pour atteindre une valeur d'aimantation $M \sim |t|^\beta$ le paramètre d'ordre induit prend plutôt la forme

$$M \sim B^{1/\delta} \quad (4.126)$$

(c'est comme si l'effet de $|t|$ était négligeable devant B). L'égalité du paramètre d'ordre induit et du paramètre d'ordre spontané se produit alors lorsque

$$B \sim M^\delta \sim |t|^{\beta\delta}. \quad (4.127)$$

²E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, "Statistical Physics, 3rd edition, Part 1", (Pergamon Press, Oxford, 1980) section 148

Il y a un régime intermédiaire où on passe de champ fort à champ faible. Dans ce régime, les deux estimés, Eqs.(4.123) et (4.127) devraient être valables. Alors,

$$|t|^{\beta\delta} \sim |t|^{\beta+\gamma}. \quad (4.128)$$

Comme ceci peut se produire pour une valeur quelconque de $|t|$ il faut que (B. Widom 1964)

$$\boxed{\beta\delta=\beta+\gamma.} \quad (4.129)$$

Comme δ ne peut pas dépendre du signe de $|t|$, et que β n'est défini que pour $t < 0$, cela nous dit que $\gamma = \gamma'$, i.e. l'exposant critique pour la susceptibilité est le même en haut et en bas de T_c . La relation dans l'équation Eq.(4.125) nous dit alors que $\alpha = \alpha'$ aussi.

Nous pouvons aussi relier l'exposant relié à la fonction de corrélation avec les autres. En effet, dans un volume V suffisamment grand,

$$\frac{1}{V^2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \langle \overline{M}(\mathbf{r}_1) \overline{M}(\mathbf{r}_2) \rangle = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \mathbf{G}(\mathbf{r}) \quad (4.130)$$

$$= \frac{T_c}{V} \chi \sim |t|^{-\gamma}. \quad (4.131)$$

Or la valeur de l'intégrale est déterminée par la région de l'espace de l'ordre de ξ où la fonction de corrélation ne s'annule pas et prend la valeur

$$G(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}. \quad (4.132)$$

Par analyse dimensionnelle on peut donc estimer la valeur de l'intégrale par

$$\frac{\xi^d}{\xi^{d-2+\eta}} \sim \xi^{2-\eta} \sim |t|^{-\nu(2-\eta)}. \quad (4.133)$$

En comparant avec $|t|^{-\gamma}$ obtenu ci-dessus, on obtient immédiatement que

$$\boxed{\nu(2-\eta)=\gamma.} \quad (4.134)$$

Remarque 8 *On vérifie aisément que la théorie de Landau satisfait les trois équations encadrées de cette sous-section.*

Remarque 9 *La dépendance en $|t|$ et en B du paramètre d'ordre peut s'obtenir à partir de (pour $B > 0$)*

$$M = B^{1/\delta} g\left(\frac{-t}{B^{1/(\delta\beta)}}\right). \quad (4.135)$$

En effet, il suffit que (a) $g(x \rightarrow 0) \rightarrow \text{cte}$ lorsque $B^{1/\delta} \gg |t|$ pour retrouver $M \sim B^{1/\delta}$ (b) que $g(x \rightarrow \infty) \rightarrow x^\beta$ lorsque $B \rightarrow 0$ et $t < 0$, pour retrouver $M \sim (-t)^\beta$ (c) que $g(x \rightarrow -\infty) \rightarrow (-x)^{-\gamma}$ lorsque $B \rightarrow 0$ et $t > 0$ pour retrouver $M \sim B^{1/\delta} \left(\frac{t}{B^{1/(\delta\beta)}}\right)^{-\gamma} \sim (B^{1/\delta+\gamma/(\delta\beta)}) t^{-\gamma} \sim B^{(\beta+\gamma)/(\delta\beta)} t^{-\gamma} \sim B t^{-\gamma}$ en utilisant la relation de Widom Eq.(4.129). La fonction g décrit le passage (crossover) entre la situation où B domine et celle où $|t|$ domine. Tant qu'on est à $B \neq 0$, la fonction g est continue en fonction de t car on est pas au point de transition. Tout ce qui change dans les considérations ci-dessus lorsque $B < 0$, c'est que $B \rightarrow -B$ et $M \rightarrow -M$.

4.7.2 Invariance d'échelle

Le critère pour la validité de la théorie de Landau peut être formulée d'une autre façon.

Définition 4 r_0 est le volume où les fluctuations du paramètre d'ordre sont comparables à la valeur moyenne du paramètre d'ordre en équilibre.

On peut trouver r_0 de la façon suivante. Estimons les fluctuations dans un volume $V = r_0^3$ à l'aide de l'équation Eq.(4.130). On obtient

$$\langle \Delta \overline{M} \Delta \overline{M} \rangle \sim \frac{1}{r_0^{d-2+\eta}} \quad (4.136)$$

Évidemment, plus r_0 est petit, plus les fluctuations sont grandes. On pose ce résultat égal à $M^2 \sim |t|^{2\beta}$. Cela nous donne

$$r_0 \sim |t|^{-2\beta/(d-2+\eta)} \quad (4.137)$$

En théorie de Landau, il faut que r_0 soit beaucoup plus petit que la longueur de corrélation $\xi \gg r_0$. En d'autres mots, il faut que lorsqu'on a atteint une distance plus grande que r_0 , les fluctuations deviennent petites par rapport au carré du paramètre d'ordre. Celui-ci répond à une perturbation externe sur une distance plus grande, soit ξ . En effet, on a obtenu cette longueur en théorie de Landau en supposant qu'on pouvait négliger les fluctuations du paramètre d'ordre. En théorie de Landau avec $d = 3$, $\eta = 0$, $\beta = 1/2$, on a

$$r_0 \sim |t|^{-1} \quad (4.138)$$

alors que la longueur de corrélation obéit à

$$\xi \sim |t|^{-1/2} \quad (4.139)$$

La longueur r_0 croît donc beaucoup plus rapidement que ξ . C'est une autre façon de retrouver le critère de Ginzburg. Tant que r_0 est beaucoup plus petit que ξ , i.e. tant qu'on est pas trop près de T_c , la théorie de Landau (ou de champ moyen en général) s'applique. Suffisamment près du point critique, les considérations précédentes montrent que la théorie de Landau ne s'applique plus en trois dimensions. Lorsque $r_0 \sim \xi$, r_0 dans la théorie correcte ne grandit plus et il n'y a plus qu'une échelle de longueur dans le problème qui est ξ . En remplaçant r_0 par ξ dans l'équation pour r_0 Eq.(4.137), on obtient

$$\xi \sim |t|^{-2\beta/(d-2+\eta)} \sim |t|^{-\nu} \quad (4.140)$$

ou $(d-2+\eta)\nu = 2\beta$. Mais la relation de Widom Eq.(4.129) nous donne que $\nu(2-\eta) = \gamma$. Donc, $d\nu = 2\beta + \gamma$, ou bien en utilisant la relation de Essam Fisher Eq.(4.125)

$$\boxed{d\nu = 2 - \alpha} \quad (4.141)$$

Cette relation est la relation dite d'*hyperscaling*. La dérivation montre qu'elle n'est évidemment pas satisfaite pour la théorie de Landau. C'est clair aussi puisque les exposants ne dépendent pas de la dimension en champ moyen.

4.8 Groupe de renormalisation (un aperçu)

À T_c , la longueur de corrélation devient infinie. Il n'y a donc plus d'échelle de longueur pertinente. On s'attend donc à ce que la théorie soit invariante d'échelle à la transition. En d'autres mots, partons de (on écrit h plutôt que B)

$$Z = \int DM \exp \left[- \int d^d \mathbf{r} \left(hM + \left(tM^2 + c(\nabla M)^2 \right) + uM^4 + vM^6 + \dots \right) \right]. \quad (4.142)$$

On remarque que le fait que l'énergie libre ne soit pas analytique à la transition ne permet pas le développement de Landau. Cependant, comme argument dans l'exponentiel, le développement est permis puisqu'il représente l'énergie libre sur des distances relativement courtes. On trouve à la fin (on justifie à postériori) que cette forme *gros grains* (coarse grained) de l'argument de l'exponentielle est cohérent.

L'invariance d'échelle, de façon plus précise, veut dire qu'il y a des valeurs des paramètres entrant dans la fonction de partition ci-dessus qui sont tels que si

(1) on intègre les $M(\mathbf{q})$ pour de grands $\mathbf{q}$ compris entre la coupure (le cut-off) Λ (qui est le pas du réseau au départ) et Λ/s où s est un facteur d'échelle infinitésimalement près de l'unité (la nouvelle coupure pour q est Λ/s)

(2) on change l'échelle des vecteurs d'onde de telle sorte que $q' = sq$ ait la même coupure Λ que la théorie de départ

alors on retombe exactement sur la même théorie. Ces deux opérations définissent ce qu'on appelle un groupe de renormalisation (ou plus précisément un semi-groupe car l'inverse de l'étape (1) n'est pas définie). La théorie invariante d'échelle s'appelle un point fixe. Elle correspond au point de transition.

Pour clarifier les idées, faisons l'étape (2), changement d'échelle, explicitement dans l'expression de la fonction de partition ci-dessus. Comme $q' = sq$, cela veut dire pour les distances que $sr' = r$. Comme M n'est qu'une variable d'intégration, on peut aussi changer sa définition comme on veut. Choisissons donc $M = s^m M'$. Il reste,

$$Z = s^{-mN} \int DM' \exp \left[- \int d^d \mathbf{r}' s^d \left(h s^m M' + \left(t s^{2m} M'^2 + c s^{2m-2} (\nabla' M')^2 \right) + u s^{4m} M'^4 + v s^{6m} M'^6 + \dots \right) \right]. \quad (4.143)$$

Pour que la théorie qu'on cherche soit non-triviale, il faut que le coefficient du gradient reste constant sinon chaque site devient indépendant. Choisissons donc m tel que $s^{d+2m-2} = 1$, i.e. $m = 1 - \frac{d}{2}$. La nouvelle théorie a exactement la même forme que la théorie de départ à condition de définir

$$h' = s^{d+m} h = s^{\frac{d}{2}+1} h \quad (4.144)$$

$$t' = s^{d+2m} t = s^2 t \quad (4.145)$$

$$u' = s^{d+4m} u = s^{4-d} u \quad (4.146)$$

$$v' = s^{d+6m} v = s^{6-2d} v \quad (4.147)$$

Les relations ci-dessus sont des relations de récurrence qui définissent comment les paramètres se transforment sous changement d'échelle. Des relations analogues existeront si on fait les deux étapes prescrites ci-dessus. Dans le jargon, on dit que ces relations définissent l'écoulement (flow) des paramètres de l'hamiltonien sous renormalisation. La tendance est claire dans notre cas simple. Si $d > 4$, il suffit de choisir $t = 0$ et $h = 0$ pour qu'après avoir itéré suffisamment, la théorie converge vers un *point fixe* où $u' = 0, v' = 0$. Ces paramètres qui convergent vers 0

sont dits non-pertinents (irrelevant). Dans notre cas simple, la théorie résultante est la théorie gaussienne à $T = T_c$ qui ne contient que le terme $(\nabla M)^2$. Les modes de fluctuations sont indépendants, contrairement au cas où le terme en M^4 est présent. Le fait que plein de constantes de couplages (coefficients des termes en M^x) itèrent vers zéro (sont non-pertinents) montre bien comment plusieurs détails microscopiques ne sont pas pertinents pour décrire le comportement au point critique.

En d plus petit que 4, (mais d suffisamment grand pour qu'il y ait de l'ordre) la théorie de point fixe aura une forme où tous coefficients à partir de v' (i.e. ceux des puissances de M plus grandes ou égales à 6) tendront vers 0. La théorie sera non-triviale et non-gaussienne parce qu'il y aura une valeur non-nulle du coefficient de M^2 et de celui de M^4 . Il y aura, comme ci-dessus, deux paramètres pertinents (relevant), i.e. qui grandissent sous renormalisation. L'énergie libre ne dépendra que de ces paramètres. Autrement dit, on pourra dire que l'énergie libre par unité de volume peut s'écrire

$$f(t, h) = \frac{1}{s^d} f(ts^{y_t}, hs^{y_h}). \quad (4.148)$$

On peut relier les exposants y_t et y_h aux exposants définis précédemment. Par exemple

$$\begin{aligned} m(t, h = 0) &= \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{s^d} \left. \frac{\partial f(ts^{y_t}, hs^{y_h})}{\partial h} \right|_{h=0} \\ &= \frac{s^{y_h}}{s^d} \left. \frac{\partial f(ts^{y_t}, hs^{y_h})}{\partial (hs^{y_h})} \right|_{h=0} = \frac{s^{y_h}}{s^d} m(ts^{y_t}, 0) \end{aligned} \quad (4.149)$$

Si on choisit $s^{y_t} = t^{-1}$, on trouve que

$$m(t, 0) = \left(t^{-1/y_t} \right)^{y_h - d} m(1) \quad (4.150)$$

d'où

$$\beta = \frac{d - y_h}{y_t}. \quad (4.151)$$

On a en plus en bonus que comme $s = t^{-1/y_t}$ donne la loi de transformation des longueurs puisque $sr' = r$,

$$\nu = 1/y_t \quad (4.152)$$

Une dérivée supplémentaire par rapport à h nous donne

$$\chi(t, h = 0) = \left(t^{-1/y_t} \right)^{2y_h - d} \chi(1, 0) \quad (4.153)$$

d'où on déduit que

$$\gamma = \frac{2y_h}{y_t} - \frac{d}{y_t}. \quad (4.154)$$

En dérivant deux fois l'énergie libre par rapport à t pour trouver la chaleur spécifique, on trouve

$$C(t, 0) = \frac{s^{2y_t}}{s^d} \left. \frac{\partial^2 f(ts^{y_t}, 0)}{\partial (ts^{y_t})^2} \right|_{h=0} = \frac{s^{2y_t}}{s^d} C(ts^{y_t}, 0) \quad (4.155)$$

et donc, en choisissant encore une fois $s = t^{-1/y_t}$ on a

$$C(t, 0) = \left(t^{-1/y_t} \right)^{2y_t - d} \quad (4.156)$$

d'où

$$\alpha = 2 - \frac{d}{y_t}. \quad (4.157)$$

On reconnaît la relation d'hyperscaling lorsqu'on utilise le résultat obtenu ci-dessus $\nu = 1/y_t$. On vérifie aussi, par exemple, la relation de Essam-Fisher.

$$a + 2\beta + \gamma = 2 - \frac{d}{y_t} + 2 \left(\frac{d}{y_t} - \frac{y_h}{y_t} \right) + \frac{2y_h}{y_t} - \frac{d}{y_t} = 2 \quad (4.158)$$

Pour trouver l'exposant δ , on part encore de l'équation d'échelle pour la densité d'énergie libre. Cela donne,

$$\begin{aligned} m(t=0, h) &= \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{t=0} = \frac{1}{s^d} \left. \frac{\partial f(t s^{y_t}, h s^{y_h})}{\partial h} \right|_{t=0} \\ &= \frac{s^{y_h}}{s^d} \left. \frac{\partial f(t s^{y_t}, h s^{y_h})}{\partial (h s^{y_h})} \right|_{t=0} = \frac{s^{y_h}}{s^d} m(0, h s^{y_h}) \end{aligned} \quad (4.159)$$

En choisissant $s^{y_h} = h^{-1}$ dans cette équation, on retrouve

$$m(t=0, h) = h^{-1+d/y_h} m(0, 1) \quad (4.160)$$

d'où

$$\delta^{-1} = -1 + d/y_h ; \quad \delta = \frac{y_h}{d - y_h}. \quad (4.161)$$

Les exposants ne peuvent pas dépendre des détails microscopiques car la théorie n'a pas de longueur microscopique apparaissant explicitement (sauf dans la relation entre h_c, T_c et les quantités microscopiques). Les exposants ne dépendent que de propriétés de symétrie très générales comme la dimension de l'espace et la symétrie du paramètre d'ordre. Comme en d plus grand que quatre la théorie est gaussienne et facilement soluble, on peut "comprendre" qu'il soit possible d'obtenir les exposants comme une série en puissances de $\varepsilon = 4 - d$. (voir la dépendance en $4 - d$ de la relation de récurrence pour u , Eq.(4.146)) C'est fait en pratique. On peut aussi obtenir les exposants en puissances de $1/n$ où n est le nombre de composantes du paramètre d'ordre. On dit que les exposants apparaissent à des "classes d'universalité" qui sont déterminées par la dimension de l'espace, la symétrie du paramètre d'ordre et la portée des forces. En fait, même certains aspects des fonctions comme f ci-dessus sont universels dans le sens qu'on vient de décrire.

Remarque 10 *Les phases ordonnées ou désordonnées sont décrites par des points fixes triviaux, i.e. des points fixes où il n'y a plus d'interaction car, après avoir renormalisé suffisamment, on contemple des longueurs qui sont plus grandes que la longueur de corrélation. Dans une phase ordonnée loin du point critique, ce n'est plus la valeur des exposants qui compte.*

Remarque 11 *En théorie des phénomènes critiques, on abandonne l'idée de calculer T_c par exemple pour se concentrer sur la valeur des exposants et autres quantités universelles.*

Chapitre 5 : Hamiltoniens effectifs et seconde quantification

5.1 Théorie des perturbations dénénergées

5.2 Oscillateur harmonique et opérateurs d'échelle

5.3 Seconde quantification

- Bosons
- Fermions
- Changement de base

5.4 Opérateurs à un corps

5.5 Opérateurs à deux corps

5.6 Approximation de Hartree-Fock

5.7 Origine des hamiltoniens effectifs ferro- et antiferromagnétiques

- États de Wannier et modèle de Hubbard
- Modèles de Heisenberg ferromagnétique et antiferromagnétique.

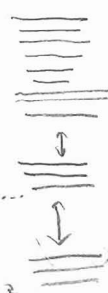
1) Perturbations stationnaires

1.a Brillouin-Wigner

Soit, $H = H_0 + \lambda V = H_0 + V_0 + V_x \equiv \tilde{H}_0 + V_x$

→ Diagonal à l'intérieur du sous-espace. Mais seul H_0 diagonalisable facilement

$V_x = 0$



$V_x \neq 0$ niveaux bougeront un peu

} Presque dégénérés (ou 1 seul niveau) comparé à la séparation entre n_i et m_i

(1) $H_0 |n_i\rangle = E_{n_i} |n_i\rangle$

Laissons tomber le λ et supposons simplement V petit (nous verrons par rapport à quoi)

Equation de Schrödinger:

(2) $(E_i - \tilde{H}_0 - V_x) |N_i\rangle = 0$

On cherche l'effet de V sur les $|n_i\rangle$

(3) Soit $|N_i\rangle = P |N_i\rangle + Q |N_i\rangle$

↑ Projection sur les états n_i de basse énergie

Etats d'énergie plus élevée

$P = \sum_i |n_i\rangle \langle n_i|$

$Q = \sum_i |m_i\rangle \langle m_i|$

(4) $Q (E_i - \tilde{H}_0) |N_i\rangle = Q V_x |N_i\rangle$

Mais $\tilde{H}_0$ ne fait pas passer de $|n\rangle$ à $|m\rangle$ donc

$$(1) \quad \mathcal{P}_{\text{onc}}, \quad (E_i - \tilde{H}_0) Q |N_i\rangle = Q V_x |N_i\rangle$$

$$(7) \quad Q |N_i\rangle = \frac{1}{E_i - \tilde{H}_0} Q V_x |N_i\rangle$$

$$(8) \quad |N_i\rangle = \mathcal{P} |N_i\rangle + Q |N_i\rangle$$

$$(9) \quad |N_i\rangle = \underbrace{\mathcal{P} |N_i\rangle}_{|\tilde{N}_i\rangle} + \frac{1}{E_i - \tilde{H}_0} Q V_x |N_i\rangle$$

Soit $\mathcal{P} |N_i\rangle = |\tilde{N}_i\rangle$ une combinaison linéaire orthonormale des états de basse énergie que nous verrons comment trouver.
Alors :

$$(10) \quad |N_i\rangle = |\tilde{N}_i\rangle + \frac{1}{E_i - \tilde{H}_0} Q V_x |\tilde{N}_i\rangle + \frac{1}{E_i - \tilde{H}_0} Q V_x \frac{1}{E_i - \tilde{H}_0} Q V_x |\tilde{N}_i\rangle$$

+ ...

ce qui donne une série de puissance pour l'état. Explicite que mélange états virtuels d'énergie plus élevée
C'est l'approche Brillouin-Wigner
Le problème aux valeurs propres dans le sous-espace concerné devient :

$$(11) \quad \boxed{\langle N_j | H_0 + V | N_i \rangle = E_i \langle N_j | N_i \rangle}$$

Substituant (10), on obtient un problème aux valeurs propres effectif pour les $|\tilde{N}_i\rangle$

e.g. modèle t-J à partir de Hubbard

Discuter dénominateur d'énergie entre autre divergence si dégénérescence

Difficultés:

- Les E_i aux dénominateurs doivent aussi être développés
- $\langle N_j | N_i \rangle$ doivent être orthonormalisés.

Cas particulier: 1 seul état dans le sous-espace. Alors, V_D dans H_0 et $V_X \equiv V$

$$(12) \quad |N\rangle = |n\rangle + \frac{1}{E_N - H_0} QV|n\rangle + \frac{1}{E_N - H_0} QV \frac{1}{E_N - H_0} QV|n\rangle + \dots$$

$$= |n\rangle + \sum_i \frac{1}{E_N - E_{m_i}} |m_i\rangle \langle m_i | V | n \rangle$$

$$+ \sum_{i,j} \frac{1}{E_N - E_{m_i}} |m_i\rangle \langle m_i | V | m_j \rangle \frac{1}{E_N - E_{m_j}} \langle m_j | V | n \rangle$$

+ ...

$$= \bullet + \bullet \rightarrow \overset{x}{\bullet} + \bullet \rightarrow \overset{x}{\bullet} \rightarrow \overset{x}{\bullet} + \dots$$

Paramètre de développement :

$$(13) \quad \frac{\langle m_i | V | n \rangle}{E_N - E_{m_i}} \approx \frac{\langle m_i | V | n \rangle}{E_n - E_{m_i}} \ll 1$$

$$\sim \frac{\langle V \rangle}{\Delta E} \ll 1$$

⚡
divergence si
dégénérescence

État donné l'état perturbé, quelle est l'énergie ?

$$(14) \quad \langle n | H_0 + V | N \rangle = E_N \langle n | N \rangle$$

$$(15) \quad E_N \langle n | N \rangle = E_n \langle n | N \rangle + \langle n | V | N \rangle$$

$$(16) \quad \boxed{E_N = E_n + \langle n | V | N \rangle}$$

(N.B.) On a besoin de $|N\rangle$ à l'ordre k pour obtenir l'énergie à l'ordre $k-1$

Observable quelconque:

$$(17) \quad \frac{\langle N | O | N \rangle}{\langle N | N \rangle} \quad \swarrow \text{Renormalisation}$$

Rayleigh - Schrödinger

$$(18) \quad \text{Remplacer} \quad \frac{1}{E_n - E_{m_i}} \approx \frac{1}{E_n + \langle n | V | n \rangle + \dots - E_{m_i}}$$

$$\approx \frac{1}{E_n - E_{m_i}} - \frac{\langle n | V | n \rangle}{(E_n - E_{m_i})^2} + \dots$$

Normalisation:

$$(19) \quad \langle N | N \rangle = \langle n | n \rangle + \sum_i \frac{|\langle n | V | m_i \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_{m_i})^2} \quad \rightarrow \text{intervient seulement à l'ordre } V^2$$

Exemple à l'ordre 2 pour le calcul de l'énergie

Utiliser $|N\rangle$ au premier ordre dans (16)

$$(20) \quad E_N = \epsilon_n + \cancel{\langle n | V | n \rangle} + \sum_i \frac{|\langle n | V | m_i \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_{m_i}}$$

Où ici par hypothèse

N.B. ⚡ Abaisse l'énergie si n est le fondamental.

où $\mathcal{T}_B$ et $\mathcal{R}_B$ sont les coefficients de transmission et de réflexion pour une barrière simple. Le coefficient de transmission global est finalement

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{D.B.} &= |(\mathcal{T}_{D.B.})_{II}|^{-2} \\ &= \left\{ 1 + \left(\frac{4\mathcal{R}_B}{\mathcal{T}_B^2} \right) \cos^2(\theta + kl) \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (1.55)$$

La caractéristique frappante de cette formule est la possibilité de résonances en fonction de l : l'argument θ de $\mathcal{T}_B$ ne dépend pas de l et donc en variant l on passe nécessairement par des points où $\cos(\theta + kl) = 0$. Pour ces valeurs, l'onde traverse la double barrière avec probabilité 1. Notez que ceci est indépendant de la hauteur h et de la largeur a de la barrière. Cependant, comme $\mathcal{T}_B$ est très petit dans la limite où $ha \gg 1$, le coefficient $\mathcal{T}_{D.B.}$ tombe rapidement lorsqu'on s'éloigne de la résonance dans cette limite. Autrement dit, la largeur caractéristique de cette résonance tend vers zéro quand $\mathcal{T}_B$ devient petit. Un tel dispositif constituerait donc un excellent filtre en énergie pour les électrons. Remarquons cependant que θ est une fonction de k et qu'une analyse de $\mathcal{T}_{D.B.}$ en fonction de E pour une valeur donnée de l ne mène pas nécessairement à une résonance : tout dépend de l'existence ou non d'états quasi-liés dans le puits et du nombre de ces états.

1.4 Oscillateur harmonique

1.4.1 États propres et opérateurs d'échelle

Le système le plus simple et le plus important dans toute la physique théorique est sans doute l'oscillateur harmonique. L'hamiltonien d'un oscillateur simple est

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \quad (1.56)$$

où m est la masse de l'oscillateur et ω sa fréquence. Rappelons ici comment on détermine le spectre de l'hamiltonien à l'aide des opérateurs d'échelle (voir la section 1.1.3) : on définit l'opérateur

$$a \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}(X + iP/m\omega) \quad (1.57)$$

En tenant compte de la relation $[X, P] = i\hbar$, on vérifie aisément que

$$H = \frac{1}{2}\hbar\omega(a^\dagger a + aa^\dagger) \quad \text{et} \quad [a, a^\dagger] = 1 \quad (1.58)$$

La relation de commutation nous permet d'écrire

$$H = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \quad N \equiv a^\dagger a \quad (1.59)$$

Les opérateurs a et $a^\dagger$, qui ne sont pas hermitiques, ont la propriété de diminuer et d'augmenter respectivement la valeur propre de N , donc aussi de H . Pour cette raison, a et $a^\dagger$ sont appelés

opérateurs d'échelle. Soyons explicites : soit $|n\rangle$ un vecteur propre de N avec valeur propre n . Alors $a^\dagger|n\rangle$ est encore un vecteur propre de N , cette fois avec valeur propre $n + 1$, car

$$\begin{aligned} Na^\dagger|n\rangle &= a^\dagger aa^\dagger|n\rangle \\ &= a^\dagger(1 + a^\dagger a)|n\rangle \\ &= (1 + n)a^\dagger|n\rangle \\ &\propto |n + 1\rangle \end{aligned} \tag{1.60}$$

De même, l'état $a|n\rangle$ correspond à la valeur propre $n - 1$:

$$\begin{aligned} Na|n\rangle &= a^\dagger aa|n\rangle \\ &= (-1 + aa^\dagger)a|n\rangle \\ &= (-1 + n)a|n\rangle \\ &\propto |n - 1\rangle \end{aligned} \tag{1.61}$$

Ces propriétés se reflètent dans les relations de commutation

$$[N, a^\dagger] = a^\dagger \quad [N, a] = -a$$

En général, si le commutateur de deux opérateurs A et B est $[A, B] = \beta B$, cela signifie que l'opérateur B , agissant sur un état propre de A avec valeur propre α , produit un autre état propre de A avec valeur propre $\alpha + \beta$.

En supposant que l'état $|n\rangle$ est normalisé, on peut en déduire la norme de $a^\dagger|n\rangle$:

$$\langle n|aa^\dagger|n\rangle = \langle n|(1 + a^\dagger a)|n\rangle = (n + 1)\langle n|n\rangle \tag{1.62}$$

Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} a^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n + 1}|n + 1\rangle \\ a|n\rangle &= \sqrt{n}|n - 1\rangle \quad (n \neq 0) \end{aligned} \tag{1.63}$$

On déduit de cette dernière relation que n doit être un entier positif ou nul. En effet, l'ensemble des valeurs propres de N forme une suite de valeurs espacées de 1:

$$\dots n + 2, n + 1, n, n - 1, n - 2 \dots \tag{1.64}$$

et à chacune de ces valeurs propres ne correspond qu'un seul état propre (aucune dégénérescence). Si n n'était pas un entier, il s'ensuivrait une suite infinie d'états de norme *négative* avec $n < 0$, ce qui est impossible : on a supposé dès le départ que le produit bilinéaire est défini positif sur l'espace des états. Si n est entier, cette suite se termine avec $n = 0$ en raison de la relation $a|0\rangle = 0$. L'état $|0\rangle$ est donc l'état fondamental de l'hamiltonien : $H|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle$. Les états excités s'obtiennent alors simplement en appliquant $a^\dagger$ à répétition :

$$H|n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle \tag{1.65}$$

Remarques :

- Un opérateur de la forme $a^\dagger a$, où a est un opérateur quelconque, n'a que des valeurs propres positives ou nulles. En effet, il suffit de montrer que la valeur moyenne de $a^\dagger a$ dans n'importe quel état $|\psi\rangle$ est non négative :

$$\langle \psi | a^\dagger a | \psi \rangle = \langle a \psi | a \psi \rangle \quad (1.66)$$

Cette dernière quantité étant la norme d'un vecteur d'état, est positive, ou nulle si $a|\psi\rangle = 0$.

- Comme $[H, a] = -\hbar\omega a$, l'évolution temporelle de a est donnée par

$$\dot{a} = \frac{i}{\hbar}[H, a] = -i\omega a \implies a(t) = a(0)e^{-i\omega t} \quad (1.67)$$

Ce qui coïncide avec la version classique du problème.

- La fonction d'onde de l'état $|n\rangle$ se trouve aisément en appliquant l'opérateur différentiel

$$a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(-\frac{1}{m\omega} \hbar \frac{d}{dx} + x \right) \quad (1.68)$$

sur la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$. Cette dernière satisfait à l'équation

$$\left(\frac{1}{m\omega} \hbar \frac{d}{dx} + x \right) \psi_0(x) = 0 \quad (1.69)$$

Ce qui implique

$$\psi_0(x) \propto \exp -\frac{1}{2} m\omega x^2 / \hbar \quad (1.70)$$

1.4.2 États cohérents

~~Les états propres $|n\rangle$ de l'hamiltonien ne sont pas très utiles pour faire le lien avec la théorie classique de l'oscillateur harmonique. À cette fin on introduit une famille d'états appelés *états cohérents*, caractérisée par un paramètre complexe z :~~

$$|z\rangle \equiv e^{-|z|^2/2} e^{za^\dagger} |0\rangle \quad (1.71)$$

~~La constante $e^{-|z|^2/2}$ assure la normalisation $\langle z|z\rangle = 1$, comme nous le vérifierons plus bas. L'état $|z\rangle$ est une superposition de tous les états propres $|n\rangle$, comme on peut le constater en développant l'exponentielle en série et en substituant la définition de $|n\rangle$:~~

$$|z\rangle = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (1.72)$$

~~L'essentiel des propriétés des états cohérents peut être démontré à l'aide de la relation suivante :~~

$$[a, e^{za^\dagger}] = ze^{za^\dagger} \quad (1.73)$$

Deuxième Quantification

Les premiers cours de mécanique quantique se concentrent sur des systèmes qui n'ont qu'un petit nombre de degrés de liberté, dans le but évident de simplifier l'exposé. Cette approche permet de couvrir des systèmes importants (par exemple des atomes isolés dans des champs extérieurs) mais ne permet pas de couvrir la plupart des systèmes physiques importants, dans lesquels le nombre de degrés de liberté est quasi infini : solides, champ électromagnétique, etc. Ce chapitre est consacré au développement d'un langage utile à la description des systèmes ayant un nombre très grand de degrés de liberté.

Pour ce faire, nous partirons d'un espace des états à une particule et construirons un espace des états où le nombre de particules peut prendre plusieurs valeurs. Sur cet espace nous pourrions construire un hamiltonien incorporant les interactions entre les particules. Ce formalisme pourra être appliqué à la fois aux bosons et aux fermions, et permettra d'écrire de manière simple un hamiltonien représentant l'interaction d'un grand nombre (10^{23}) de particules identiques en incorporant de manière automatique les propriétés d'identité des particules.

4.1 Espace de Fock

Dans toute cette section nous emploierons la notation unidimensionnelle (pas de signes vectoriels) dans le but d'alléger la notation; des vecteurs seront cependant implicites.

4.1.1 États symétrisés

Considérons un type de particules identiques (des bosons) pour lequel V_1 est l'espace des états à une particule. Sur cet état on peut utiliser la base des positions $\{|x\rangle\}$. Tout état $|\psi\rangle$ dans V_1 peut alors être décomposé comme suit :

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x)|x\rangle \quad (4.1)$$

Rappelons que les états $|x\rangle$ ont la normalisation suivante :

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (4.2)$$

Appelons V_n l'espace des états à n particules. Si les n particules n'étaient pas identiques, cet espace serait simplement le produit tensoriel de V_1 n fois : $\bar{V}_n = V_1 \otimes V_1 \otimes \dots \otimes V_1$. Cependant, les particules étant des bosons, seul les états symétriques par rapport aux permutations des particules doivent être conservés. Ces états forment un sous-espace vectoriel V_n de $\bar{V}_n$.

Prenons le cas $n = 2$. Une base pour $\bar{V}_2$ est donnée par le produit tensoriel des états propres des positions des deux particules : $|x\rangle|y\rangle$. Une base pour V_2 est obtenue en sélectionnant la moitié de ces vecteurs de base : ceux qui sont symétriques lors de l'échange $x \leftrightarrow y$:

$$|x, y\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|x\rangle|y\rangle + |y\rangle|x\rangle) \quad (4.3)$$

Constatons que ces états ont la normalisation suivante :

$$\langle x', y' | x, y \rangle = \delta(x - x')\delta(y - y') + \delta(x - y')\delta(x' - y) \quad (4.4)$$

La relation de complétude dans V_2 (et non pas dans $\bar{V}_2$) prend alors la forme suivante :

$$\frac{1}{2} \int dx dy |x, y\rangle \langle x, y| = 1 \quad (4.5)$$

Cette relation se vérifie par application sur $|x', y'\rangle$. On peut alors définir la fonction d'onde à deux particules $\phi(x, y)$ associée à un état arbitraire $|\phi\rangle$ de V_2 :

$$\phi(x, y) = \langle x, y | \phi \rangle \rightarrow |\phi\rangle = \frac{1}{2} \int dx dy \phi(x, y) |x, y\rangle \quad (4.6)$$

La généralisation à V_n est la suivante : les états de base sont définis par une somme sur les permutations possibles de n particules :

$$|x_1, x_2, \dots, x_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p \in S_n} |x_{p(1)}\rangle |x_{p(2)}\rangle \cdots |x_{p(n)}\rangle \quad (4.7)$$

Ici p dénote une des $n!$ permutations de S_n . On voit que

$$|x_1, x_2, \dots, x_n\rangle = |x_{p(1)}, x_{p(2)}, \dots, x_{p(n)}\rangle \quad (4.8)$$

et l'espace V_n engendré par les vecteurs (4.7) est manifestement symétrique par rapport à une permutation des particules.

Les états (4.7) ont la normalisation suivante :

$$\begin{aligned} \langle x_1, x_2, \dots, x_n | y_1, y_2, \dots, y_n \rangle &= \frac{1}{n!} \sum_{p, q \in S_n} \langle x_{p(1)} | y_{q(1)} \rangle \cdots \langle x_{p(n)} | y_{q(n)} \rangle \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{p, q \in S_n} \langle x_{pq^{-1}(1)} | y_1 \rangle \cdots \langle x_{pq^{-1}(n)} | y_n \rangle \\ &= \sum_{p \in S_n} \langle x_{p(1)} | y_1 \rangle \cdots \langle x_{p(n)} | y_n \rangle \\ &= \sum_{p \in S_n} \delta(x_{p(1)} - y_1) \cdots \delta(x_{p(n)} - y_n) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Dans la deuxième équation nous avons changé l'ordre des facteurs dans chaque terme, de sorte que $|y_1\rangle$ arrive en premier, $|y_2\rangle$ en deuxième, etc. Ceci est équivalent à changer l'indice i apparaissant dans $\langle x_{p(i)} | y_{q(i)} \rangle$ en $q^{-1}(i)$. Dans la troisième équation nous avons changé la variable de somme

p en pq , ce qui fait disparaître q de l'expression sommée et nous permet d'en calculer la somme trivialement : $\sum_q 1 = n!$. Le résultat de ce calcul peut s'exprimer sous la forme équivalente suivante :

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_n | y_1, y_2, \dots, y_n \rangle = \sum_{p \in S_n} \delta(x_1 - y_{p(1)}) \cdots \delta(x_n - y_{p(n)}) \quad (4.10)$$

De cette normalisation on déduit la relation de complétude suivante :

$$1 = \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n dx_i |x_1, x_2, \dots, x_n\rangle \langle x_1, x_2, \dots, x_n| \quad (4.11)$$

De même, on définit la fonction d'onde à n particules associée à l'état $|\phi\rangle$:

$$\begin{aligned} \phi(x_1, \dots, x_n) &= \langle x_1, \dots, x_n | \phi \rangle \\ |\phi\rangle &= \frac{1}{n!} \int dx_1 \dots dx_n \phi(x_1, \dots, x_n) |x_1, \dots, x_n\rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.1.2 Opérateurs de création et d'annihilation

Définissons maintenant l'espace des états élargi :

$$V = V_0 \oplus V_1 \oplus V_2 \oplus V_3 \oplus \dots \quad (4.13)$$

Cet espace porte le nom générique d'*espace de Fock*. Notons qu'il ne s'agit pas d'un produit tensoriel, mais d'une somme directe! Le seul état de V_0 est le vide $|0\rangle$, qui par définition ne contient aucune particule. La normalisation des vecteurs de base définit en quelque sorte le produit bilinéaire sur l'espace V_n . Pour compléter cette définition sur V , il faut spécifier que les espaces correspondant à des nombres différents de particules sont orthogonaux : $V_n \perp V_m$ si $n \neq m$.

Pour naviguer dans V il nous faut définir l'opérateur de création $\psi^\dagger(x)$, qui nous fait passer de V_n à V_{n+1} :

$$\psi^\dagger(x) |x_1, \dots, x_n\rangle = |x, x_1, \dots, x_n\rangle \quad (4.14)$$

Il ne s'agit que d'une définition : cet opérateur est défini par son action sur les états de base. L'adjoint de $\psi^\dagger(x)$ a alors l'action suivante :

$$\psi(x) |x_1, \dots, x_n\rangle = \sum_i \delta(x - x_i) |x_1, \dots, \widehat{x}_i, \dots, x_n\rangle \quad (4.15)$$

où $\widehat{x}_i$ signifie que cette position est omise. Pour démontrer cela, il suffit de vérifier que cette expression pour ψ est compatible avec la définition de l'adjoint, pour tous les vecteurs de base possibles. Le calcul explicite se fait comme suit :

$$\begin{aligned} \langle y_1 \dots y_{n-1} | \psi(x) | x_1, \dots, x_n \rangle &= \langle x, y_1 \dots y_{n-1} | x_1, \dots, x_n \rangle = \langle y_1 \dots y_{n-1}, x | x_1, \dots, x_n \rangle \\ &= \sum_{p \in S_n} \delta(y_1 - x_{p(1)}) \cdots \delta(y_{n-1} - x_{p(n-1)}) \delta(x - x_{p(n)}) \\ &= \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{q \in S_{n-1}} \delta(y_1 - x_{q(1)}) \cdots \delta(y_{n-1} - x_{q(n)}) \right\} \delta(x - x_i) \quad [q(i) \text{ absent}] \\ &= \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i) \langle y_1, \dots, y_{n-1} | x_1, \dots, \widehat{x}_i, \dots, x_n \rangle \end{aligned} \quad (4.16)$$

Dans la troisième équation nous avons réarrangé la somme en regroupant les termes qui ont $\delta(x - x_i)$ en commun; il y a $(n - 1)!$ termes de ce type pour chaque valeur de i . La dernière équation étant valable pour n'importe lequel état de base $\langle y_1, \dots, y_{n-1} |$, on en conclut que la relation (4.15) est correcte.

Il est ensuite facile de démontrer la relation de commutation suivante :

$$\boxed{[\psi(x), \psi(y)] = 0 \qquad [\psi(x), \psi^\dagger(y)] = \delta(x - y)}$$

4.1.3 États antisymétrisés

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des systèmes de bosons. À la différence des bosons, l'état d'un ensemble de fermions doit être antisymétrique lors de l'échange de deux fermions ou en général lors d'une permutation *impaire* de n fermions. Nous procéderons comme pour les bosons, mais avec moins de détails. La différence est que seuls les états antisymétriques de $\bar{V}_n$ feront partie de V_n .

Par exemple, dans le cas $n = 2$, les seuls états admis seront

$$|x, y\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle|y\rangle - |y\rangle|x\rangle) \quad (4.17)$$

Ces états sont antisymétriques ($|x, y\rangle = -|y, x\rangle$) et ont la normalisation suivante :

$$\langle x', y' | x, y \rangle = \delta(x - x')\delta(y - y') - \delta(x - y')\delta(x' - y) \quad (4.18)$$

La relation de complétude dans V_2 (et non pas dans $\bar{V}_2$) prend toujours la forme

$$\frac{1}{2} \int dx dy |x, y\rangle \langle x, y| = 1 \quad (4.19)$$

et la fonction d'onde à deux particules $\phi(x, y)$ associée à un état arbitraire $|\phi\rangle$ de V_2 est

$$\phi(x, y) = \langle x, y | \phi \rangle \qquad \phi(x, y) = -\phi(y, x) \quad (4.20)$$

La généralisation à V_n est la suivante :

$$|x_1, x_2, \dots, x_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p |x_{p(1)}\rangle |x_{p(2)}\rangle \cdots |x_{p(n)}\rangle \quad (4.21)$$

Ces états sont bels et bien antisymétriques :

$$\begin{aligned} |x_{p(1)}, x_{p(2)}, \dots, x_{p(n)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{q \in S_n} \varepsilon_q |x_{qp(1)}\rangle |x_{qp(2)}\rangle \cdots |x_{qp(n)}\rangle \\ &= \varepsilon_p \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{q \in S_n} \varepsilon_q |x_{q(1)}\rangle |x_{q(2)}\rangle \cdots |x_{q(n)}\rangle \\ &= \varepsilon_p |x_1, x_2, \dots, x_n\rangle \end{aligned} \quad (4.22)$$

Dans la deuxième équation, nous avons procédé à un changement de variable de sommation $q \rightarrow qp^{-1}$ et nous avons utilisé le fait que $\varepsilon_{qp^{-1}} = \varepsilon_q \varepsilon_{p^{-1}} = \varepsilon_q \varepsilon_p$.

Les états (4.21) ont la normalisation suivante :

$$\begin{aligned}
\langle x_1, x_2, \dots, x_n | y_1, y_2, \dots, y_n \rangle &= \frac{1}{n!} \sum_{p, q \in S_n} \varepsilon_p \varepsilon_q \langle x_{p(1)} | y_{q(1)} \rangle \cdots \langle x_{p(n)} | y_{q(n)} \rangle \\
&= \frac{1}{n!} \sum_{p, q \in S_n} \varepsilon_{pq^{-1}} \langle x_{pq^{-1}(1)} | y_1 \rangle \cdots \langle x_{pq^{-1}(n)} | y_n \rangle \\
&= \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p \langle x_{p(1)} | y_1 \rangle \cdots \langle x_{p(n)} | y_n \rangle \\
&= \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p \delta(x_{p(1)} - y_1) \cdots \delta(x_{p(n)} - y_n)
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Dans la deuxième équation nous avons réarrangé l'ordre des facteurs dans chaque terme de sorte que les y_i apparaissent en ordre croissant; ceci revient à changer i en $q^{-1}(i)$. Nous avons aussi utilisé la propriété $\varepsilon_q = \varepsilon_{q^{-1}}$ et $\varepsilon_p \varepsilon_{q^{-1}} = \varepsilon_{pq^{-1}}$.

4.1.4 Relations d'anticommutation

Comme pour les bosons on définit des opérateurs de création et d'annihilation qui nous font passer de V_n à $V_{n\pm 1}$. On définit toujours

$$\psi^\dagger(x) |x_1, \dots, x_n\rangle = |x, x_1, \dots, x_n\rangle \tag{4.24}$$

Cependant, l'adjoint de $\psi^\dagger(x)$ doit alors avoir l'action suivante :

$$\psi(x) |x_1, \dots, x_n\rangle = \sum_i (-1)^{i+1} \delta(x - x_i) |x_1 \dots \widehat{x_i} \dots x_n\rangle \tag{4.25}$$

Voici les détails explicites du calcul :

$$\begin{aligned}
\langle y_1 \dots y_{n-1} | \psi(x) | x_1, \dots, x_n \rangle &= \langle x, y_1 \dots y_{n-1} | x_1, \dots, x_n \rangle \\
&= (-1)^{n-1} \langle y_1 \dots y_{n-1}, x | x_1, \dots, x_n \rangle \\
&= (-1)^{n+1} \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p \delta(y_1 - x_{p(1)}) \cdots \delta(y_{n-1} - x_{p(n-1)}) \delta(x - x_{p(n)}) \\
[q(i) \text{ absent}] &= (-1)^{n+1} \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{q \in S_{n-1}} \varepsilon_q (-1)^{n-i} \delta(y_1 - x_{q(1)}) \cdots \delta(y_{n-1} - x_{q(n)}) \right\} \delta(x - x_i) \\
&= \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} \delta(x - x_i) \langle y_1, \dots, y_{n-1} | x_1, \dots, \widehat{x_i}, \dots, x_n \rangle
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Dans la troisième équation nous avons utilisé le fait que $\varepsilon_p = \varepsilon_q (-1)^{n-i}$ si $p(n) = i$ et si q est la restriction de p aux particules restantes.

La conséquence de l'action de $\psi(x)$ est que les relations de commutations sont remplacées par des relations d'anticommutation :

$$\boxed{\{\psi(x), \psi(y)\} = 0 \qquad \{\psi(x), \psi^\dagger(y)\} = \delta(x - y)} \tag{4.27}$$

où les accolades signifient un anticommutateur :

$$\{A, B\} \equiv AB + BA \quad (4.28)$$

Dans ce qui suit nous allons traiter des bosons et des fermions simultanément. Dans ce but nous utiliserons la notation suivante :

$$\eta = \begin{cases} 1 & (\text{bosons}) \\ -1 & (\text{fermions}) \end{cases} \quad \eta_p = \begin{cases} 1 & (\text{bosons}) \\ \varepsilon_p & (\text{fermions}) \end{cases} \quad (4.29)$$

4.1.5 Densité et nombre de particules

On définit l'opérateur de *densité de particules*¹

$$\rho(x) \equiv \psi^\dagger(x)\psi(x) \quad (4.30)$$

On vérifie les commutations suivantes, valables pour les bosons comme pour les fermions :

$$[\rho(x), \psi(y)] = -\delta(x-y)\psi(x) \quad [\rho(x), \psi^\dagger(y)] = \delta(x-y)\psi^\dagger(x) \quad (4.31)$$

Ces relations démontrent que $\rho(x)$ représente la densité des particules au point x . Pour préciser ce point, considérons N_V , l'intégrale de ρ dans un volume V :

$$N_V = \int dx \rho(x) = \int dx \psi^\dagger(x)\psi(x) \quad (4.32)$$

L'intégration des commutateurs ci-haut donne

$$[N_V, \psi(y)] = \begin{cases} -\psi(y) & \text{si } y \in V \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (4.33)$$

(une relation similaire existe pour $\psi^\dagger$). On constate alors que $\psi(y)$ et $\psi^\dagger(y)$ sont des opérateurs d'échelle pour N_V : ils en diminuent ou augmentent la valeur par 1, ce qui confirme que N_V représente le nombre de particules dans V et que $\rho(x)$ a bien l'interprétation voulue.

Parallèlement à cet opérateur densité on définit un opérateur de courant :

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^\dagger \nabla \psi - \nabla \psi^\dagger \psi) \quad (4.34)$$

Le flux de la valeur moyenne de cet opérateur à travers une surface quelconque est le nombre moyen de particules traversant cette surface par unité de temps. Remarquons la parfaite analogie avec la densité de probabilité et le courant de probabilité en mécanique quantique à une particule.

¹ Ne pas confondre avec l'*opérateur densité* en mécanique statistique.

4.1.6 États de base différents

La base définie en (4.7) est celle des états propres de la position. Cependant, toute autre base peut faire l'affaire. En particulier, on peut définir les états suivants à l'aide de la base des états propres de l'impulsion $\{|k\rangle\}$ (ou du vecteur d'onde):

$$|k_1, k_2, \dots, k_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p \in S_n} \eta_p |k_{p(1)}\rangle |k_{p(2)}\rangle \cdots |k_{p(n)}\rangle \quad (4.35)$$

pour lesquels la normalisation est (d est la dimension)

$$\langle k_1, k_2, \dots, k_n | q_1, q_2, \dots, q_n \rangle = (2\pi)^{nd} \sum_p \eta_p \delta(k_1 - q_{p(1)}) \cdots \delta(k_n - q_{p(n)}) \quad (4.36)$$

et la relation de complétude

$$1 = \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n (dk_i) |k_1, k_2, \dots, k_n\rangle \langle k_1, k_2, \dots, k_n| \quad (4.37)$$

La fonction d'onde est toujours définie comme

$$\phi(k_1, \dots, k_n) = \langle k_1, \dots, k_n | \phi \rangle \quad (4.38)$$

Les opérateurs de création et d'annihilation dépendent maintenant de k . $\psi^\dagger(k)$ crée un état d'impulsion k et $\psi(k)$ détruit un état d'impulsion k . Ces opérateurs obéissent aux relations

$\begin{aligned} [\psi(k), \psi(q)] &= 0 & [\psi(k), \psi^\dagger(q)] &= 2\pi\delta(k - q) & \text{(bosons)} \\ \{\psi(k), \psi(q)\} &= 0 & \{\psi(k), \psi^\dagger(q)\} &= 2\pi\delta(k - q) & \text{(fermions)} \end{aligned}$	(4.39)
--	--------

Étant donné que

$$|k\rangle = \int dx e^{ikx} |x\rangle \quad (4.40)$$

on démontre facilement que

$$\psi(k) = \int dx e^{-ikx} \psi(x) \quad \psi^\dagger(k) = \int dx e^{ikx} \psi(x)^\dagger \quad (4.41)$$

En général, si on désire utiliser les avantages d'une base arbitraire (discrète) $\{|r\rangle\}$, on définit les états comme ci-haut, avec la correspondance

$$\delta(x - y) \rightarrow \delta_{rs} \quad \int dx \rightarrow \sum_r \quad (4.42)$$

La transformation unitaire qui nous fait passer des états $|k\rangle$ aux états $|r\rangle$ est la même qui nous fait passer de $\psi^\dagger(k)$ à l'opérateur de création $\psi_r^\dagger$ associé à $|r\rangle$.

Notons cependant que dans le cas d'un spectre discret, les états $|r\rangle$ ne sont pas normalisés (bosons): on a

$$\langle r_1, r_2, \dots, r_n | s_1, s_2, \dots, s_n \rangle = \sum_p \eta_p \delta_{r_1, s_{p(1)}} \cdots \delta_{r_n, s_{p(n)}} \quad (4.43)$$

Pour que les deux états ne soient pas orthogonaux, ils doivent contenir la même liste d'indices modulo l'ordre dans lequel les indices apparaissent. On peut dénoter un état par un ensemble de k indices r_i et le nombre n_i de fois que cet indice apparaît ($\sum_i^k n_i = n$). Autrement dit, l'ensemble des (r_i, n_i) représente l'état

$$|\phi\rangle = |\underbrace{r_1, \dots, r_1}_{n_1}, \dots, \underbrace{r_k, \dots, r_k}_{n_k}\rangle \quad (4.44)$$

On démontre facilement que cet état a la normalisation suivante :

$$\langle\phi|\phi\rangle = n_1!n_2!\dots n_k! \quad (4.45)$$

Dans le cas de fermions, la fonction d'onde associée à un état antisymétrique a la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle x_1, x_2, \dots, x_n | r_1, r_2, \dots, r_n \rangle &= \frac{1}{n!} \sum_{p,q \in S_n} \varepsilon_p \varepsilon_q \langle x_{p(1)} | \dots \langle x_{p(n)} | | r_{q(1)} \rangle \dots | r_{q(n)} \rangle \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{p,q \in S_n} \varepsilon_p \varepsilon_q \langle x_{pq^{-1}(1)} | \dots \langle x_{pq^{-1}(n)} | | r_1 \rangle \dots | r_n \rangle \\ &= \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p \langle x_{p(1)} | \dots \langle x_{p(n)} | | r_1 \rangle \dots | r_n \rangle \\ &= \sum_{p \in S_n} \varepsilon_p \psi_{r_1}(x_{p(1)}) \dots \psi_{r_n}(x_{p(n)}) \\ &= \det |\psi_{r_i}(x_j)| \end{aligned} \quad (4.46)$$

Cette fonction d'onde est un *déterminant de Slater*:

$$\Psi(x_1, \dots, x_n) = \det \begin{vmatrix} \psi_{r_1}(x_1) & \dots & \psi_{r_1}(x_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{r_n}(x_1) & \dots & \psi_{r_n}(x_n) \end{vmatrix} \quad (4.47)$$

4.2 Hamiltonien à un corps

Dans cette section nous allons exprimer, en fonction des opérateurs de création et d'annihilation, un hamiltonien ne comportant que des termes à un corps, c'est-à-dire ne comportant pas d'interaction entre les particules. Les termes à un corps sont l'énergie cinétique de chaque particule et l'énergie potentielle externe que ressent chaque particule séparément. Nous discuterons aussi de la solution générale à ce type d'hamiltonien, c'est-à-dire de la forme des états propres.

4.2.1 Opérateurs à un corps

Soit O un opérateur agissant dans l'espace des états à une particule V_1 . Par exemple, O peut être l'énergie cinétique $P^2/2m$ de la particule, ou un potentiel extérieur $V(x)$ auquel chaque particule est soumise. L'action de O sur l'espace à une particule V_1 est bien définie. On s'intéresse ici à un hamiltonien H_1 qui est la somme de cet opérateur à un corps sur toutes les particules du système :

$$H_1 = \sum_{i=1}^n O_i \quad (4.48)$$

où la somme est faite sur les n particules figurant dans l'espace V_n . O_i est une copie de O agissant sur la i^e copie de V_1 figurant dans V_n :

$$\begin{aligned} O_1|x_1, \dots, x_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p \eta_p O|x_{p(1)}\rangle |x_{p(2)}\rangle \cdots |x_{p(n)}\rangle \\ O_2|x_1, \dots, x_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p \eta_p |x_{p(1)}\rangle O|x_{p(2)}\rangle \cdots |x_{p(n)}\rangle \\ &\text{etc} \dots \end{aligned} \quad (4.49)$$

C'est à cette i^e copie de V_1 qu'on fait référence en parlant de la i^e particule, car bien sûr les particules elles-mêmes sont indiscernables et on ne peut les numéroter.

Le but de cette sous-section est de démontrer la formule suivante pour H_1 :

$$H_1 = \int dx dy \langle y|O|x\rangle \psi^\dagger(y)\psi(x)$$

(4.50)

où $\langle y|O|x\rangle$ est l'élément de matrice de O entre deux états de base à une particule. En fonction de cet élément de matrice, l'action de O sur une particule peut s'écrire ainsi :

$$O|x\rangle = \int dy \langle y|O|x\rangle |y\rangle \quad (4.51)$$

Pour démontrer la formule (4.50), étudions l'effet de H_1 sur un état de base à n particules, en utilisant la relation ci-dessus :

$$H_1|x_1, \dots, x_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i,p} \eta_p \int dy \langle y|O|x_{p(i)}\rangle |x_{p(1)}\rangle \cdots \underbrace{|y\rangle}_i \cdots |x_{p(n)}\rangle \quad (4.52)$$

où y apparaît à la position i . Pour une valeur fixe de $p(i)$, la somme sur p fait passer $|y\rangle$ partout dans le produit tensoriel et on peut écrire

$$\begin{aligned} H_1|x_1, \dots, x_n\rangle &= \sum_i \eta^{i+1} \int dy \langle y|O|x_i\rangle |y, x_1, \dots, \hat{x}_i, \dots, x_n\rangle \\ &= \int dx dy \langle y|O|x\rangle \sum_i \eta^{i+1} \delta(x - x_i) |y, x_1, \dots, \hat{x}_i, \dots, x_n\rangle \\ &= \int dx dy \langle y|O|x\rangle \psi^\dagger(y)\psi(x) |x_1, \dots, x_n\rangle \end{aligned} \quad (4.53)$$

La formule (4.50) est donc vérifiée pour un état de base arbitraire $|x_1, \dots, x_n\rangle$ et donc pour tous les états.

Énergie cinétique

Comme premier exemple, considérons l'énergie cinétique $O = P^2/2m$. L'élément de matrice est

$$\begin{aligned}
 \langle y|O|x\rangle &= \int (dp) \frac{\hbar^2 p^2}{2m} \langle y|p\rangle \langle p|x\rangle \\
 &= \frac{1}{2m} \int (dp) \hbar^2 p^2 e^{ip(y-x)} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \int (dp) e^{ip(y-x)} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \delta(y-x)
 \end{aligned} \tag{4.54}$$

L'opérateur H_1 correspondant est alors

$$\begin{aligned}
 H_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx dy \partial_x^2 \delta(x-y) \psi^\dagger(y) \psi(x) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx dy \delta(x-y) \psi^\dagger(y) \partial_x^2 \psi(x) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \psi^\dagger(x) \partial_x^2 \psi(x)
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

Énergie potentielle

Comme deuxième exemple, considérons un potentiel $O = V(x)$ commun à toutes les particules. L'élément de matrice est simplement $\langle y|V|x\rangle = V(x) \langle y|x\rangle$, et

$$H_1 = \int dx V(x) \psi^\dagger(x) \psi(x) \tag{4.56}$$

Ainsi donc on pourrait écrire un hamiltonien comprenant l'énergie cinétique de chaque particule et un potentiel commun $V(x)$ de la façon suivante :

$$H_1 = \int dx \psi^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) \right) \psi(x) \tag{4.57}$$

Cet hamiltonien ne comporte aucune interaction entre les particules. En notation tridimensionnelle, on écrirait plutôt

$$H_1 = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) \tag{4.58}$$

Base des ondes planes

On peut très bien écrire cet hamiltonien en fonction des opérateurs de création et d'annihilation associés à la base des impulsions, tout simplement en utilisant les transformées de Fourier :

$$H_1 = \int (dk) \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi^\dagger(k) \psi(k) + \int (dk)(dq) \tilde{V}(k-q) \psi^\dagger(k) \psi(q) \tag{4.59}$$

où $\tilde{V}(k)$ est la transformée de Fourier du potentiel $V(x)$:

$$\tilde{V}(k) = \int dx e^{-ikx} V(x) \tag{4.60}$$

4.2.2 États propres

Dans cette sous-section nous allons donner la forme générale des états propres d'un hamiltonien à un corps comme (4.58). Écrivons l'hamiltonien comme

$$H = \int d^3r \psi^\dagger \mathcal{D} \psi \quad \mathcal{D} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (4.61)$$

$\mathcal{D}$ est un opérateur différentiel hermitique. Cet opérateur différentiel possède en principe un ensemble de fonctions propres orthogonales φ_r :

$$\mathcal{D}\varphi_r(\mathbf{r}) = E_r \varphi_r(\mathbf{r}) \quad \int d^3r \varphi_r^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) = \delta_{rs} \quad (4.62)$$

Ces fonctions propres peuvent servir de base dans l'espace des fonctions; ceci implique que l'opérateur $\psi(\mathbf{r})$ peut être développé selon cet ensemble de fonctions propres :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_r c_r \varphi_r(\mathbf{r}) \quad c_r = \int d^3r \varphi_r^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (4.63)$$

Ici les φ_r sont de simples fonctions complexes, alors que les coefficients c_r sont des opérateurs, obéissant à la relation de commutation

$$\begin{aligned} [c_r, c_s^\dagger] &= \delta_{rs} & [c_r, c_s] &= 0 & (\text{bosons}) \\ \{c_r, c_s^\dagger\} &= \delta_{rs} & \{c_r, c_s\} &= 0 & (\text{fermions}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

Ces relations de commutation se démontrent facilement en y substituant l'expression (4.63) et en utilisant les relations de commutation de l'opérateur $\psi(\mathbf{r})$. Notons que dans le cas des bosons, ce sont les relations de commutation d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants.

En fonction des opérateur c_r , l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{r,s} \int d^3r c_r^\dagger c_s \varphi_r^*(\mathbf{r}) \mathcal{D} \varphi_s(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{r,s} \int d^3r c_r^\dagger c_s E_s \varphi_r^*(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{r,s} c_r^\dagger c_s E_s \delta_{rs} \\ &= \sum_r E_r c_r^\dagger c_r \end{aligned} \quad (4.65)$$

L'hamiltonien a donc la forme associée à un nombre infini d'oscillateurs harmoniques découplés, chacun avec une fréquence $\omega_r = E_r/\hbar$.

Bosons

Dans le cas des bosons, l'hamiltonien (4.58) décrit donc une somme d'oscillateurs harmoniques découplés. Nous connaissons les états propres d'un tel système :

$$|n_1, \dots, n_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! \dots n_k!}} (c_1^\dagger)^{n_1} \dots (c_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle \quad (4.66)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental de tous les oscillateurs, annihilé par tous les c_r . Évidemment, le développement (4.63) nous permet d'affirmer que $\psi(\mathbf{r})|0\rangle = 0$ pour toute valeur de $\mathbf{r}$ et donc que $|0\rangle$ coïncide avec le vide défini plus haut.

Le vide n'est cependant pas l'état fondamental, car ce dernier dépend du nombre de particules dans le système. Comme l'opérateur N du nombre de particules, donné par

$$N = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_r c_r^\dagger c_r, \quad (4.67)$$

commute avec l'hamiltonien, les états propres de H ont un nombre déterminé de particules et il existe un état fondamental pour chaque valeur de N . Dans le cas de bosons, l'état fondamental à N particules est obtenu en plaçant les N particules dans l'état de plus basse énergie :

$$|\Omega\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} (c_1^\dagger)^N |0\rangle \quad (4.68)$$

où on a supposé que les états à une particule sont numérotés dans l'ordre croissant des énergies : $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$.

Fermions

Dans le cas des fermions, l'hamiltonien (4.58) est une somme d'*oscillateurs fermioniques* découplés. Un oscillateur fermionique est défini par l'hamiltonien et les relations d'anticommutation suivants :

$$H = E c^\dagger c \quad \{c, c^\dagger\} = 1, \quad \{c, c\} = 0 \quad (4.69)$$

Comme pour l'oscillateur harmonique, l'opérateur $N = c^\dagger c$ représente un nombre entier, qui est augmenté par l'action de $c^\dagger$ et diminué par celle de c , en raison des relations de commutations suivantes, qu'il est facile de démontrer :

$$[N, c] = -c \quad [N, c^\dagger] = c^\dagger \quad (4.70)$$

À la différence d'un oscillateur harmonique, on a les relations $c^2 = 0$ et $(c^\dagger)^2 = 0$, qui font qu'il n'y a que deux états indépendants dans l'espace de Hilbert : $|0\rangle$ (tel que $c|0\rangle = 0$) et $|1\rangle = c^\dagger|0\rangle$. Ces états ont respectivement les valeurs propres $N = 0$ et $N = 1$.

Les états propres d'une somme d'oscillateurs fermioniques découplés sont spécifiés en identifiant quels sont les oscillateurs occupés, c'est-à-dire ceux qui sont dans l'état $|1\rangle$. Le fait qu'on ne puisse pas placer plus d'une particule dans un oscillateur (ou niveau à une particule) donné est le *principe d'exclusion* de Pauli. Le vide $|0\rangle$ est bien sûr annihilé par tous les opérateurs c_r : $c_r|0\rangle = 0$. L'état fondamental à N particules est obtenu en occupant les N oscillateurs ayant les énergies les plus basses :

$$|\Omega\rangle = \left\{ \prod_{r=1}^N c_r^\dagger \right\} |0\rangle \quad (4.71)$$

où on a encore une fois supposé que les oscillateurs étaient numérotés dans l'ordre d'énergie croissante. L'*énergie de Fermi* E_F est par définition l'énergie associée au N^{me} niveau d'énergie à une particule; $E_F = E_N$. Tous les niveaux sont alors remplis jusqu'au niveau de Fermi. L'ensemble des niveaux inférieurs à E_F est appelé *mer de Fermi*. Les états excités sont obtenus en dépeuplant un ou plusieurs niveaux dans la mer de Fermi et en peuplant des niveaux au-dessus de la mer de Fermi.

4.2.3 Gaz de bosons et de fermions libres

Considérons ici le plus simple de tous les hamiltoniens décrivant des particules identiques : le gaz de particules libres. Les particules sont non seulement *indépendantes*, c'est-à-dire qu'elles n'interagissent pas entre elles (le potentiel $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est nul), mais elles sont aussi *libres*, car elles ne subissent pas l'influence d'un potentiel externe $V(\mathbf{r})$.

Plaçons ce système dans une boîte imaginaire de volume V afin de manipuler des états normalisés. Les états propres de l'Éq. (4.62) sont alors des ondes planes :

$$\varphi_r(\mathbf{r}) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad E_r \longrightarrow \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.72)$$

Les opérateurs c_r définis plus haut sont en fait la transformée de Fourier de $\psi(\mathbf{r})$:

$$c_r \longrightarrow \psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) \quad (4.73)$$

et obéissent aux relations de commutation suivantes :

$$\psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{q}}^\dagger - \eta \psi_{\mathbf{q}}^\dagger \psi_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \quad (4.74)$$

L'hamiltonien s'exprime donc comme

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \psi_{\mathbf{k}} \quad E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (4.75)$$

L'état fondamental (normalisé) à N bosons est simplement

$$|\Omega\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(\psi_{\mathbf{0}}^\dagger \right)^N |0\rangle \quad (\text{bosons}) \quad (4.76)$$

où $\psi_{\mathbf{0}} = \psi_{\mathbf{k}=0}$. L'état fondamental (normalisé) à N fermions est obtenu en remplissant la mer de Fermi. Comme l'énergie ne dépend que de la grandeur de $\mathbf{k}$, la mer de Fermi est une sphère de rayon k_F (le nombre d'onde de Fermi) centrée à $\mathbf{k} = 0$. Le nombre d'états à l'intérieur de cette sphère doit être égal à N et s'obtient à l'aide de la correspondance suivante :

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} (\dots) \longrightarrow \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} (\dots) \quad (4.77)$$

On trouve donc

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{(2mE_F)^{3/2}}{6\pi^3 \hbar^3} \quad (4.78)$$

Une valeur fixe de E_F correspond donc à une densité N/V donnée.

4.3 Interaction à deux corps

Dans cette section nous allons exprimer, en fonction des opérateurs de création et d'annihilation, un hamiltonien ne comportant que des termes à deux corps, décrivant une interaction entre des particules identiques.

4.3.1 Opérateurs à deux corps

Dans le but d'incorporer dans un hamiltonien des interactions entre particules identiques, il faut tenir compte d'opérateurs à *deux corps*, qui agissent dans l'espace à deux particules V_2 . Soit O un tel opérateur; son action peut être exprimée en fonction de ses éléments de matrice :

$$O|x, x'\rangle = \frac{1}{2} \int dy dy' \langle y, y' | O | x, x' \rangle | y, y' \rangle \quad (4.79)$$

où on a inséré une relation de complétude sur les états à deux particules. Typiquement, O est un potentiel d'interaction $U(x, y)$, de sorte que $O|x\rangle|y\rangle = U(x, y)|x\rangle|y\rangle$ (dans cette sous-section, nous utilisons une notation unidimensionnelle pour alléger les expressions).

Un hamiltonien à deux corps est la somme sur toutes les paires de particules d'un opérateur à deux corps :

$$H_2 = \sum_{i < j} O_{ij} \quad (4.80)$$

où O_{ij} est une copie de O agissant dans le produit tensoriel des copies de V_1 associées aux positions i et j . Le but de cette sous-section est de démontrer l'expression suivante de H_2 en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$H_2 = \int \frac{dx dx'}{2} \frac{dy dy'}{2} \langle y, y' | O | x, x' \rangle \psi^\dagger(y) \psi^\dagger(y') \psi(x') \psi(x) \quad (4.81)$$

La preuve se fait un peu de la même manière que pour l'expression (4.50), sauf qu'elle est un peu plus compliquée. On applique H_2 sur un état de base à n particules :

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p, i < j} \eta_p O_{ij} |x_{p(1)}\rangle \cdots |x_{p(n)}\rangle \quad (4.82)$$

L'opérateur O_{ij} agit sur les états aux positions i et j . On montre facilement que

$$\langle y, y' | O | x_{p(i)} \rangle | x_{p(j)} \rangle | y, y' \rangle = \langle y, y' | O | x_{p(i)}, x_{p(j)} \rangle | y \rangle | y' \rangle \quad (4.83)$$

et donc l'action de H_2 en fonction des éléments de matrice de O est

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p, i < j} \eta_p \int \frac{dy dy'}{2} \langle y, y' | O | x_{p(i)}, x_{p(j)} \rangle \times \\ |x_{p(1)}\rangle \cdots \underbrace{|y\rangle}_i \cdots \underbrace{|y'\rangle}_j \cdots |x_{p(n)}\rangle \quad (4.84)$$

où y et y' apparaissent aux positions i et j respectivement. La somme ci-haut est effectuée sur les $n(n-1)/2$ paire de particules et les $n!$ permutations des n particules. Il est possible de réarranger

les termes de cette somme afin de mettre en évidence les éléments de matrice qui contiennent la paire (x_i, x_j) :

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \sum_{i < j} \int \frac{dy dy'}{2} \langle y, y' | O | x_i, x_j \rangle |x_1, \dots, y, \dots, y', \dots, x_n\rangle \quad (4.85)$$

où y et y' sont aux positions i et j respectivement. On remet ensuite y et y' en première position (ce qui cause un signe $(-1)^{i+j+1}$ pour les fermions) et on remplace $|x_i, x_j\rangle$ dans l'élément de matrice par $|x, x'\rangle$, tout en introduisant une intégrale avec fonctions delta pour compenser :

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \sum_{i < j} \eta^{i+j+1} \int \frac{dy dy'}{2} dx dx' \langle y, y' | O | x, x' \rangle \delta(x - x_i) \delta(x' - x_j) \times \\ |y, y', x_1, \dots, \hat{x}_i, \dots, \hat{x}_j, \dots, x_n\rangle \quad (4.86)$$

Au lieu de sommer uniquement sur les paires distinctes ($i < j$), on somme ensuite sur i et j indistinctement, mais on compense en divisant par deux et en tenant compte du signe généré par la transposition de i et j :

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \sum_{i, j} \eta^{i+j+1} \varepsilon_{ij} \int \frac{dy dy'}{2} \frac{dx dx'}{2} \langle y, y' | O | x, x' \rangle \delta(x - x_i) \delta(x' - x_j) \times \\ |y, y', x_1, \dots, \hat{x}_i, \dots, \hat{x}_j, \dots, x_n\rangle \quad (4.87)$$

où nous avons défini le symbole suivant :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{cases} 1 & (i < j) \\ 0 & (i = j) \\ \eta & (i > j) \end{cases} \quad (4.88)$$

Or, la dernière expression est précisément ce qu'on obtient par applications successives de deux opérateurs d'annihilation et de deux opérateurs de création :

$$H_2|x_1, \dots, x_n\rangle = \int \frac{dx dx'}{2} \frac{dy dy'}{2} \langle y, y' | O | x, x' \rangle \psi^\dagger(y) \psi^\dagger(y') \psi(x') \psi(x) |x_1, \dots, x_n\rangle \quad (4.89)$$

L'ordre des opérateurs est très important, surtout en ce qui concerne les fermions. Ceci étant valable pour tous les états de base et pour tout n , on peut écrire H_2 comme en (4.81). Il est conseillé au lecteur de refaire la démonstration ci-haut en détail dans le cas particulier de trois particules ($n = 3$), pour en suivre toutes les étapes plus clairement.

Considérons un système de particules en interaction avec un potentiel extérieur $V(x)$ et en interaction entre eux par un potentiel $U(r)$. Les éléments de matrices de l'opérateur à deux corps $U(r)$ sont :

$$\langle y, y' | U | x, x' \rangle = U(x, x') \langle y, y' | x, x' \rangle \\ = U(x, x') \{ \delta(x - y) \delta(x' - y') + \eta \delta(x - y') \delta(x' - y) \} \quad (4.90)$$

L'hamiltonien correspondant est alors

$$H = \int dx \psi^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \psi(x) \\ + \int \frac{dx dx'}{2} U(x - x') \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x') \psi(x') \psi(x) \quad (4.91)$$

En notation tridimensionnelle, on écrirait plutôt

$$H = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3r d^3r'}{2} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \quad (4.92)$$

Particules avec spin

Jusqu'ici nous n'avons considéré qu'une seule *espèce* de particules. En général nous devons travailler avec plusieurs espèces de particules, qui par exemple correspondent à différents états de spin, différentes orbitales, etc. L'incorporation de plusieurs espèces est tout-à-fait simple : il suffit d'ajouter aux variables continues $\mathbf{r}$ (position) ou $\mathbf{k}$ (vecteur d'onde) un indice discret σ représentant l'espèce. Par exemple, cet indice peut prendre les valeurs $\uparrow$ et $\downarrow$ pour un fermion de spin $\frac{1}{2}$. Les opérateurs de création et d'annihilation sont alors notés $\psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ et $\psi_\sigma(\mathbf{r})$, avec les relations de commutation

$$\begin{aligned} [\psi_\sigma(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')] &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & [\psi_\sigma(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')] &= 0 & (\text{bosons}) \\ \{\psi_\sigma(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')\} &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') & \{\psi_\sigma(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')\} &= 0 & (\text{fermions}) \end{aligned} \quad (4.93)$$

Les intégrations sur $\mathbf{r}$ ou $\mathbf{r}'$ doivent alors être accompagnées de sommes sur σ et σ' . L'hamiltonien général d'une particule avec spin s'écrit alors ainsi :

$$H = \sum_\sigma \int d^3r \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_\sigma(\mathbf{r}) + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \frac{d^3r d^3r'}{2} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.94)$$

Il est sous-entendu ici que le potentiel d'interaction U entre les électrons ne dépend pas du spin, quoique le contraire soit en général possible.

4.3.2 Formulation lagrangienne

En mécanique classique, on peut remplacer les opérateurs ψ et $\psi^\dagger$ par des champs qu'on désigne par les mêmes symboles : ψ et ψ^* . L'hamiltonien (4.92) provient alors du lagrangien suivant :

$$L = \int d^3r \psi^* \left(i\hbar \dot{\psi} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - V(\mathbf{r}) \psi \right) - \int \frac{d^3r d^3r'}{2} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \quad (4.95)$$

On vérifie que le facteur de i dans la dérivée temporelle assure la réalité du lagrangien. Le moment conjugué à $\psi(\mathbf{r})$ est $i\hbar \psi^*(\mathbf{r})$, ce qui mène, après quantification, à la relation de commutation canonique

$$[\psi(\mathbf{r}), i\hbar \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.96)$$

qui coïncide avec (4.16), ce qui confirme que le lagrangien a la forme adéquate pour les bosons. L'écriture d'un lagrangien classique menant aux relations d'anticommutation est plus subtile. De

telles relations ne peuvent pas découler d'une action dont les variables sont des nombres (réels ou complexes). En fait, on définit pour la cause des variables anticommutatives (ou variables de *Grassmann*) dont la dynamique mène à des relations d'anticommutation. Ce sujet est discuté à la section 3.

Si on oublie pour le moment les interactions à deux corps et qu'on tire les équations du mouvement de ce lagrangien (en variant le champ ψ^*) on trouve l'équation de Schrödinger de la mécanique quantique à une particule :

$$i\hbar\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi \quad (4.97)$$

Il peut sembler curieux de trouver cette équation dans un contexte classique. C'est pour cette raison que la procédure décrite dans cette section a reçu le nom de *deuxième quantification*: on y procède à la quantification d'un champ (le champ de Schrödinger) dont la valeur classique est égale à la fonction d'onde à une particule. Il est cependant malsain de considérer cette procédure comme un deuxième processus de quantification. En fait, la mécanique quantique 'ordinaire' à un corps n'est pas une limite classique de la deuxième quantification, mais une restriction de l'espace des états à l'espace à une particule V_1 .

4.4 Approximation de Hartree-Fock

L'hamiltonien décrivant un ensemble de fermions en interaction par un potentiel à deux corps $U(r)$ et plongés dans un potentiel externe V s'écrit comme suit (nous oublions les degrés de liberté de spin pour le moment):

$$\begin{aligned} H &= \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_x^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \\ &= H_1 + H_2 \end{aligned} \quad (4.98)$$

où H_1 est H_2 sont respectivement les hamiltoniens à un et à deux corps.

En principe H_1 est soluble. Son état fondamental $|\Omega\rangle$ est la mer de Fermi des états à une particule avec énergies $E \leq E_F$. En d'autres termes, $|\Omega\rangle$ est le déterminant de Slater formé des N états ayant les plus basses énergies (N est le nombre de particules). En revanche, l'état fondamental de $H = H_1 + H_2$ nous est inconnu et il n'y a aucune raison de croire qu'il soit une antisymétrisation d'états à une particule, c'est-à-dire un déterminant de Slater. En général le véritable état fondamental sera une combinaison linéaire de déterminants de Slater (ces derniers, rappelons-le, forment une base). Pour l'étudier nous en sommes réduits à des méthodes approximatives, comme la théorie des perturbations. C'est cependant une méthode variationnelle qui nous intéresse ici.

4.4.1 Méthode du champ auto-cohérent

La première méthode non perturbative utilisée dans le problème à N électrons fut celle de *Hartree*. Elle repose sur une base purement intuitive et suppose que l'état fondamental est un produit tensoriel simple d'états et que chaque électron se meut dans le potentiel moyen créé par tous les électrons. En clair, l'état fondamental est écrit comme

$$|\Phi_H\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle \cdots |\varphi_N\rangle \quad (4.99)$$

où les états à une particule $|\varphi_n\rangle$ sont orthonormaux. Cet état n'est pas antisymétrisé: c'est ce qui distingue l'approximation de Hartree de celle, plus réaliste, de Hartree-Fock. Sa fonction d'onde est simplement

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4.100)$$

La densité d'électrons au point $\mathbf{r}'$ dans cet état est

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_n |\varphi_n(\mathbf{r}')|^2 \quad (4.101)$$

et le potentiel moyen créé à $\mathbf{r}$ par ces électrons est

$$\bar{U}(\mathbf{r}) = \int d^3r' U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') \quad (4.102)$$

En retour, ce potentiel moyen contribue à déterminer les fonctions d'ondes $\varphi_n(\mathbf{r})$ par l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 \varphi_n(\mathbf{r}) + [V(\mathbf{r}) + \bar{U}(\mathbf{r})] \varphi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.103)$$

Nous avons donc ici un problème auto-cohérent (*self-consistent*): Nous devons connaître les φ_n pour calculer $\bar{U}$ et vice-versa. Ce genre de problème se résout par itération : on commence par $\bar{U}^{(0)} = 0$ et on trouve une première approximation $\varphi_n^{(0)}$ aux fonctions d'ondes. Ensuite on calcule $\bar{U}^{(1)}$ à l'aide de ces fonctions d'onde et on résout de nouveau l'équation de Schrödinger pour trouver une deuxième approximation $\varphi_n^{(1)}$ qui à son tour nous permet de calculer $\bar{U}^{(2)}$ et ainsi de suite. Ces calculs sont évidemment faits sur ordinateur et le processus s'arrête quand il converge à la précision requise. La méthode de Hartree a été l'une des premières applications des ordinateurs à la physique².

Le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. La méthode de *Hartree-Fock* est un raffinement appréciable de la méthode de Hartree, dans laquelle on cherche un état fondamental approché ayant la forme d'un déterminant de Slater et se rapprochant le plus possible du véritable état fondamental, au sens variationnel : on minimise la valeur moyenne de l'hamiltonien dans cet état fondamental approché.

Plus précisément, on cherche un ensemble de fonctions propres orthonormales $\varphi_n(\mathbf{r})$ telles que la fonction d'onde du fondamental approché $|\Phi_0\rangle$ soit

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.104)$$

² Hartree utilisait, dans les années 1930, des ordinateurs mécaniques, tels celui mis au point par V. Bush

Les N fonctions φ_n sont orthonormales et peuvent être complétées pour $n > N$ dans le but d'obtenir une base orthonormale complète en fonction desquelles le champ ψ se décompose ainsi :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.105)$$

On a alors la relation d'anticommutation $\{a_n, a_m^\dagger\} = \delta_{mn}$. Le vide $|0\rangle$ est toujours défini par la relation $\psi(\mathbf{r})|0\rangle = 0$ et l'état fondamental approché peut s'écrire

$$|\Phi_0\rangle = a_1^\dagger \dots a_N^\dagger |0\rangle$$

Le problème précis qui se pose maintenant est de minimiser l'énergie $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ par rapport à une variation des fonctions propres φ_n ($1 \leq n \leq N$). Notons que les opérateurs a_n se trouvent à varier en même temps que les φ_n , puisque la relation (4.105) ne varie pas.

4.4.2 Théorème de Wick

Avant de pouvoir minimiser l'énergie $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$, il faut pouvoir l'évaluer. Cette expression peut se ramener à une combinaison linéaire d'expressions de ce genre :

$$\begin{aligned} \langle c_n^\dagger c_m \rangle &\equiv \langle \Phi_0 | c_n^\dagger c_m | \Phi_0 \rangle \\ \langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle &\equiv \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l | \Phi_0 \rangle \end{aligned}$$

Premièrement, il est évident que $\langle c_n^\dagger c_m \rangle$ s'annule si $n > N$ ou $m > N$. Au contraire, si $m, n < N$ on peut écrire

$$\begin{aligned} c_m | \Phi_0 \rangle &= (-1)^{m+1} c_1^\dagger \dots \hat{c}_m^\dagger \dots c_N^\dagger | 0 \rangle \\ \langle \Phi_0 | c_n^\dagger &= (-1)^{n+1} \langle 0 | c_N \dots \hat{c}_n \dots c_1 \end{aligned} \quad (4.106)$$

où l'accent (^) signifie que le facteur correspondant est omis. Il s'ensuit que

$$\langle c_n^\dagger c_m \rangle = \begin{cases} \delta_{mn} & (n \leq N) \\ 0 & (n > N) \end{cases} \quad (4.107)$$

Deuxièmement, calculons $\langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle$. Encore une fois, cette quantité s'annule si l'un des indices i, j, k, l est plus grand que N . On constate que

$$\begin{aligned} c_k c_l | \Phi_0 \rangle &= (-1)^{k+l} \varepsilon_{kl} c_1^\dagger \dots \hat{c}_k^\dagger \dots \hat{c}_l^\dagger \dots c_N^\dagger | 0 \rangle \\ \langle \Phi_0 | c_i^\dagger c_j^\dagger &= (-1)^{i+j+1} \varepsilon_{ij} \langle 0 | c_N \dots \hat{c}_i^\dagger \dots \hat{c}_j^\dagger \dots c_1 \end{aligned} \quad (4.108)$$

où

$$\varepsilon_{kl} = \begin{cases} 1 & (k < l) \\ -1 & (k > l) \\ 0 & (k = l) \end{cases} \quad (4.109)$$

Le produit de ces deux expressions n'est non nul que si $i = k, j = l$ ou si $i = l, j = k$:

$$\begin{aligned} \langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle &= -\varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\ &= \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl} \end{aligned} \quad (4.110)$$

À l'aide de ces résultats, on trouve facilement que

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0 | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle &= \sum_n^N |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \\
 \langle \Phi_0 | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle &= \sum_{m,n}^N |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 |\varphi_m(\mathbf{r}')|^2 \\
 &\quad - \sum_{m,n}^N \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}') \varphi_m^*(\mathbf{r}') \varphi_m(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{4.111}$$

Le premier des deux termes de la deuxième équation est appelé *terme direct* et le second *terme d'échange*.

La généralisation de ce résultat à des expressions plus compliquées s'exprime comme suit : si on dénote la moyenne $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$ par le symbole suivant :

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = \overline{i \ j} \tag{4.112}$$

On peut écrire la moyenne précédente comme

$$\langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle = \overline{i \ j \ k \ l} - \overline{i \ j \ l \ k} \tag{4.113}$$

et une moyenne à six facteurs comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle c_1^\dagger c_2^\dagger c_3^\dagger c_4 c_5 c_6 \rangle &= \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6} - \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \ 5} \\
 &\quad + \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6} - \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6} \\
 &\quad + \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6} - \overline{1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6}
 \end{aligned} \tag{4.114}$$

(on a remplacé les indices symboliques par des nombres pour alléger la notation). Le trait reliant un opérateur de création à un opérateur d'annihilation symbolise une *contraction*, c'est-à-dire un facteur $\langle c_i^\dagger c_j \rangle$. La moyenne d'un produit de n opérateurs de création avec n opérateurs d'annihilation est égale à la somme de toutes les contractions possibles, chacune prise avec le signe de la permutation nécessaire pour amener tous les opérateurs immédiatement à côté de leur partenaire en contraction. Ce résultat est une forme du *théorème de Wick*, à la base de la théorie des perturbations en théorie des champs (diagrammes de Feynman).³

³ Notons que ce théorème, tel qu'exprimé ici, n'est pas valable pour des bosons, en raison de la possibilité d'une occupation macroscopique de l'état fondamental. Cependant, il est valable si on exclut cette possibilité, comme par exemple à température finie. Dans ce cas, les signes des différents termes sont tous positifs, car des relations de commutation remplacent alors les relations d'anticommutation entre les opérateurs de création et d'annihilation.

4.4.3 Équations de Hartree-Fock

En utilisant le résultat (4.111), la valeur moyenne de l'hamiltonien dans l'état Hartree-Fock est

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle &= \sum_n^N \int d^3r \varphi_n^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_n \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,n}^N \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[|\varphi_n(\mathbf{r})|^2 |\varphi_m(\mathbf{r}')|^2 \right. \\ &\quad \left. - \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m^*(\mathbf{r}') \varphi_n(\mathbf{r}') \varphi_m(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (4.115)$$

Notre tâche est de minimiser cette valeur moyenne en utilisant le calcul des variations sur les fonctions φ_n . Cependant, nos fonctions doivent être orthonormales et cette contrainte peut être incorporée dans la valeur moyenne à l'aide de multiplicateurs de Lagrange en ajoutant le terme suivant :

$$\sum_{m,n}^N \gamma_{mn} \left\{ \int d^3r \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) - \delta_{mn} \right\} \quad (4.116)$$

En effectuant une variation de $\varphi_n^*(\mathbf{r})$, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 \varphi_n(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) + \sum_m^N \int d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\varphi_m(\mathbf{r}')|^2 \varphi_n(\mathbf{r}) \\ - \sum_m^N \int d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_m^*(\mathbf{r}') \varphi_n(\mathbf{r}') \varphi_m(\mathbf{r}) + \sum_m^N \gamma_{nm} \varphi_m(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (4.117)$$

Bien sûr, la variation des multiplicateurs γ_{mn} ne fait que reproduire les contraintes d'orthonormalité.

Nous avons donc obtenu un ensemble de N équations intégral-différentielles non linéaires couplées. Il va sans dire qu'il est hors de question de les résoudre de manière analytique! Signalons toutefois la simplification suivante : il est possible d'effectuer une transformation unitaire des fonctions propres φ_n sans affecter le déterminant de Slater, c'est-à-dire sans affecter l'état de Hartree-Fock. La solution des équations ci-haut n'est donc pas unique. Nous pouvons restreindre le choix des solutions en demandant que la matrice γ_{mn} des multiplicateurs soit diagonale : $\gamma_{mn} = \epsilon_n \delta_{mn}$. Dans ce cas, les équations de Hartree-Fock peuvent s'écrire comme suit :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 \varphi_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) - \int d^3r' V_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_n(\mathbf{r}') = \epsilon_n \varphi_n(\mathbf{r})} \quad (4.118)$$

où nous avons défini le potentiel de Hartree V_H et le potentiel non local d'échange V_E :

$$\boxed{\begin{aligned} V_H(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) + \sum_m^N \int d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\varphi_m(\mathbf{r}')|^2 \\ V_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_m^N U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_m^*(\mathbf{r}') \varphi_m(\mathbf{r}) \end{aligned}} \quad (4.119)$$

Les équations de Hartree-Fock se résolvent de manière itérative, comme les équations de Hartree. La différence est la présence du potentiel non local d'échange V_E .

Les quantités ϵ_n jouent donc le rôle d'énergies à une particule, ce qui nous permettrait d'écrire un hamiltonien deuxième quantifié (version Hartree-Fock) comme

$$H_{HF} = \sum_n \epsilon_n c_n^\dagger c_n \quad (4.120)$$

Cependant, nous devons garder à l'esprit que la solution variationnelle qui provient des équations (4.118) n'est valide que pour une valeur précise de N . Si on augmente la valeur de N , les équations de Hartree-Fock sont modifiées et toutes les fonctions propres changent en général. En termes plus intuitifs, le fait de rajouter une particule modifie le potentiel dans lequel toutes les autres particules se meuvent. L'énergie $E_{HF}(N)$ de l'état variationnel dépend donc de N . Cependant, l'approximation de Hartree-Fock ne serait pas très utile si ce changement était énorme. Le *théorème de Koopman* stipule que l'énergie Hartree-Fock $E_{HF}(N)$ du système à N particules, moins l'énergie Hartree-Fock $E_{HF}(N-1)$ du système à $N-1$ particules, mais calculée à l'aide des mêmes fonctions φ_n que pour le système à N particules, est précisément égale à l'énergie de la N^e particule :

$$E_{HF}(N) - E_{HF}(N-1) = \epsilon_N \quad (4.121)$$

Ceci signifie que si la variation des fonctions φ_n est d'ordre δ lorsqu'on enlève une particule, alors l'énergie gagnée en enlevant une particule est donnée, à l'ordre δ^2 , par ϵ_N , le niveau d'énergie le plus élevé parmi les niveaux occupés. On suppose donc que les niveaux d'énergie et les fonctions propres de Hartree-Fock sont une approximation raisonnable même si plusieurs particules sont enlevées du système, pourvu que ce nombre soit petit par rapport à N . Ceci nous permet d'utiliser les fonctions propres obtenues pour un système à N particules pour décrire un système de M particules ($1-M/N$ petit) mais dans lequel certaines particules sont excitées à des niveaux supérieurs.

Tableau 4.1 Niveaux d'énergie du fondamental de l'ion H^- et de l'atome d'Hélium obtenus par diverses méthodes (tiré de BALLENTINE).

méthode	H^- (Ry)	He (Ry)
Hartree-Fock	instable	-5,72336
État variationnel	-1,05550	-5,807449
Expérience	-1,055	-5,80744

Hartree-Fock et les atomes simple

La méthode de Hartree-Fock est une méthode variationnelle limitée, puisqu'elle prend comme état variationnel un seul déterminant de Slater. D'autres méthodes variationnelles peuvent s'approcher plus de l'état fondamental en utilisant des combinaisons linéaires de déterminants de Slater comme fonctions d'onde d'essai. Le tableau ci-contre donne les valeurs (en Rydberg) de l'énergie du fondamental de l'ion H^- et de l'Hélium obtenue (a) par la méthode de Hartree-Fock, (b) par la meilleure méthode variationnelle à date et (c) par l'expérience. On constate que l'ion H^- serait instable d'après l'approximation de Hartree-Fock, puisque son énergie serait plus grande que -1, c.-à-d. qu'il serait énergétiquement favorable à cet ion de se dissocier en un atome d'hydrogène (énergie -1) et un électron libre au repos (énergie 0).

Appendice 4.A

Permutations

Une permutation est une opération qui change l'ordre d'un ensemble ordonné d'objets. On peut noter une permutation de n objets par le résultat qu'elle produit sur l'ensemble $(123 \dots n)$. Ainsi, $(213 \dots n)$ est le résultat de la permutation des deux premiers objets. Une permutation est appelée *transposition* lorsqu'elle n'affecte que deux des n objets, en les échangeant, comme dans l'exemple précédent. Une permutation est dite *cyclique* lorsque tous les objets sont déplacés du même nombre de positions, par exemple $(234 \dots n1)$.

Si p et q dénotent des permutations, alors le produit pq est la permutation obtenue en appliquant d'abord q aux n objets et ensuite p au résultat. Par exemple,

$$(21435)(23451) = (32541) \quad \text{et} \quad (23451)(21435) = (14352) \quad (4.122)$$

on constate que la multiplication des permutations n'est pas commutative. L'ensemble des permutations de n objets forme un groupe. En effet, chaque permutation a son inverse, avec lequel son produit donne la permutation unité $(123 \dots n)$. Ce groupe est noté S_n et comporte $n!$ éléments.

Chaque permutation peut être décomposée en un produit de transpositions. Par exemple, $(21435) = (21345)(12435)$. Une permutation est dite *paire* ou *impaire* selon que le nombre de transpositions requises pour la décomposer est pair ou impair. La *signature* ε_p d'une permutation est égale à 1 si la permutation est paire et -1 si elle est impaire. Évidemment, il y a plusieurs façons de décomposer une permutation en produit de transpositions, mais la signature d'une permutation ne change pas d'une décomposition à l'autre. La signature du produit pq de deux permutations est le produit des signatures :

$$\varepsilon_{pq} = \varepsilon_p \varepsilon_q \quad (4.123)$$

En d'autres termes, le produit de deux permutations de même parité est pair, alors que le produit de deux permutations de parités opposées est impair. Cela signifie entre autres que l'ensemble des permutations paires forme aussi un groupe, qui est un sous-groupe de S_n avec $n!/2$ éléments.

Si f_p est une quantité quelconque qui dépend d'une permutation p , on aura la relation

$$\sum_p f_{qp} = \sum_p f_{pq} = \sum_p f_p \quad (4.124)$$

Ceci provient du fait que qp est tour à tour égal à tous les éléments de S_n quand p passe par tous les éléments de S_n successivement.

Problèmes

~~Problème 4.1 Hamiltonien d'interaction~~

~~Considérez l'hamiltonien suivant, représentant un système de particules identiques de masse m en interaction mutuelle par un potentiel $U(r)$:~~

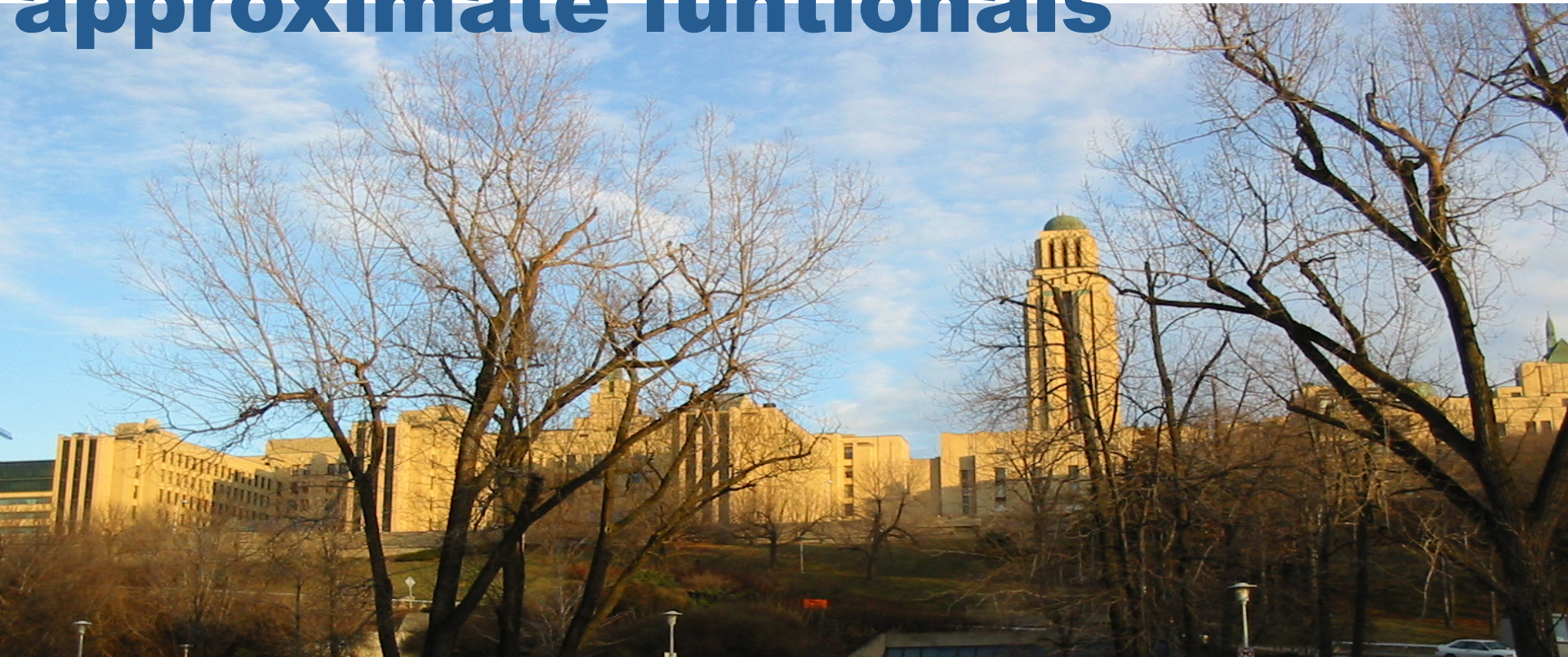
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \, \psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3r d^3r'}{2} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \quad (4.125)$$

~~a) Montrez que l'opérateur N du nombre total de particules commute avec H et que, par conséquent, le nombre de particule demeure inchangé dans ce système.~~

~~b) Exprimez cet hamiltonien en fonction des opérateurs de création et d'annihilation $\psi_{\mathbf{k}}^\dagger$ et $\psi_{\mathbf{k}}$ relatifs à la base des états propres du vecteur d'onde et en fonction de la transformée de Fourier $\tilde{U}$ du potentiel d'interaction.~~

~~c) Expliquez comment calculer, au premier ordre dans la théorie des perturbations, la probabilité par unité de temps pour que deux particules, d'impulsions $\mathbf{q}$ et $\mathbf{p}$, diffusent l'une sur l'autre et se retrouvent dans des états d'impulsions $\mathbf{q}'$ et $\mathbf{p}'$. Calculez l'élément de matrice impliqué.~~

Introduction to density functional theory and to approximate functionals



Matthias Ernzerhof

Department of Chemistry, University of Montreal

Introduction

Time-dependant Schrödinger equation:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1$$

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

For molecules, solids, etc.

$$v(\vec{r}) = - \sum_j^n \frac{Z_j e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_j|}$$

N=number of electrons

n=number of nuclei

Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Parr, Yang, Oxford University Press (1989).

Density functional theory, Dreizler, Gross, Springer Verlag, Berlin (1990).

Perdew, Kurth, in Density functionals: Theory and applications, Lecture notes in Physics 500, Springer Verlag, Berlin (1998).

Quantum Theory of the Electron Liquid, Giuliani, Vignale, Cambridge (2005).

We use atomic units

$$e^2 = \hbar = m_e = 1$$

For stationary states

$$\begin{aligned}\psi &= \psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N, t) \\ &= \psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_N s_N) e^{-iEt}\end{aligned}$$

$$s = \alpha \text{ or } \beta$$

$$H\psi = E\psi$$

Wave function methods

Variational methods

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad \delta E[\psi] = 0$$

Perturbation theory
Coupled-Cluster theory

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}\lambda + \psi^{(2)}\lambda^{(2)} + \dots$$
$$E = E^{(0)} + E^{(1)}\lambda + E^{(2)}\lambda^{(2)} + \dots$$

Green's function methods

$$G(E) = \frac{1}{H - E + i\eta}$$

Many-body (field theoretical)
methods

$$W = \ln \text{Tr} \left[T e^{-\int_0^\beta d\tau H(\tau)} \right]$$

Multi-Reference Configuration Interaction Calculations on Cr₂: Passing the One-Billion Limit in MRCI/MRACPF Calculations

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i$$

H. Dachsel,^(a) R. Harrison, and D. A. Dixon

Supported by DOE and MICS Computational Grand Challenge.

(a) AWU Postdoctoral Research Associate

The chromium dimer, Cr₂, has been a notoriously difficult molecule to treat computationally and is one example of the difficulties found in providing theoretical treatments for molecules containing first-row transition metal atoms (Salahub 1987). The Cr atom is high spin, d⁵s(⁷S), and dimerizes to form a low-spin molecule (¹Σ_g⁺) with the bonding molecular orbitals fully occupied (σ_g², σ_g², π_u⁴, δ_g⁴), which would correspond to a "formal" hexuple bond. The ground state has been established by rotationally resolved measurements of the A←X transition (Efremov et al. 1974; Michalopoulos et al. 1982; Riley et al. 1983). The vibrational frequency is relatively high at 452 cm⁻¹ consistent with the formal high-bond order, as is the quite short bond length of 1.679 Å (Bondybey and English 1983). A modified RKR (Rydberg-Klein-Rees) potential energy curve for Cr₂ has been developed based on negative-ion photoelectron spectroscopy of Cr₂⁻ and shows interesting structural features, notably a "shelf" region at higher vibrational energy levels (Casey and Leopold 1993). However, the binding energy is not all that high for such a hexuple bond with the best experimental value giving 1.44 ± 0.05 eV (Hilpert and Ruthardt 1987). The region around the minimum of the potential energy curve of Cr₂ has been calculated at the multireference configuration interaction (CI) level, including almost 1.3 billion configurations in the CI calculation. Novel computational techniques were implemented on massively parallel computers to enable this calculation. The calculated results are R_e = 1.72 Å, D_e = 1.09 eV, and ω_e = 338.7 cm⁻¹ compared with experimental values of R_e = 1.679 Å, D_e = 1.50 ± 0.05 eV, and ω_e = 452.34 (AG_{1,2}) cm⁻¹. The error of 0.4 eV in the dissociation energy can be attributed to relativistic effects following other authors (0.2 eV) and the need for higher angular momentum basis functions in the 1-particle set (0.2 eV).

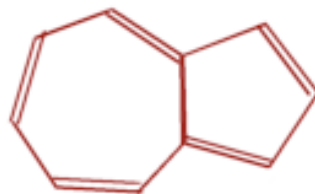
Electron density

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N$$

$$\times \psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$$

$$\rho(\vec{r}_1, \sigma_1) = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N d\sigma_2 \dots d\sigma_N$$

$$\times \psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)$$



Azulene

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d^3 r \rho(\vec{r}) v(\vec{r})$$

The ground-state variational method in

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | T + v + V_{ee} | \psi \rangle$$

$$= \min_{\psi} \left\{ \overbrace{\int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r})}^{\nearrow} + \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \right\}$$

$$E = \min_{\rho} \min_{\psi \rightarrow \rho} \left\{ \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \right\}$$

$$= \min_{\rho} \left\{ \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \right\}$$

$$F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle$$

$$E = \min_{\rho} \left\{ \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + F[\rho] \right\}$$

$$F[\rho] = E - \underbrace{\int d^3r \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} v(\vec{r})}_{\rho(\vec{r})}$$

Hohenberg, Kohn, PR 136B, 864 (1964)

M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci, USA 79, 6062 (1979)

M. Levy, PRA 26, 1200 (1982)

$$T = C_F \int d^3r \rho^{5/3}(\vec{r})$$

Thomas&Fermi (1927)

Slater determinant

$$\phi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & & \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$\phi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_1(1) \times \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \}$$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \text{Sign}(P) P \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \}$$

Hartree-Fock energy

$$E^{HF} = \langle \phi^{HF} | T | \phi^{HF} \rangle + \int d^3r \rho^{HF}(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho^{HF}(\vec{r}) \rho^{HF}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ - \sum_{\sigma} \sum_{ij} \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\varphi_{i,\sigma}^{HF*}(\vec{r}) \varphi_{j,\sigma}^{HF}(\vec{r}) \varphi_{i,\sigma}^{HF}(\vec{r}') \varphi_{j,\sigma}^{HF*}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Kohn-Sham expression for the ground-state energy

$$E = \langle \psi | T + v + V_{ee} | \psi \rangle = \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + T + V_{ee}$$

$$E = \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \underbrace{\langle \phi^{KS} | T | \phi^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{F[\rho]} + E_{xc}[\rho]$$

$$E = \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \int d^3r \varphi_i^{KS}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\vec{r}} \right) \varphi_i^{KS}(\vec{r})$$

$$= \min_{\phi^{KS} \rightarrow \rho} \langle \phi^{KS} | T | \phi^{KS} \rangle$$

Single-particle kinetic energy

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Interaction of the electron density with itself

$$E_{xc}[\rho] = T - T_s + V_{ee} - U$$

$$= F - T_s - U$$

Exchange-correlation energy

Kohn-Sham equations

$$E = \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0 \Leftrightarrow \frac{\delta E}{\delta \varphi_i^{KS}} = 0$$

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + v_s(\vec{r}) \right) \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r})$$

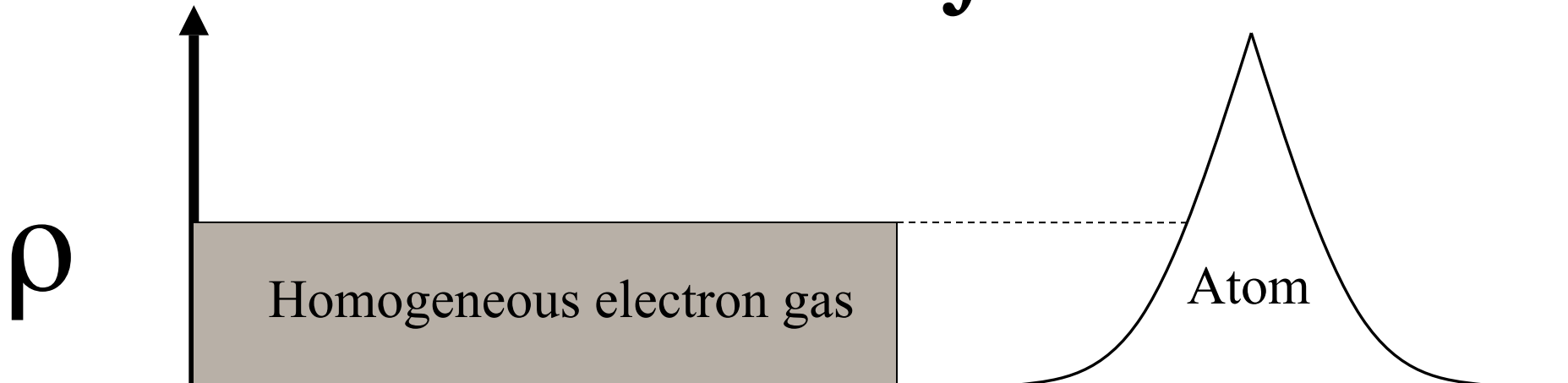
$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r})$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Local density approximation to the exchange-correlation energy

$$e_{XC}^{LDA}(\rho) = E_{XC}^{\text{hom}}(\rho)/V$$

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3r \, e_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$$



Local density approximation to the exchange energy

$$E_{XC} = E_X + E_C$$

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j}^{occ} \int d^3r d^3r' \frac{\varphi_i^{\sigma}(\vec{r}) \varphi_j^{\sigma}(\vec{r}) \varphi_i^{\sigma}(\vec{r}') \varphi_j^{\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$e_X^{LDA}(\vec{r}) = C^{(X)} \rho^{4/3}(\vec{r})$$

$$E_X^{LDA} = \int d^3r e_X^{LDA}(\vec{r})$$

Gradient expansion approximation (GEA)

$$G[\rho] = \int d^3r g(\vec{r}, [\rho])$$

$$\begin{aligned} g([\rho]) = & g_{00}(\rho(\vec{r})) + g_{22}(\rho(\vec{r}))(\nabla\rho(\vec{r}))^2 \\ & + g_{42}(\rho(\vec{r}))(\Delta\rho(\vec{r}))^2 + g_{42}(\rho(\vec{r}))(\Delta\rho(\vec{r}))(\nabla\rho(\vec{r}))^2 \\ & + g_{44}(\rho(\vec{r}))(\nabla\rho(\vec{r}))^2(\nabla\rho(\vec{r}))^2 + \dots \end{aligned}$$

$$E_X^{GEA} = C^{(X)} \int d^3r \rho^{4/3} + C_{21}^{(X)} \int d^3r \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} + \dots$$

Generalized gradient approximation (GGA)

$$\begin{aligned} E_X^{GEA} &= C^{(X)} \int d^3r \, \rho^{4/3} + C_{21}^{(X)} \int d^3r \, \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}} + \dots \\ &= C^{(X)} \int d^3r \, \rho^{4/3} \, F_X^{GEA}(x) \end{aligned}$$

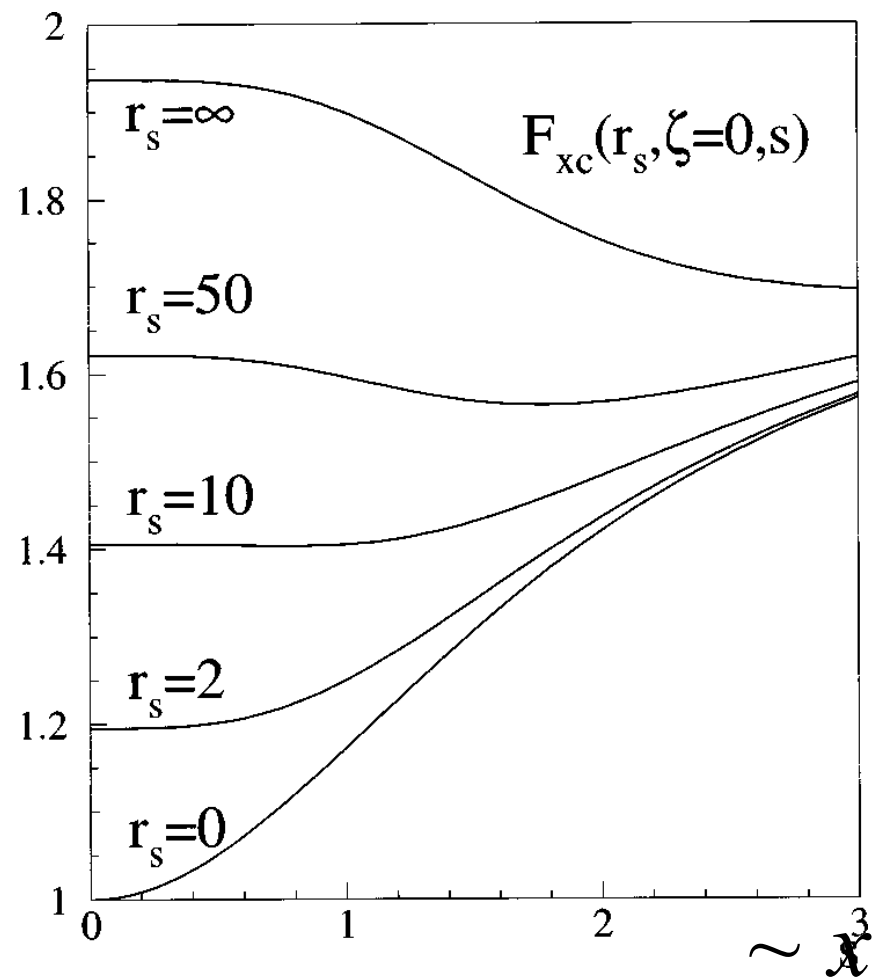
with

$$F_X^{GEA}(x) = 1 + \frac{C_{21}^{(X)}}{C^{(X)}} x^2, \quad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$

$$F_X^{GEA} \textcircled{R} F_X^{GGA} = 1 + c_1 x^2 + c_2 x^4 + \dots$$

$$E_X^{exact} \geq -1.679 \int d^3r \, \rho^{4/3}(\vec{r})$$

$$F_X^{GEA}(x) \text{ \textcircled{R} } F_X^{GGA}(x)$$



Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

PBE generalized gradient approximation:

$$E_{XC}^{PBE}[\rho] = \int d^3r f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$$

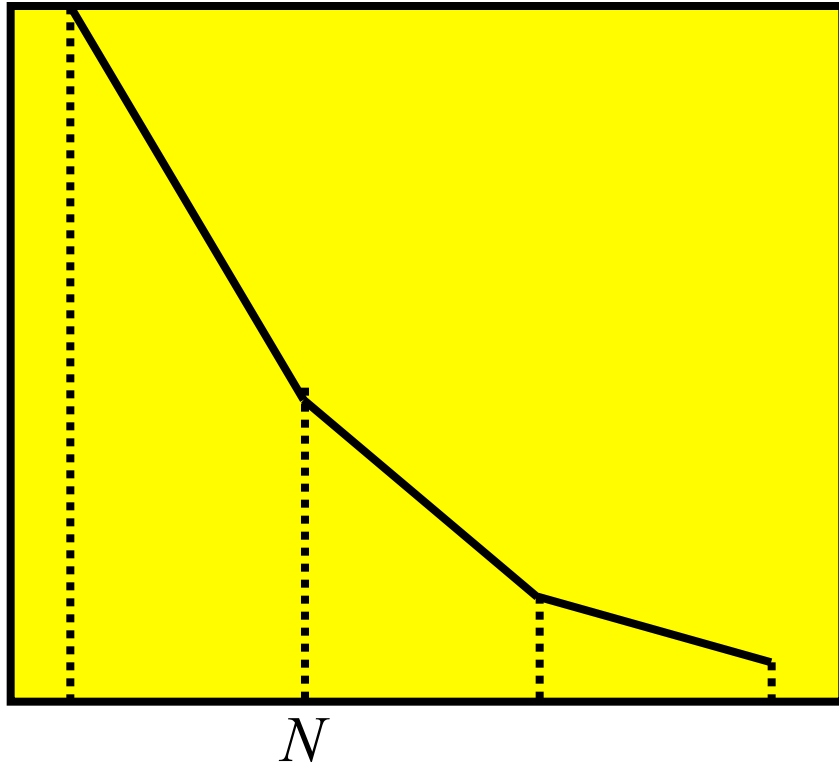
Perdew, Burke, Ernzerhof,
Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

Results

System	ΔE^{UHF}	ΔE^{LSD}	ΔE^{PW91}	ΔE^{PBE}	ΔE^{expt}
H ₂	84	113	105	105	109
LiH	33	60	53	52	58
CH ₄	328	462	421	420	419
NH ₃	201	337	303	302	297
OH	68	124	110	110	107
H ₂ O	155	267	235	234	232
HF	97	162	143	142	141
Li ₂	3	23	20	19	24
LiF	89	153	137	136	139
Be ₂	-7	13	10	10	3
C ₂ H ₂	294	460	415	415	405
C ₂ H ₄	428	633	573	571	563
HCN	199	361	326	326	312
CO	174	299	269	269	259
N ₂	115	267	242	243	229
NO	53	199	171	172	153
O ₂	33	175	143	144	121
F ₂	-37	78	54	53	39
P ₂	36	142	120	120	117
Cl ₂	17	81	64	63	58
Mean abs. error	71.2	31.4	8.0	7.9	...

Dependence of the energy on N

$E(N)$



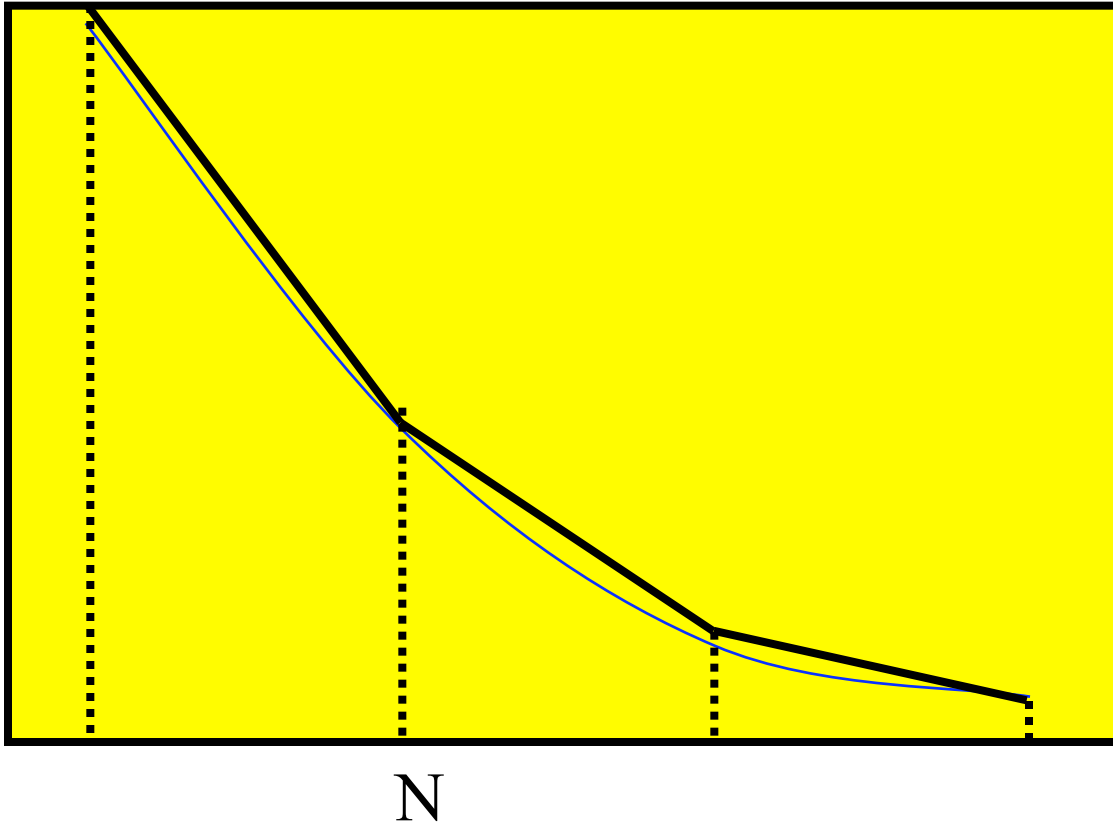
$$E = T_s[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho]$$

Perdew, Parr, Levy, Balduz, PRL 49, 1691 (1982)

$$\underbrace{\frac{\partial E(N)}{\partial N} \Big|_{N+\delta}}_{=-EA} - \underbrace{\frac{\partial E(N)}{\partial N} \Big|_{N-\delta}}_{=-IP} = \frac{\partial T_s(N)}{\partial N} \Big|_{N+\delta} - \frac{\partial T_s(N)}{\partial N} \Big|_{N-\delta} + \frac{\partial E_{xc}(N)}{\partial N} \Big|_{N+\delta} - \frac{\partial E_{xc}(N)}{\partial N} \Big|_{N-\delta}$$

Dependence of the energy on N

$E(N)$

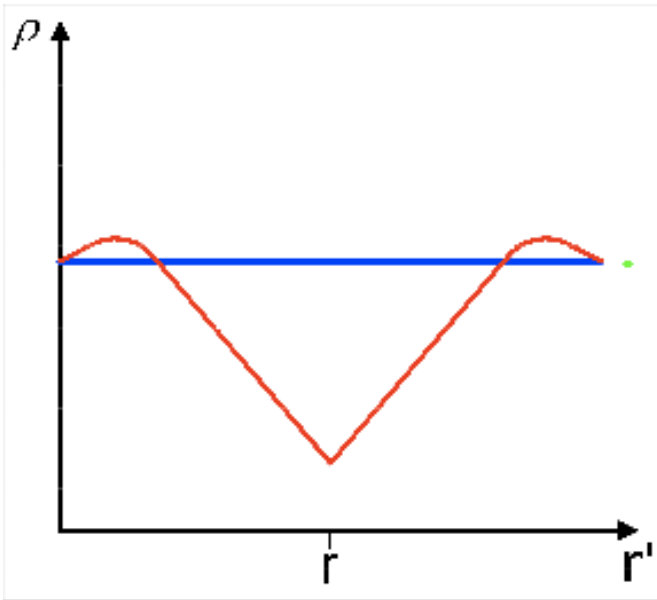


$$\left. \frac{\partial E(N)}{\partial N} \right|_{N-\delta} = -IP$$
$$= \epsilon_{\max}$$

Janak, PRB 18, 7165 (1978)

Exchange-correlation hole surrounding an electron

$$V_{ee} + T_C = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho]$$



$$V_{ee} + T_C = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \left(\rho(\vec{r}') + \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Ernzerhof, Perdew, Burke, Topics in Current Chemistry Vol. 180, Springer (1996)
 Burke, Perdew, Ernzerhof, J. Chem. Phys. 109, 3760 (1998)

Acknowledgments

John Perdew

Funding&support: NSERC, CFI,
GAUSSIAN

Applications à la physique du solide

5.1 Fonctions de Bloch et de Wannier

5.1.1 Réseaux

Dans cette sous-section nous expliquons comment procéder à l'analyse de Fourier dans un réseau cristallin. Rappelons qu'un réseau Γ est l'ensemble des points obtenus par combinaisons linéaires entières d'une base $\{\mathbf{e}_i\}$, ($i = 1, 2, 3$):

$$\Gamma = \{\mathbf{n} = n_i \mathbf{e}_i | n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (5.1)$$

Le réseau *réciroque* ou *dual*, noté Γ^* , est l'ensemble des points $\mathbf{k}$ tels que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{k} \in 2\pi\mathbb{Z}$. On démontre immédiatement que cette condition définit bien un réseau, c'est-à-dire que $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \in \Gamma^* \rightarrow \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \in \Gamma^*$. On choisit sur Γ^* une base $\{\mathbf{e}_i^*\}$ telle que $\mathbf{e}_i^* \cdot \mathbf{e}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Il est évident que le réseau réciroque du réseau réciroque est le réseau original lui-même : $\Gamma^{**} = \Gamma$.

Un ensemble de points de l'espace forme une *maille élémentaire* s'il est possible d'obtenir n'importe quel point de l'espace en ajoutant un vecteur du réseau à un point de la maille élémentaire et s'il est impossible de trouver deux points de la maille élémentaire qui diffèrent par un vecteur du réseau. En d'autre termes, pour tout $\mathbf{r}$, il existe un point unique $\mathbf{r}_0$ de la maille élémentaire et un vecteur unique $\mathbf{n} \in \Gamma$ tels que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{n}$. Il y a bien sûr une infinité de mailles élémentaires possibles. Par exemple, on peut prendre le parallélépipède dont les arêtes sont les trois vecteurs de base $\mathbf{e}_i$. Il est alors évident que le volume de la maille élémentaire est

$$V_\Gamma = \mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_3) \quad (5.2)$$

Les vecteurs de base du réseau réciroque peuvent être choisis comme suit :

$$\mathbf{e}_1^* = \frac{2\pi}{V_\Gamma} \mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_3 \quad \mathbf{e}_2^* = \frac{2\pi}{V_\Gamma} \mathbf{e}_3 \wedge \mathbf{e}_1 \quad \mathbf{e}_3^* = \frac{2\pi}{V_\Gamma} \mathbf{e}_1 \wedge \mathbf{e}_2 \quad (5.3)$$

Comme maille élémentaire du réseau réciroque on choisit la *zone de Brillouin*, centrée autour du vecteur $\mathbf{k} = 0$. Son volume est évidemment donné par

$$V_{\Gamma^*} = \frac{(2\pi)^3}{V_\Gamma} \quad (5.4)$$

Nous nous intéresserons dans cette section à des fonctions périodiques sur le réseau, c'est-à-dire à des fonctions du type $u(\mathbf{r})$ telles que $u(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = u(\mathbf{r})$ si $\mathbf{n} \in \Gamma$. Une telle fonction peut être décomposée en série de Fourier comme suit :

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k} \in \Gamma^*} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ u_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{V_{\Gamma}} \int_{\text{M.E.}} d^3r u(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

L'indice *ME* signifie que l'intégrale est prise sur la maille élémentaire. La seconde de ces équations a été obtenue en vertu de l'identité suivante :

$$\int_{\text{M.E.}} d^3r e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = V_{\Gamma} \delta_{\mathbf{k},0} \quad (\mathbf{k} \in \Gamma^*) \quad (5.6)$$

Cette identité se démontre explicitement, en procédant à un changement de variables d'intégration vers les coordonnées t_i définies par $\mathbf{r} = t_i \mathbf{e}_i$ et dont le domaine est de 0 à 1. L'identité analogue pour le réseau réciproque est

$$\int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} = \frac{1}{V_{\Gamma}} \delta_{\mathbf{n},0} \quad (\mathbf{n} \in \Gamma) \quad (5.7)$$

La version réciproque de (5.5) est utilisée pour une fonction $f_{\mathbf{n}}$ qui ne dépend que du site sur le réseau :

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{n}} &= \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \\ \tilde{f}(\mathbf{k}) &= V_{\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} f_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Le cas particulier de $u_{\mathbf{k}} = 1/V_{\Gamma}$ dans la formule (5.5) mène à l'identité suivante :

$$\frac{1}{V_{\Gamma}} \sum_{\mathbf{k} \in \Gamma^*} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{n}) \quad (5.9)$$

Il suffit d'intégrer sur $\mathbf{r}$ dans une maille élémentaire pour la démontrer explicitement. La version réciproque de cette relation est

$$V_{\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k} \in \Gamma^*} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{p} + \mathbf{k}) \quad (5.10)$$

En principe, nous devrions utiliser les fonctions delta suivantes, appropriées aux réseaux :

$$\begin{aligned} \delta_{\Gamma}(\mathbf{r}) &\equiv \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{n}) \\ \delta_{\Gamma^*}(\mathbf{p}) &\equiv \sum_{\mathbf{k} \in \Gamma^*} \delta(\mathbf{p} + \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Bien sûr, quand l'intégrale qui contient, par exemple, $\delta_{\Gamma^*}(\mathbf{p})$, est limitée à la zone de Brillouin, un seul terme du membre de droite de l'équation ci-haut y contribue.

En résumé, l'information contenue dans une fonction $f(\mathbf{k})$ définie sur la zone de Brillouin peut tout aussi bien être contenue dans une fonction $\tilde{f}_{\mathbf{n}}$ du site du réseau direct. De même, l'information contenue dans une fonction périodique $\tilde{f}(\mathbf{r})$ (c'est-à-dire définie dans la maille élémentaire) peut aussi être incorporée dans une fonction $f_{\mathbf{k}}$ définie sur le réseau réciproque Γ^* .

5.1.2 Fonctions de Bloch

Considérons ici un gaz d'électrons dont nous négligerons les corrélations, placé dans un réseau cristallin.¹ Pour étudier ce système sans interactions il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour les fonctions propres :

$$H\varphi = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + V(\mathbf{r})\varphi = E\varphi \quad (5.12)$$

où le potentiel $V(\mathbf{r})$ est créé par les ions du réseau et donc possède la périodicité du réseau : $V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r})$ si $\mathbf{n} \in \Gamma$. On peut également tenir compte des interactions de façon minimale, en utilisant l'approximation de Hartree-Fock. On doit alors résoudre itérativement l'équation (4.118). Comme le potentiel d'interaction ne dépend que de la différence des coordonnées des électrons, il est lui-aussi invariant par rapport aux translations de toutes les coordonnées des électrons par un vecteur du réseau.

L'hamiltonien est ici invariant par une translation $T_{\mathbf{n}}$ d'un vecteur du réseau. L'action de cet opérateur sur la fonction d'onde est $T_{\mathbf{n}}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$. Le fait que $[H, T_{\mathbf{n}}] = 0$ signifie qu'une fonction propre de H peut aussi être choisie fonction propre de $T_{\mathbf{n}}$, c.-à-d. $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \propto \varphi(\mathbf{r})$. La solution de cette équation est

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (5.13)$$

où $u(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ est périodique en $\mathbf{r}$ et où $\mathbf{p}$ est un élément de la zone de Brillouin. La valeur propre de $T_{\mathbf{n}}$ dans cet état est alors $e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}}$. Il est important de comprendre que $\mathbf{p}$ n'est défini que modulo un vecteur du réseau réciproque Γ^* ; c'est pour cela qu'on restreint le domaine de $\mathbf{p}$ à la zone de Brillouin. L'équation de Schrödinger peut alors être écrite en fonction de u :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2u + 2i\mathbf{p}\cdot\nabla u - \mathbf{p}^2u\right) + V(\mathbf{r})u = E(\mathbf{p})u \quad (5.14)$$

Cette équation est soluble en principe et nous fournit des niveaux d'énergie $E_n(\mathbf{p})$ qui sont fonctions de l'impulsion : ce sont les *bandes d'énergies*. L'indice n est maintenant un indice de bande et non un simple indice de niveau. Les solutions à cette équation sont notées $\varphi_n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}u_n(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ et appelées *fonctions de Bloch*. Elles forment une base orthogonale :

$$\int d^3r \varphi_{m,\mathbf{q}}^*(\mathbf{r})\varphi_{n,\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^3\delta_{mn}\delta_{\Gamma^*}(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \quad (5.15)$$

Chaque fonction de Bloch est associée à un niveau d'énergie $E_n(\mathbf{p})$.

Opérateurs de création et d'annihilation

Nous pouvons reprendre ici le problème de la deuxième quantification, dans la base des fonctions de Bloch. Ceci signifie que l'opérateur d'annihilation sera décomposé dans cette base :

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) c_n(\mathbf{p})\varphi_{n,\mathbf{p}}(\mathbf{r})} \quad (5.16)$$

En substituant la relation précédente et en utilisant la relation d'orthogonalité (5.15) des fonctions de Bloch, on trouve la relation inverse

$$c_n(\mathbf{p}) = \int d^3r \varphi_{n,\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (5.17)$$

¹ 'Négliger les corrélations' signifie qu'on considère les électrons comme indépendants, soit complètement, soit dans l'esprit de l'approximation de Hartree-Fock.

On vérifie sans peine les relations d'anticommutation suivantes :

$$\begin{aligned}\{c_m(\mathbf{q}), c_n^\dagger(\mathbf{p})\} &= (2\pi)^3 \delta_{mn} \delta_{\Gamma^*}(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \\ \{c_m(\mathbf{q}), c_n(\mathbf{p})\} &= 0\end{aligned}\tag{5.18}$$

En reprenant les arguments généraux de la sous-section (4.2.2) et en les adaptant au cas particulier qui nous occupe, on voit que l'hamiltonien (5.12) peut s'écrire de la manière suivante :

$$H = \sum_n \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) E_n(\mathbf{p}) c_n^\dagger(\mathbf{p}) c_n(\mathbf{p})\tag{5.19}$$

Bandes remplies ou demi-remplies

Les états propres de l'hamiltonien (5.19) nous sont connus : ce sont des particules d'impulsion $\mathbf{p}$ et d'énergie $E_n(\mathbf{p})$. L'état fondamental est la mer de Fermi, obtenue en occupant les N_e états ayant la plus basse énergie, N_e étant le nombre d'électrons du système. Selon la forme des bandes, la mer de Fermi peut avoir des caractéristiques bien différentes.² Si les bandes se recouvrent, la bande inférieure pourra ne pas être complètement remplie alors que la bande supérieure sera partiellement remplie. Dans le cas contraire, la mer de Fermi consistera en une bande complètement remplie ou une bande demi-remplie selon que le nombre d'électrons par site dans le système est pair ou impair. Ceci se voit facilement par le décompte suivant : Considérons un réseau pourvu d'un nombre N de sites, où N est cependant très grand. Il est encore possible de parler d'un réseau réciproque dans ce cas, sauf que les points de la zone de Brillouin sont discrets, c'est-à-dire ne forment plus un continuum. Dans la limite continue nous avons la correspondance

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow V \int_{\text{Z.B.}} (d^3p)\tag{5.20}$$

où $V = NV_\Gamma$ est le volume total du système. Si n_e est le nombre d'électrons par maille élémentaire, on peut donc écrire

$$\sum_n \int_{E_n(\mathbf{p}) < E_F} (d^3p) = \frac{n_e}{V_\Gamma} \quad \text{ou} \quad \sum_n \int_{E_n(\mathbf{p}) < E_F} d^3p = n_e V_{\Gamma^*}\tag{5.21}$$

Si on ne compte dans n_e que les électrons de valence (ceux qui vivent dans la bande occupée la plus haute) et si on tient compte du spin qui introduit une dégénérescence double des bandes, on obtient la relation

$$2 \int_{E_n(\mathbf{p}) < E_F} d^3p = n_e V_{\Gamma^*}\tag{5.22}$$

Cela veut dire que pour $n_e = 1$, la bande est demi-remplie, alors qu'elle est complètement remplie pour $n_e = 2$. Il s'agit de la façon la plus élémentaire d'expliquer la différence entre un isolant (nombre pair d'électrons par maille) et un conducteur (nombre impair d'électrons par maille). Cette distinction simple entre conducteurs et isolants ne se base que sur l'hamiltonien à un corps et oublie l'influence très importante des corrections à l'approximation de Hartree-Fock.

² Nous ne décrivons pas en détail toutes les possibilités de bandes partiellement remplies, de gap indirect, etc. Ces sujets appartiennent au cours de physique du solide.

5.1.3 Fonctions de Wannier

Considérons, pour simplifier les choses, un système à une bande. On définit la *fonction de Wannier* $w(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ comme suit :

$$\begin{aligned} w(\mathbf{r} - \mathbf{n}) &= \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \\ &= \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{n})} u(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Vu que $u(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ est périodique, la dépendance fonctionnelle de w est bien en $\mathbf{r} - \mathbf{n}$. D'autre part, il s'ensuit de (5.10) que

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \sqrt{V_\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}} w(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \quad (5.24)$$

Même si on ne dispose avec w que d'une seule fonction, définie sur tout l'espace, on peut tout de même en faire une collection de fonctions de base en déplaçant son argument par un vecteur de réseau. Ces fonctions sont orthonormales :

$$\begin{aligned} \int d^3r w^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) w(\mathbf{r} - \mathbf{n}') &= V_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3p)(d^3q) \int d^3r e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{n} - \mathbf{q}\cdot\mathbf{n}')} \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \\ &= V_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{n} - \mathbf{n}')} \\ &= \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Liaisons faibles

À la différence de la fonction de Bloch, qui est délocalisée, la fonction de Wannier est localisée autour de chaque site du réseau. Comme exemple, considérons un système à une dimension dans lequel la fonction périodique u dépend faiblement de $\mathbf{p}$: $u(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \sim u(\mathbf{r})$ – il s'agit du cas de particules quasi-libres, dit des *liaisons faibles*. Le volume V_Γ devient ici la distance L entre deux sites du réseau et la fonction de Wannier est alors

$$\begin{aligned} w(x) &= \sqrt{L} \int_{-\pi/L}^{\pi/L} \frac{dp}{2\pi} e^{ipx} u(x) \\ &= \frac{\sin \pi x/L}{\pi x/L} \frac{u(x)}{\sqrt{L}} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Le facteur $1/x$ localise cette fonction autour de $x = 0$. Il s'agit ici d'un cas extrême, celui où les fonctions de Wannier sont les moins pertinentes.

Liaisons fortes

Dans la limite des liaisons fortes extrêmes – l'opposée du cas précédent – chaque électron de la bande est confiné à son ion (au site $\mathbf{n}$) et la fonction d'onde d'un état propre à une particule est une orbitale atomique $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$ centrée autour de cet ion. Les ions étant identiques, les différents états propres centrés sur des ions différents sont tous dégénérés et la bande d'énergie est infiniment étroite. Dans le but de respecter la forme des fonctions de Bloch, on peut prendre des combinaisons linéaires de ces états dégénérés :

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \quad (5.27)$$

Ceci est précisément l'expression des fonction de Bloch par rapport aux fonctions de Wannier (modulo un facteur $\sqrt{V_\Gamma}$). Dans cette limite, ces dernières coïncident donc avec les orbitales atomiques $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$.

Opérateurs de création et d'annihilation

On peut aussi définir des opérateurs de création et d'annihilation $c_{\mathbf{n}}^\dagger$ et $c_{\mathbf{n}}$ associés aux fonctions de Wannier. En fonction de ces derniers, l'opérateur d'annihilation $\psi(\mathbf{r})$ s'exprime comme suit :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} c_{\mathbf{n}} w(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \quad (5.28)$$

La substitution de la définition de w dans cette expression nous permet de relier $c_{\mathbf{n}}$ à l'opérateur d'annihilation $c(\mathbf{k})$ dans un état de Bloch :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{n}} \quad (5.29)$$

En identifiant le coefficient de $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ et en comparant avec le développement (5.16), on trouve une expression de $c(\mathbf{p})$ en fonction de $c_{\mathbf{n}}$:

$$c(\mathbf{p}) = \sqrt{V_\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \quad (5.30)$$

En substituant plutôt la relation (5.24) dans le développement (5.16), on trouve une expression de $c_{\mathbf{n}}$ en fonction de $c(\mathbf{p})$:

$$c_{\mathbf{n}} = \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}} c(\mathbf{p}) \quad (5.31)$$

En substituant la relation (5.30) dans l'expression (5.19) de l'hamiltonien à un corps, on trouve

$$H = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} c_{\mathbf{n}}^\dagger c_{\mathbf{n}'} \quad (5.32)$$

où on a défini l'intégrale de saut

$$t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} = V_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}')} E(\mathbf{p}) \quad (5.33)$$

satisfaisant $t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}^* = t_{\mathbf{n}', \mathbf{n}}$ (le cas de plusieurs bandes est une généralisation triviale). La spécification des intégrales de saut $t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}$ équivaut à celle de la relation de dispersion $E(\mathbf{p})$.

Par exemple, considérons une relation de dispersion quadratique :

$$E(\mathbf{p}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m} \quad (5.34)$$

L'intégrale de saut est alors donnée par

$$t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} = E_0 \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} + \frac{\hbar^2}{2m} V_\Gamma \int_{\text{Z.B.}} (d^3p) \mathbf{p}^2 e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}')} \quad (5.35)$$

En dimension 1, cette expression donne

$$t_{n,n'} = \begin{cases} E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{6mL^2} & (n = n') \\ (-1)^{n-n'} \frac{\hbar^2}{m(n-n')^2 L^2} & (n \neq n') \end{cases} \quad (5.36)$$

(ici n et n' sont des entiers qui numérotent les sites du réseau unidimensionnel : $\mathbf{n} = nL\hat{\mathbf{x}}$). Le coefficient $t_{n,n}$ multiplie l'opérateur N du nombre total de particules, une quantité conservée, et de ce fait n'est pas très intéressant.³ Pour $n \neq n'$, on remarque que le saut diminue avec le carré de la distance. On peut à l'inverse se demander quelles relations de dispersion $E(\mathbf{p})$ découlent de différentes intégrales de saut. Cette question est assez simple pour être étudiée en exercice.

En général, les fonctions de Bloch sont utiles quand les interactions sont négligeables ou quand le nombre d'intégrales de saut est trop grand, c'est-à-dire quand elles ne diminuent pas assez rapidement avec la distance. On préfère cependant les fonctions des Wannier lorsque l'interaction est de courte portée et que les sauts se limitent aux sites voisins les plus immédiats, ce qui correspond à des bandes d'énergies étroites.

5.2 Modèle d'électrons localisés

5.2.1 Modèle de Hubbard

Ajoutons maintenant à notre hamiltonien (5.19) un terme d'interaction, décrit dans la base de Wannier :

$$H_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \langle i, j | U | k, l \rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (5.37)$$

Dans cette expression les indices $i, \dots, k$ désignent des sites du réseau et constituent une abréviation pour $\mathbf{n}_i, \dots, \mathbf{n}_k$. L'élément de matrice de l'interaction est

$$\langle i, j | U | k, l \rangle = \frac{1}{4} \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 d^3 r_4 \langle i, j | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | U | \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 \rangle \langle \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | k, l \rangle \quad (5.38)$$

mais

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | U | \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 \rangle = U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) [\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)] \quad (5.39)$$

et la fonction d'onde $\langle i, j | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle$ est

$$\langle i, j | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = w^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{n}_i) w^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{n}_j) - w^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{n}_j) w^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{n}_i) \quad (5.40)$$

avec une expression similaire (sans la conjugaison complexe) pour $\langle \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | k, l \rangle$. L'élément de matrice de l'interaction est donc

$$\langle i, j | U | k, l \rangle = \int d^3 r d^3 r' \left\{ w^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i) w^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_j) w(\mathbf{r} - \mathbf{n}_k) w(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_l) - (i \leftrightarrow j) \right\} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.41)$$

Jusqu'ici nous avons négligé les degrés de liberté de spin, absents de l'interaction (5.37). Cet oubli a comme conséquence qu'une interaction de très courte portée, comme par exemple le cas

³ En physique statistique, on dirait que $t_{n,n}$ contribue au potentiel chimique.

limite $U(\mathbf{r}) = U_0\delta(\mathbf{r})$, n'a pas d'effet : H_2 s'annule. En d'autres termes, le principe de Pauli mène déjà à une répulsion effective des fermions à courte portée et toute autre interaction de ce type est superflue. Cependant, le spin est bel et bien présent; les opérateurs doivent être affublés d'un indice de spin : $c_i \rightarrow c_{i,\sigma_i}$ et l'interaction prend la forme suivante :

$$H_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l}} \langle i\sigma_i, j\sigma_j | U | k\sigma_k, l\sigma_l \rangle c_{i\sigma_i}^\dagger c_{j\sigma_j}^\dagger c_{l\sigma_l} c_{k\sigma_k} \quad (5.42)$$

En supposant que l'interaction est indépendante du spin, l'élément de matrice devient

$$\begin{aligned} \langle i\sigma_i, j\sigma_j | U | k\sigma_k, l\sigma_l \rangle &= \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i) w^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_j) \\ &\times \left\{ \delta_{\sigma_i \sigma_k} \delta_{\sigma_j \sigma_l} w(\mathbf{r} - \mathbf{n}_k) w(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_l) - (k \leftrightarrow l) \right\} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Dans la limite des liaisons fortes, les fonctions de Wannier sont très localisées et l'élément de matrice ci-haut n'est appréciable que si les quatres sites i, j, k, l coïncident. En posant

$$U_0 = \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |w(\mathbf{r})|^2 |w(\mathbf{r}')|^2 \quad (5.44)$$

on écrit donc dans ce cas

$$\begin{aligned} H_2 &= \frac{1}{4} U_0 \sum_{i,\sigma,\sigma'} \left(c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{i,\sigma} - c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma} c_{i,\sigma'} \right) \\ &= \frac{1}{2} U_0 \sum_{i,\sigma,\sigma'} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{i,\sigma} \\ &= U_0 \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \end{aligned} \quad (5.45)$$

En incluant l'énergie cinétique, on obtient le *modèle de Hubbard*:

$$\boxed{\begin{aligned} H &= \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \\ &= H_1 + H_0 \end{aligned}} \quad (5.46)$$

Dans ce modèle, les électrons sentent une énergie de répulsion U (ou d'attraction, selon le signe) au même site. Dans le cas de liaisons fortes, l'amplitude de saut t_{ij} est considérablement plus petite que la répulsion U . Nous pouvons alors considérer H_1 comme une perturbation ajoutée à H_0 . Les états propres de H_0 sont infiniment dégénérés, puisque les différents sites sont découplés dans cet hamiltonien. Ils sont spécifiés par les nombres d'occupation (0 ou 1) de chaque spin à chaque site. Tous les états sans occupation double (un électron par site ou moins) auront une énergie $E_0 = 0$. Il est donc important d'étudier les corrections apportées par diverses perturbations; c'est l'importance relative de ces perturbations qui déterminera le comportement du système.

Avantage de la base de Wannier

C'est ici qu'apparaît l'avantage d'utiliser la base de Wannier : si l'interaction est forte en comparaison de l'énergie cinétique ($U_0 \gg t_{ij}$) il est préférable d'utiliser la base de Wannier puisque dans celle-ci l'hamiltonien d'interaction est diagonal, alors que l'énergie cinétique est non-diagonale. Dans le cas contraire ($U_0 \ll t_{ij}$) il est préférable d'utiliser les fonctions de Bloch, qui diagonalisent l'énergie cinétique mais en fonction desquelles l'interaction est non diagonale. La base de Wannier est donc préférable dans le cas du couplage fort et celle de Bloch dans le cas du couplage faible. La base de Wannier trouve aussi son utilité dans les simulations numériques sur taille finie, car elle permet de simuler des fluctuations quantiques et thermiques *locales*.

Interprétation de t_{ij} comme intégrale de saut

On sait que H_1 provient de l'énergie cinétique des électrons. Pour rendre ce fait plus explicite dans ce contexte, il suffit de considérer un état initial $|0_i, \uparrow_j\rangle$ possédant un électron de spin en haut au site j et aucun électron au site i ; le taux de transition de l'électron du site j au site i est donné en première approximation par la règle d'or de Fermi et implique l'amplitude de transition

$$\langle \uparrow_i, 0_j | H_1 | 0_i, \uparrow_j \rangle = t_{ij} \quad (5.47)$$

ce qui confirme l'interprétation de t_{ij} comme étant l'amplitude pour un électron de sauter du site j au site i .

5.2.2 Échange : modèle de Heisenberg

Dans la limite des liaisons fortes, les fonctions de Wannier sont très localisées et le cas $i = j = k = l$ domine dans (5.42). Il en résulte le modèle de Hubbard (5.46). Si l'intégrale de saut est relativement petite ($t_{ij} \ll U$), il est pertinent de se demander si d'autres termes de la somme (5.42), tout en étant petits par rapport à U , ne peuvent pas être appréciables. Nous nous concentrerons sur le cas d'un électron par site (bande demi-remplie). Nous allons montrer comment les états excités d'énergie basse relativement à U peuvent être décrits par l'*hamiltonien de Heisenberg*:

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.48)$$

où J est une constante (négative dans le cas présent) et la notation $\langle ij \rangle$ signifie qu'on somme sur les paires de sites qui sont des voisins immédiats (chaque lien n'est compté qu'une seule fois).

La contribution la plus importante à (5.42) après le terme dominant est obtenue quand on considère deux sites voisins, c'est-à-dire les termes suivants :⁴

$$\begin{aligned} (a) \quad & i = j \quad k = l \\ (b) \quad & i = k \quad j = l \\ (c) \quad & i = l \quad j = k \end{aligned} \quad (5.49)$$

Dans le cas (a) on obtient la contribution suivante :

$$\begin{aligned} & 2 \frac{1}{4} \sum_{\langle ik \rangle} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i) w^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_i) \\ & \quad \times w(\mathbf{r} - \mathbf{n}_k) w(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_k) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{k\sigma} \end{aligned} \quad (5.50)$$

⁴ À demi remplissage, on montre que les termes du type $\langle ii | U | ij \rangle$ ont un effet équivalent à modifier l'énergie cinétique du modèle (H_1).

Cette contribution ne nous intéresse pas, car son action est triviale dans le sous-espace des états d'énergie $E_0 = 0$ de l'hamiltonien H_0 qui ne comportent pas plus d'un électron par site.

Les cas (b) et (c) mènent à la contribution

$$\frac{1}{4} \sum_{\langle ik \rangle} \sum_{\sigma, \sigma'} \left\{ G_{ik} n_{i,\sigma} n_{k,\sigma'} - J_{ik} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{k,\sigma'}^\dagger c_{k,\sigma} \right\} \quad (5.51)$$

où

$$\begin{aligned} G_{ik} &= \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |w(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i)|^2 |w(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_k)|^2 \\ J_{ik} &= \int d^3r d^3r' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_i) w^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_k) w(\mathbf{r} - \mathbf{n}_k) w(\mathbf{r}' - \mathbf{n}_i) \end{aligned} \quad (5.52)$$

Le cas (c) mène au même résultat que le cas (b). Dans le cas d'une bande demi-remplie, le terme en $n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'}$ n'est pas pertinent, puisqu'il est constant dans le sous-espace fondamental.

Concentrons-nous donc sur le terme dit d'*échange direct*, proportionnel à l'intégrale d'échange J_{ij} :

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma, \sigma'} J_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{j,\sigma'}^\dagger c_{j,\sigma} \quad (5.53)$$

Appelons V_α le sous-espace des états engendré par les états, notés $|\alpha\rangle$, correspondant à une occupation simple de chaque site. Dans le cas où il y a autant d'électrons que de sites ces états sont les états fondamentaux dégénérés de H_0 et ont une énergie non perturbée nulle. Dans le sous-espace V_α il est possible d'exprimer cet hamiltonien en fonction des opérateurs de spin, en procédant comme suit. Premièrement, pour un site donné, on a les représentations matricielles suivantes :

$$\begin{aligned} c_\uparrow^\dagger c_\uparrow &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 + \sigma_3) \\ c_\downarrow^\dagger c_\downarrow &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(1 - \sigma_3) \\ c_\uparrow^\dagger c_\downarrow &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + i\sigma_2) \\ c_\downarrow^\dagger c_\uparrow &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - i\sigma_2) \end{aligned} \quad (5.54)$$

Considérons maintenant une paire $\langle ij \rangle$ donnée. Les quatre états de spin à considérer sont $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$. On obtient

$$\begin{aligned} &\sum_{\sigma, \sigma'} c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma'} c_{j,\sigma'}^\dagger c_{j,\sigma} \\ &= \frac{1}{4} \left\{ (1 + \sigma_{3,i})(1 + \sigma_{3,j}) + (1 - \sigma_{3,i})(1 - \sigma_{3,j}) \right. \\ &\quad \left. + (\sigma_{1,i} + i\sigma_{2,i})(\sigma_{1,j} - i\sigma_{2,j}) + (\sigma_{1,i} - i\sigma_{2,i})(\sigma_{1,j} + i\sigma_{2,j}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} (1 + \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j) \end{aligned} \quad (5.55)$$

En fonction des opérateurs de spin $\mathbf{S}_i \equiv \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_i$, le terme d'échange direct devient égal à l'hamiltonien de Heisenberg ferromagnétique (5.48), où nous avons défini $J = -J_{ij}$ et supposé que l'intégrale

d'échange J_{ij} est la même pour toutes les paires de plus proches voisins, c'est-à-dire dans toutes les directions.⁵ Si on néglige complètement le terme cinétique ($t \rightarrow 0$) le terme d'échange devient le seul hamiltonien pertinent pour décrire les états excités de basse énergie par rapport à U . Il est qualifié de *ferromagnétique* parce que le signe négatif précédant la somme incite les spins à être parallèles dans l'état fondamental.

5.2.3 Super-échange

Dans la sous-section précédente nous avons montré comment l'effet de l'interaction entre les électrons dans des états de Wannier voisins, à demi-remplissage, peut être représenté par l'hamiltonien de Heisenberg dans le sous-espace de plus basse énergie de H_0 . Nous allons maintenant montrer que l'effet du terme cinétique H_1 de l'hamiltonien (5.46) est similaire. Remarquons d'abord que H_1 décrit un processus de premier ordre par lequel un électron peut sauter au site voisin, ce qui nous fait quitter le sous-espace V_α puisque l'état final comprend deux électrons sur le même site. Cependant, le même H_1 au deuxième ordre de la théorie des perturbations nous permet d'échanger les électrons de deux sites voisins, par une succession de deux sauts. Nous allons montrer que ce processus mène à une description des états de basse énergie à l'aide du modèle de Heisenberg *antiferromagnétique* où la constante J est maintenant *positive* et donnée par

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (5.56)$$

Pour démontrer cela, distinguons trois catégories d'états propres de l'hamiltonien non perturbé H_0 décrit en (5.46): premièrement, les états $|\alpha\rangle$ décrits plus haut. Deuxièmement, les états notés $|\beta\rangle$ correspondant à une seule occupation double parmi tous les sites et ayant une énergie U . Finalement, les états notés $|\gamma\rangle$ représentant tous les autres états, d'énergies $2U$ et plus. Soit V_β le sous-espace généré par les états de type $|\beta\rangle$; on définit de même V_γ . L'action de H_1 sur un état de type $|\alpha\rangle$ donne une superposition d'états de type $|\beta\rangle$: $H_1|\alpha\rangle \in V_\beta$. Lorsque la perturbation H_1 est mise en place, les états propres dans V_α évoluent vers de nouveaux états propres formant un nouveau sous-espace d'états de basse énergie qu'on notera V_0 . L'état perturbé $|\psi_\alpha\rangle$ provenant d'un état $|\alpha\rangle$ est donné par l'expression suivante au premier ordre en théorie des perturbations :

$$\begin{aligned} |\psi_\alpha\rangle &= |\alpha\rangle + \sum_{E_m > 0} \frac{\langle m|H_1|\alpha\rangle}{E_\alpha - E_m} |m\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} \sum_{\beta} \langle \beta|H_1|\alpha\rangle |\beta\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} \sum_m |m\rangle \langle m|H_1|\alpha\rangle \\ &= |\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (5.57)$$

Dans la deuxième équation nous avons utilisé le fait que seuls les états $|\beta\rangle$ ont un élément de matrice non nul avec $|\alpha\rangle$. Dans la troisième nous avons utilisé le même fait pour étendre la sommation à tous les états, obtenant ainsi une relation de complétude.

⁵ En réalité, l'anisotropie spatiale, c'est-à-dire l'existence de couplages J_x , J_y et J_z différents selon les directions, est très fréquente.

Nous pouvons maintenant écrire l'hamiltonien $H_0 + H_1$ dans la base des états perturbés de basses énergies formant V_0 en calculant les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\alpha'} | (H_0 + H_1) | \psi_{\alpha} \rangle &= \left(\langle \alpha' | - \frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1 \right) (H_0 + H_1) \left(|\alpha\rangle - \frac{1}{U} H_1 |\alpha\rangle \right) \\ &= -\frac{1}{U} \langle \alpha' | H_1^2 | \alpha \rangle + \mathcal{O}(1/U^2)\end{aligned}\quad (5.58)$$

Ceci signifie que, sur l'espace V_{α} , l'hamiltonien $-H_1^2/U$ est celui qui s'approche le plus du véritable hamiltonien $H_1 + H_0$ agissant sur V_0 . Autrement dit, au premier ordre en $1/U$, $H_0 + H_1$ est équivalent à $-H_1^2/U$ par transformation unitaire dans V_0 . D'après l'expression pour H_1 avec sauts aux premiers voisins

$$H_1 = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) \quad (5.59)$$

On écrit donc

$$H_1^2 = t^2 \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \sum_{\langle kl \rangle, \sigma'} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) (c_{k,\sigma'}^{\dagger} c_{l,\sigma'} + c_{l,\sigma'}^{\dagger} c_{k,\sigma'}) \quad (5.60)$$

Pour que $H_1^2 |\alpha\rangle$ ait une composante non nulle dans V_{α} , il faut que $\langle ij \rangle = \langle kl \rangle$. Par conséquent nous avons effectivement, sur V_{α} ,

$$\begin{aligned}H_1^2 &= t^2 \sum_{\langle ij \rangle, \sigma \sigma'} \left\{ c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{i,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma'} + c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} \right. \\ &\quad \left. + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} c_{i,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma'} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} \right\}\end{aligned}\quad (5.61)$$

Les premier et quatrième termes ont une action nulle dans V_{α} : ils annihilent deux particules au même site. Le deuxième terme est

$$c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{i,\sigma'} = -c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma'} c_{j,\sigma'}^{\dagger} c_{j,\sigma} + \delta_{\sigma\sigma'} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma'} \quad (5.62)$$

et le troisième est obtenu par la substitution ($i \leftrightarrow j$). Le premier terme ci-haut est égal à $-\frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j)$ alors que le second ne fait que contribuer au potentiel chimique. On peut donc finalement écrire l'hamiltonien effectif sur V_{α} :

$$H_{\text{eff.}} = \frac{4t^2}{U} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (5.63)$$

On obtient donc le modèle de Heisenberg antiferromagnétique, tel qu'annoncé. Une contribution provenant d'une correction du deuxième ordre comme celle-ci et apportant une contribution positive à J est un terme dit de *super-échange*.

En général, les termes d'échange et de super-échange sont en compétition, le plus fort décidant si l'hamiltonien de basse énergie sera ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Chapitre 6 : Transition de phase et modes collectifs quantiques

6.1 Transformation de Holstein-Primakov

6.2 Ondes de spin ferromagnétiques et antiferromagnétiques

6.3 Transformation de Bogoliubov

5.3 Ondes de spin

Écrivons le modèle de Heisenberg comme suit :

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} S_i^+ S_j^- + \frac{1}{2} S_i^- S_j^+ \right\} \quad (5.64)$$

où $S^\pm = S^x \pm iS^y$. Nous avons montré dans la section précédente comment ce modèle peut décrire les excitations de basse énergie dans un système d'électrons fortement corrélés dans lequel chaque site est occupé par un électron. Dans ce cas la représentation de spin $\frac{1}{2}$ est utilisée. Cependant ce modèle s'applique aussi à des systèmes ayant un spin plus grand à chaque site et sert de base à la théorie du magnétisme. Dans ce qui suit nous supposons que les opérateurs de spin appartiennent à une représentation générale de spin s . Notons que cet hamiltonien conserve le spin total

$$\mathbf{S}_{\text{tot.}} = \sum_i \mathbf{S}_i \quad (5.65)$$

ce qui est caractéristique d'un système sans interactions spin-orbite. L'hamiltonien conserve aussi l'impulsion, modulo bien sûr un vecteur du réseau réciproque.

Notons qu'une base de l'espace des états de ce modèle est obtenue en spécifiant la valeur de S_i^z à chaque site. Dans un système à une dimension ou *chaîne de spins*, cela revient à utiliser comme états de base les chaînes de projections

$$|\dots s_1^z, s_2^z, s_3^z, \dots\rangle \quad (5.66)$$

5.3.1 Cas ferromagnétique

Étudions d'abord le cas ferromagnétique ($J < 0$). L'état fondamental de H est alors obtenu quand tous les spins sont parallèles. Cet état est plusieurs fois dégénéré. En particulier, l'état de base $|s_i^z = s\rangle$ est un état fondamental d'énergie $E_0 = NJs^2$ et de projection $S_{\text{tot.}}^z = Ns$, où N est le nombre de sites. Comme $\mathbf{S}_{\text{tot.}}$ commute avec H et comme cet état appartient à la représentation de spin maximal ($S_{\text{tot.}} = Ns$), il y a $2Ns + 1$ états de même énergie E_0 . Tous ces états ont une impulsion nulle.

État à une onde de spin en une dimension

Ce qui nous intéresse ici sont les premiers états excités du système. Il est intuitivement clair que ces états ne différeront des états fondamentaux que par un ou quelques spins qui ne sont pas parallèles aux autres. D'autre part, comme l'impulsion est conservée, ces états excités devront avoir une impulsion bien définie : ce seront des combinaisons linéaires d'états ayant chacun une projection de spin réduite à un site donné. Plus explicitement, appelons $|i\rangle$ un état de la chaîne de spins dans lesquels tous les sites ont une projection $S_j^z = s$ sauf au site i où $S_i^z = s - 1$. L'action de H sur cet état est (nous avons soustrait E_0 de H):

$$\begin{aligned} H|i\rangle &= J \left\{ (2s(s-1) - 2s^2)|i\rangle + s|i+1\rangle + s|i-1\rangle \right\} \\ &= Js(|i-1\rangle - 2|i\rangle + |i+1\rangle) \end{aligned} \quad (5.67)$$

Cela nous incite à considérer des combinaisons linéaires du type suivant :

$$\begin{aligned} |k\rangle &= c \sum_r e^{-ikrc} |r\rangle \\ |r\rangle &= \int_{\text{Z.B.}} (dk) e^{ikrc} |k\rangle \end{aligned} \quad (5.68)$$

où a_0 est le pas de réseau, c'est-à-dire la taille de la maille élémentaire. On vérifie sans peine que

$$H|k\rangle = 2Js[\cos(ka_0) - 1]|k\rangle \quad (5.69)$$

Nous avons donc un ensemble d'états propres d'impulsion k et d'énergie

$$E(k) = 2|J|s[1 - \cos(ka_0)] \quad (5.70)$$

Aux faibles impulsions la relation de dispersion est quadratique : $E(k) \approx s|J|a_0^2k^2$. Ces états sont appelés *ondes de spin*.

Une onde de spin est un exemple de *mode collectif*, c'est-à-dire un état qui décrit non pas le mouvement d'un électron en particulier, mais le mouvement collectif de l'ensemble des électrons (ici, de leurs spins). L'onde de spin a les caractéristiques d'une particule, mais cette particule est radicalement différente de la particule sous-jacente sur laquelle elle est construite (l'électron). En fait, nous allons constater que cette particule est un boson, comme tous les modes collectifs.

Un fait important est qu'il n'y a pas de bande interdite (*gap*) entre l'état fondamental et le premier état excité. Il s'agit ici d'une manifestation particulière du *théorème de Goldstone*, qui stipule que si le fondamental d'un système n'est pas invariant par une symétrie continue (ici, la symétrie de rotation dans l'espace des spins), alors les états excités ont une relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ qui touche à l'état fondamental à une valeur précise de $\mathbf{k}$ (ici, $\mathbf{k} = 0$). Le mode collectif associé est appelé *mode de Goldstone*.

Transformation de Holstein-Primakov

Même si nous avons montré qu'une onde de spin est un état propre de l'hamiltonien, cela ne veut pas nécessairement dire que deux ondes de spin ensemble forment un état propre. Pour mieux étudier ces états et pour préciser ce qu'on entend par 'deux ondes de spins', il est nécessaire de procéder à la *transformation de Holstein-Primakov*. On exprime les composantes du moment cinétique à l'aide d'un oscillateur harmonique a_i comme suit :

$$\begin{aligned} S_i^z &= s - a_i^\dagger a_i \\ S_i^+ &= \sqrt{2s - a_i^\dagger a_i} a_i \\ S_i^- &= a_i^\dagger \sqrt{2s - a_i^\dagger a_i} \end{aligned} \quad (5.71)$$

L'oscillateur a_i défini à chaque site obéit à la relation de commutation usuelle $[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}$. Pour démontrer la légitimité de cette transformation, il faut démontrer que les relations de commutation du moment cinétique sont reproduites, ce qui se fait aisément. On voit que l'état fondamental $|0\rangle$ des oscillateurs, tel que $a_i|0\rangle = 0$, coïncide avec l'état fondamental $S_i^z = s$ du système. L'état $|i\rangle$ décrit plus haut coïncide avec l'état $a_i^\dagger|0\rangle$. Ce qu'il y a de particulier dans cette transformation c'est que les états tels que $n_i > 2s$ pour un ou plusieurs sites (ici $n_i = a_i^\dagger a_i$) sont découplés des autres. L'espace de Hilbert effectif n'est donc pas équivalent à l'espace de Hilbert d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques.

L'expression de l'hamiltonien H en fonction des oscillateurs est compliquée en raison des racines carrées. Si on développe ces racines carrées en série, on obtient une décomposition $H = H_0 + H_1$ où H_0 est purement quadratique dans les a_i alors que H_1 contient des termes de degré supérieur à 2 représentant des interactions entre les oscillateurs. Ce développement est d'autant plus sûr que

le spin s est grand. Le fait de ne retenir que H_0 constitue donc une approximation dite de *spin grand*. L'hamiltonien 'libre' H_0 est, modulo une constante,

$$H_0 = s|J|Z \sum_i a_i^\dagger a_i - s|J| \sum_{\langle ij \rangle} (a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i) \quad (5.72)$$

où Z est le nombre de coordination (le nombre de premiers voisins). Cet hamiltonien peut être diagonalisé par transformation de Fourier sur réseau. On définit

$$\begin{aligned} a(\mathbf{k}) &= \sqrt{V_\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} \\ a_{\mathbf{n}} &= \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} a(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.73)$$

Nous avons modifié un peu notre notation pour la rendre plus explicite vis-à-vis du réseau : les indices de site sont maintenant des vecteurs du réseau Γ . Nous avons la relation de commutation

$$[a(\mathbf{q}), a^\dagger(\mathbf{p})] = (2\pi)^d \delta_{\Gamma^*}(\mathbf{q} - \mathbf{p}) \quad (5.74)$$

On montre sans peine que

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}} &= \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) a^\dagger(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}) \\ \sum_{\langle \mathbf{nm} \rangle} a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{m}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{e}} \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) e^{i\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}} a^\dagger(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.75)$$

où les Z vecteurs $\mathbf{e}$ relient un site à ses premiers voisins. Pour un réseau cubique avec vecteurs de base $\mathbf{e}_i$, $Z = 6$ et les six vecteurs en question sont $\pm \mathbf{e}_i$. Si on définit

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{e}} e^{i\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}} = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{e}} \cos(\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) \quad (5.76)$$

alors l'hamiltonien libre devient

$$H_0 = s|J|Z \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) [1 - \gamma(\mathbf{k})] a^\dagger(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}) \quad (5.77)$$

Les ondes de spin ont donc la relation de dispersion suivante :

$$E(\mathbf{k}) = s|J|Z[1 - \gamma(\mathbf{k})] \quad (5.78)$$

ce qui est une généralisation du résultat obtenu précédemment pour la chaîne. Par exemple, sur un réseau cubique avec pas de réseau a_0 , on trouve

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{1}{3} (\cos(k_x a_0) + \cos(k_y a_0) + \cos(k_z a_0)) \quad (3D) \quad (5.79)$$

En une dimension, on trouve plutôt

$$\gamma(\mathbf{k}) = \cos(k a_0) \quad (1D) \quad (5.80)$$

Les relations de dispersion correspondantes sont

$$E(\mathbf{k}) = \begin{cases} 4s|J| \left(\sin^2 \frac{k_x a_0}{2} + \sin^2 \frac{k_y a_0}{2} + \sin^2 \frac{k_z a_0}{2} \right) & (3D) \\ 4s|J| \sin^2 \frac{k a_0}{2} & (1D) \end{cases} \quad (5.81)$$

On remarque que la relation de dispersion est quadratique aux faibles impulsions. Par exemple, sur un réseau cubique,

$$E(\mathbf{k}) \approx s|J|a_0^2 \mathbf{k}^2 \quad (3D) \quad (5.82)$$

Le formalisme d'Holstein-Primakov nous permet donc de définir des états à plusieurs ondes de spin. Cependant, même si ceux-ci sont des états propres de H_0 , ils ne sont pas des états propres de H : seuls les états à une onde de spin le sont. Les interactions contenues dans H_1 ont un effet attracteur sur les ondes de spins et il peut se former des *états liés* ressemblant à une superposition de deux ondes de spins et dont l'énergie est inférieure à la somme des énergies des ondes de spins. Ces états sont présents pour s petit (interactions fortes) mais disparaissent quand s est suffisamment grand.

5.3.2 Cas antiferromagnétique

Dans le cas antiferromagnétique ($J > 0$) la situation est plus compliquée. En fait, l'état fondamental de l'hamiltonien de Heisenberg nous est inconnu, sauf dans le cas de la chaîne de spin $\frac{1}{2}$ [H. Bethe, 1931]. En effet, considérons la modification suivante à l'hamiltonien ($J > 0$):

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \gamma (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right\} \quad (5.83)$$

Nous avons ajouté un paramètre d'anisotropie γ dans l'espace des spins. Dans la limite $\gamma \rightarrow 0$ on trouve l'hamiltonien d'Ising, dont l'état fondamental antiferromagnétique est l'*état de Néel*, dans lequel les spins alternent d'un site à l'autre : pour une chaîne, on aurait $S_i^z = (-s)^i$. Cependant, cet état cesse d'être un état propre de H quand $\gamma \neq 0$, car les termes $S_i^+ S_j^-$ et $S_i^- S_j^+$ modifient l'état de Néel.

Même si une solution exacte a été trouvée pour l'état fondamental et les premiers états excités de la chaîne de Heisenberg à spin $\frac{1}{2}$, nous ne l'étudierons pas, en raison bien sûr de sa complexité mais aussi parce que nous voulons donner un traitement qui, quoiqu'approximatif, s'applique à toutes les valeurs du spin et aux dimensions supérieures. Même si l'état de Néel n'est pas l'état fondamental exact de H , on estime qu'il s'en approche suffisamment pour servir de point de départ à une approximation de Holstein-Primakov. L'état de Néel se trouve à partager le réseau Γ en deux sous-réseaux : $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$. Les deux sous-réseaux sont identiques mais intercalés⁶. Sur chacun des sous-réseaux les spins sont parallèles dans l'état de Néel. L'hamiltonien de Heisenberg peut s'écrire

$$H = J \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma_1} \mathbf{S}_{\mathbf{n}} \cdot \sum_{\mathbf{e}} \mathbf{S}_{\mathbf{n}+\mathbf{e}} \quad (5.84)$$

où les spins du facteur de droite appartiennent tous à Γ_2 .

⁶ Une telle décomposition n'a pas de sens pour un réseau triangulaire ou hexagonal. Nous nous limiterons pour simplifier les choses aux réseaux linéaire (1D), carré (2D) ou cubique (3D): ce sont les réseaux dits *bipartites*.

On introduit maintenant deux ensembles d'oscillateurs : $a_{\mathbf{n}}$ et $b_{\mathbf{n}}$. Les $a_{\mathbf{n}}$ sont définis comme dans le cas ferromagnétique, en fonction des spins du réseau Γ_1 . Par contre, les $b_{\mathbf{n}}$ sont définis ainsi

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{m}}^z &= -s + b_{\mathbf{m}}^\dagger b_{\mathbf{m}} \\ S_{\mathbf{m}}^+ &= b_{\mathbf{m}}^\dagger \sqrt{2s - b_{\mathbf{m}}^\dagger b_{\mathbf{m}}} \\ S_{\mathbf{m}}^- &= \sqrt{2s - b_{\mathbf{m}}^\dagger b_{\mathbf{m}}} b_{\mathbf{m}} \end{aligned} \quad (5.85)$$

Encore une fois les relations de commutation du moment cinétique sont reproduites par la commutation $[b_{\mathbf{n}}, b_{\mathbf{m}}^\dagger] = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$, sauf que cette fois c'est l'état de spin $-s$ qui sert de vide. L'état de Néel est donc caractérisé par la condition $a_{\mathbf{n}}|0\rangle = b_{\mathbf{n}}|0\rangle = 0$.

L'hamiltonien exprimé en fonction des oscillateurs comporte encore des termes quadratiques formant une partie libre H_0 , plus une partie d'interaction H_1 contenant des termes de degrés supérieurs. À une constante près, on a

$$H_0 = sJZ \left\{ \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma_1} a_{\mathbf{n}}^\dagger a_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma_2} b_{\mathbf{n}}^\dagger b_{\mathbf{n}} \right\} + sJ \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma_1} \sum_{\mathbf{e}} \left(a_{\mathbf{n}}^\dagger b_{\mathbf{n}+\mathbf{e}}^\dagger + a_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}+\mathbf{e}} \right) \quad (5.86)$$

Encore une fois nous allons définir une transformée de Fourier :

$$\begin{aligned} b(\mathbf{k}) &= \sqrt{V_\Gamma} \sum_{\mathbf{n} \in \Gamma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} b_{\mathbf{n}} \\ b_{\mathbf{n}} &= \sqrt{V_\Gamma} \int_{\text{Z.B.}} (d^3 k) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} b(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.87)$$

Notons la différence de signe dans la phase par rapport à la définition de $a(\mathbf{k})$. La zone de Brillouin est ici celle du réseau réciproque de Γ_1 (ou Γ_2) et non pas de Γ ; elle est donc deux fois plus petite. Par contre à chaque valeur de $\mathbf{k}$ on associe deux oscillateurs. Le nombre de degrés de liberté est donc le même qu'auparavant. En fonction de ces opérateurs l'hamiltonien libre devient

$$H_0 = sJZ \int_{\text{Z.B.}} (d^3 k) \left\{ a^\dagger(\mathbf{k}) a(\mathbf{k}) + b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \gamma(\mathbf{k}) [a^\dagger(\mathbf{k}) b^\dagger(\mathbf{k}) + a(\mathbf{k}) b(\mathbf{k})] \right\} \quad (5.88)$$

Force nous est de constater que la diagonalisation n'est pas terminée, puisque l'état fondamental de cet hamiltonien n'est manifestement pas le vide $|0\rangle$ des oscillateurs. Ceci est rassurant, puisque nous savons que l'état de Néel n'est pas l'état fondamental de H .

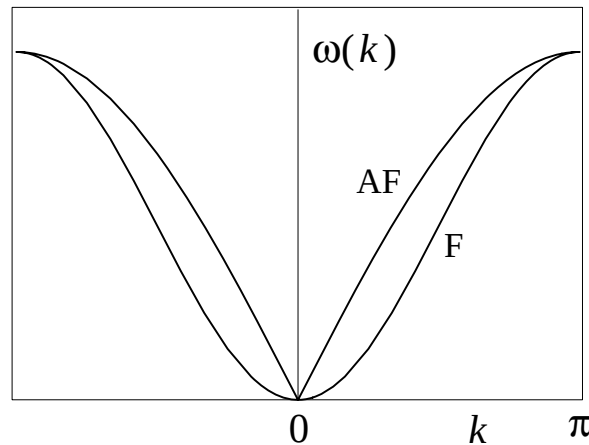


Figure 5.1. Relations de dispersion des ondes de spin en dimension 1, dans les cas ferromagnétique (F) et antiferromagnétique (AF).

Nous souhaitons ramener cet hamiltonien à une forme qui ne contient que des opérateurs de nombre ($a^\dagger a$, etc.) pour pouvoir identifier les quanta des ondes de spin. Ceci ne peut se faire avec les oscillateurs $a(\mathbf{k})$ et $b(\mathbf{k})$, mais est possible à l'aide de nouveaux oscillateurs obtenus par une *transformation de Bogolioubov*:

$$\begin{pmatrix} \alpha(\mathbf{k}) \\ \beta^\dagger(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = M(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} a(\mathbf{k}) \\ b^\dagger(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (5.89)$$

où $M(\mathbf{k})$ est une matrice 2 par 2 dépendant de $\mathbf{k}$. Pour simplifier la notation, considérons une transformation

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (5.90)$$

où les c_i obéissent aux relations de commutation

$$[c_i, c_j] = 0 \quad [c_i, c_j^\dagger] = (\sigma_3)_{ij} \quad (5.91)$$

Ceci s'applique effectivement au cas qui nous occupe. Si on désire que les d_i satisfassent aux mêmes relations, c'est-à-dire qu'ils soient des oscillateurs, la matrice M doit respecter la contrainte $M\sigma_3 M^\dagger = \sigma_3$. En effet,

$$[d_i, d_j^\dagger] = M_{ik} M_{jl}^* [c_k, c_l^\dagger] = M_{ik} M_{jl}^* (\sigma_3)_{kl} = (M\sigma_3 M^\dagger)_{ij} \quad (5.92)$$

Une solution à cette contrainte est

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} \cosh \theta & \sinh \theta \\ \sinh \theta & \cosh \theta \end{pmatrix} \quad (5.93)$$

(cette solution n'est pas unique, car d_1 et d_2 peuvent être multipliés par un facteur de phase). On cherche donc un 'angle' $\theta_{\mathbf{k}}$ tel que H soit simple en fonction des $\alpha(\mathbf{k})$ et des $\beta(\mathbf{k})$. En définissant les doublets $c(\mathbf{k}) = (a(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}))$ et $d(\mathbf{k}) = (\alpha(\mathbf{k}), \beta^\dagger(\mathbf{k}))$ on peut écrire l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H &= sJZ \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) c^\dagger(\mathbf{k}) L(\mathbf{k}) c(\mathbf{k}) \\ &= sJZ \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) d^\dagger(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) d(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.94)$$

où les matrices L et D sont définies par

$$L(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 1 & \gamma(\mathbf{k}) \\ \gamma(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \quad L(\mathbf{k}) = M^\dagger(\theta_{\mathbf{k}}) D(\mathbf{k}) M(\theta_{\mathbf{k}}) \quad (5.95)$$

(ici $M^\dagger = M$). Il nous reste à trouver $\theta(\mathbf{k})$ de sorte que $D(\mathbf{k})$ soit diagonal. Notons tout d'abord que les matrices $M(\theta)$ possèdent une règle de multiplication simple, en vertu des formules d'addition des fonctions hyperboliques :

$$M(\theta_1) M(\theta_2) = M(\theta_1 + \theta_2) \quad (5.96)$$

D'autre part, la matrice $L(\mathbf{k})$ peut s'écrire ainsi :

$$L(\mathbf{k}) = \sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})} M(\eta_{\mathbf{k}}) \quad (5.97)$$

où

$$\sinh \eta_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma(\mathbf{k})}{\sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})}} \quad , \quad \cosh \eta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})}} \quad , \quad \tanh \eta_{\mathbf{k}} = \gamma(\mathbf{k}) \quad (5.98)$$

En isolant $D(\mathbf{k})$, on trouve donc

$$D(\mathbf{k}) = M^{-1}(\theta_{\mathbf{k}})L(\mathbf{k})M^{-1}(\theta_{\mathbf{k}}) = \sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})}M(-2\theta_{\mathbf{k}} + \eta_{\mathbf{k}}) \quad (5.99)$$

Cette matrice est diagonale si l'argument de M est nul, c'est-à-dire si $\eta_{\mathbf{k}} = 2\theta_{\mathbf{k}}$. On trouve donc la condition

$$\theta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \tanh^{-1} \gamma(\mathbf{k}) \quad (5.100)$$

(notons que $-1 \geq \gamma(\mathbf{k}) \leq 1$ d'après sa définition, de sorte qu'une solution $\theta_{\mathbf{k}}$ existe toujours). L'hamiltonien libre prend la forme suivante :

$$H_0 = sJZ \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})} \left\{ \alpha^\dagger(\mathbf{k})\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k})\beta^\dagger(\mathbf{k}) \right\} + \text{const.} \quad (5.101)$$

En commutant les opérateurs du deuxième terme, on trouve

$$H_0 = sJZ \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})} \left\{ \alpha^\dagger(\mathbf{k})\alpha(\mathbf{k}) + \beta^\dagger(\mathbf{k})\beta(\mathbf{k}) \right\} + \text{const.} \quad (5.102)$$

ce qui est bien la forme attendue de l'hamiltonien d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques découplés. L'état fondamental $|\Omega\rangle$ est défini par les relations

$$\alpha(\mathbf{k})|\Omega\rangle = 0 \quad \beta(\mathbf{k})|\Omega\rangle = 0 \quad (5.103)$$

Les opérateurs $\alpha^\dagger(\mathbf{k})$ et $\beta^\dagger(\mathbf{k})$ créent des excitations à partir du 'nouveau vide' $|\Omega\rangle$. Ces excitations ont la relation de dispersion suivante :

$$E(\mathbf{k}) = sJZ\sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})} \quad (5.104)$$

En particulier, en une dimension, on trouve

$$E(k) = 2sJ \sin(ka_0) \quad (5.105)$$

Aux petits vecteurs d'onde⁷ cette relation de dispersion est linéaire, à la différence du cas ferromagnétique. En particulier, en trois dimensions sur un réseau cubique avec pas de réseau a_0 , on trouve

$$\sqrt{1 - \gamma^2(\mathbf{k})} \approx \frac{1}{\sqrt{3}} a_0 |\mathbf{k}| \quad (3D) \quad (5.106)$$

En une dimension, cette expression est remplacée par

$$\sqrt{1 - \gamma^2(k)} \approx a_0 |k| \quad (1D) \quad (5.107)$$

Les ondes de spin antiferromagnétiques viennent donc en deux polarisations (α et β) ayant des énergies identiques. On calcule sans peine que le spin total $S_{\text{tot.}}^z$ est donné par

$$S_{\text{tot.}}^z = \int_{\text{Z.B.}} (d^3k) \left\{ \beta^\dagger(\mathbf{k})\beta(\mathbf{k}) - \alpha^\dagger(\mathbf{k})\alpha(\mathbf{k}) \right\} \quad (5.108)$$

Les ondes de spin de polarisation β (α) ont donc une valeur positive (négative) de S^z alors que $S^z = 0$ dans le vide $|\Omega\rangle$. On constate que les ondes de spin ont un spin égal à un, quelle que soit la valeur de s .

⁷ Notons ici que le vecteur d'onde $\mathbf{k} = 0$ appartient au réseau réciproque du sous-réseau Γ_1 . La zone de Brillouin associée à Γ (le réseau complet) est deux fois plus grande que celle associée à Γ_1 . En fait, le vecteur $\mathbf{k} = 0$, reporté dans la zone de Brillouin de Γ , correspond à un vecteur d'onde $\mathbf{k}_{AF} = (\pi, \pi, \pi)/a_0$ (sur un réseau cubique), appelé *vecteur d'onde antiferromagnétique*.

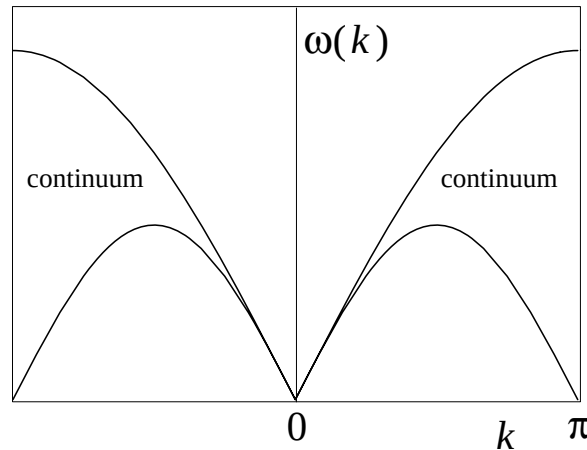


Figure 5.2. Relations de dispersion des états excités de la chaîne de spin $\frac{1}{2}$.

Solution exacte en $d = 1$

La théorie des ondes de spins expliquée ci-haut ne fonctionne pas en dimension 1 et le désaccord est flagrant avec les petites valeurs du spin ($s = \frac{1}{2}, 1$). L'état fondamental de la chaîne de spin $\frac{1}{2}$ a été obtenu par H. Bethe en 1931, à l'aide d'une technique qui est depuis connue sous le nom d'*ansatz de Bethe*. Cet état fondamental ne présente pas d'ordre à longue portée et donc le point de départ de la méthode de Holstein-Primakoff est complètement injustifié dans ce cas. Les états excités ont été obtenus plus tard et c'est assez récemment qu'une vision plus claire du spectre a émergé [Fadeev et Takhtajan, 1981]. Ces états excités, dans une chaîne qui comprend un nombre pair de sites, sont formés d'un nombre pair de *spinons*. Ces spinons ont la relation de dispersion suivante :

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{2} \pi \sin k \quad 0 \leq k \leq \pi \quad \text{et} \quad J = 1 \quad (5.109)$$

Chacun de ces spinons porte un spin $\frac{1}{2}$, mais comme les états physique comportent un nombre pair de spinons, leur spin est entier. Ils forment de plus un continuum d'états, pour une valeur donnée de k (cf. figure).

Gap de Haldane

Pour sa part, la chaîne de spin $s = 1$ ne s'est pas prêtée jusqu'ici à une solution exacte. On sait cependant, grâce à divers moyens (correspondance avec la théorie des champs et méthodes numériques) que l'état fondamental est désordonné et qu'il existe une bande interdite (ou *gap*) entre le fondamental et le premier état excité. D'après les plus récentes simulations numériques, ce gap est égal à $\Delta = 0,41049(2)J$. C'est Haldane qui a conjecturé (1983) que les chaînes antiferromagnétiques de spin entier ont un tel gap, alors que les chaînes de spin demi-entier n'en ont pas.

Problèmes

~~Problème 5.1 Fonctions de Bloch dans un réseau de fonctions delta~~

~~Considérons un potentiel périodique sur un réseau unidimensionnel :~~

~~$$V(x) = U \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x - na)$$~~

Chapitre 7 : États cohérents macroscopiques

7.1 Condensation de Bose Einstein

7.2 Pièges magnétiques et optiques

7.3 Équation de Gros-Pitaevskii

Remarques :

- Un opérateur de la forme $a^\dagger a$, où a est un opérateur quelconque, n'a que des valeurs propres positives ou nulles. En effet, il suffit de montrer que la valeur moyenne de $a^\dagger a$ dans n'importe quel état $|\psi\rangle$ est non négative :

$$\langle \psi | a^\dagger a | \psi \rangle = \langle a \psi | a \psi \rangle \quad (1.66)$$

Cette dernière quantité étant la norme d'un vecteur d'état, est positive, ou nulle si $a|\psi\rangle = 0$.

- Comme $[H, a] = -\hbar\omega a$, l'évolution temporelle de a est donnée par

$$\dot{a} = \frac{i}{\hbar} [H, a] = -i\omega a \implies a(t) = a(0)e^{-i\omega t} \quad (1.67)$$

Ce qui coïncide avec la version classique du problème.

- La fonction d'onde de l'état $|n\rangle$ se trouve aisément en appliquant l'opérateur différentiel

$$a^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(-\frac{1}{m\omega} \hbar \frac{d}{dx} + x \right) \quad (1.68)$$

sur la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$. Cette dernière satisfait à l'équation

$$\left(-\frac{1}{m\omega} \hbar \frac{d}{dx} + x \right) \psi_0(x) = 0 \quad (1.69)$$

Ce qui implique

$$\psi_0(x) \propto \exp -\frac{1}{2} m\omega x^2 / \hbar \quad (1.70)$$

1.4.2 États cohérents

Les états propres $|n\rangle$ de l'hamiltonien ne sont pas très utiles pour faire le lien avec la théorie classique de l'oscillateur harmonique. À cette fin on introduit une famille d'états appelés *états cohérents*, caractérisée par un paramètre complexe z :

$$|z\rangle \equiv e^{-|z|^2/2} e^{za^\dagger} |0\rangle \quad (1.71)$$

La constante $e^{-|z|^2/2}$ assure la normalisation $\langle z|z\rangle = 1$, comme nous le vérifierons plus bas. L'état $|z\rangle$ est une superposition de tous les états propres $|n\rangle$, comme on peut le constater en développant l'exponentielle en série et en substituant la définition de $|n\rangle$:

$$|z\rangle = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (1.72)$$

L'essentiel des propriétés des états cohérents peut être démontré à l'aide de la relation suivante :

$$[a, e^{za^\dagger}] = ze^{za^\dagger} \quad (1.73)$$

Pour démontrer cette relation, on doit d'abord montrer que $[a, (a^\dagger)^n] = n(a^\dagger)^{n-1}$, ce qui se fait aisément par récurrence, c'est-à-dire en supposant que la relation est vraie pour $n - 1$:

$$\begin{aligned}
 [a, (a^\dagger)^n] &= aa^\dagger(a^\dagger)^{n-1} - a^\dagger(a^\dagger)^{n-1}a \\
 &= a^\dagger[a, (a^\dagger)^{n-1}] + (a^\dagger)^{n-1} \\
 &= a^\dagger(n-1)(a^\dagger)^{n-2} + (a^\dagger)^{n-1} \\
 &= n(a^\dagger)^{n-1}
 \end{aligned} \tag{1.74}$$

Il faut aussi constater que le résultat est vrai pour $n = 1$, ce qui est ici évident. Ensuite, on procède à un développement de Taylor :

$$\begin{aligned}
 [a, e^{za^\dagger}] &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} [a, (a^\dagger)^n] \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{(n-1)!} (a^\dagger)^{n-1} \\
 &= z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} (a^\dagger)^n \\
 &= ze^{za^\dagger}
 \end{aligned} \tag{1.75}$$

Dans la dernière équation nous avons fait la substitution $n \rightarrow n + 1$. La relation (1.73) est donc démontrée.

Cette relation nous permet d'affirmer que $|z\rangle$ est un état propre de a avec valeur propre z :

$$\begin{aligned}
 a|z\rangle &= e^{-|z|^2/2} a e^{za^\dagger} |0\rangle \\
 &= e^{-|z|^2/2} [a, e^{za^\dagger}] |0\rangle \quad (a|0\rangle = 0) \\
 &= ze^{-|z|^2/2} e^{za^\dagger} |0\rangle \\
 &= z|z\rangle
 \end{aligned} \tag{1.76}$$

Il s'ensuit que $a^m|z\rangle = z^m|z\rangle$ ou, plus généralement, $f(a)|z\rangle = f(z)|z\rangle$, où f est une fonction analytique quelconque. Ceci nous permet de confirmer la normalisation de $|z\rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle z|z\rangle &= e^{-|z|^2/2} \langle 0|e^{z^*a}|z\rangle \\
 &= e^{|z|^2/2} \langle 0|z\rangle \\
 &= \langle 0|e^{za^\dagger}|0\rangle \\
 &= \langle 0| \left(|0\rangle + z|1\rangle + \frac{z^2}{\sqrt{2}}|2\rangle + \dots \right) \\
 &= 1
 \end{aligned} \tag{1.77}$$

Nous pouvons aussi facilement démontrer que

$$\begin{aligned}
 \langle w|z\rangle &= \exp - (|z|^2 + |w|^2 - 2w^*z) / 2 \\
 &= \exp - \frac{1}{2}|z - w|^2 \exp \frac{1}{2}(w^*z - wz^*)
 \end{aligned} \tag{1.78}$$

où $(w^*z - wz^*)$ est purement imaginaire. Le recouvrement des états cohérents diminue donc rapidement avec la distance $|z - w|$.

On peut aussi définir l'opérateur unitaire suivant :

$$D(z) \equiv \exp(-z^*a + za^\dagger) \quad (1.79)$$

En utilisant la relation de Campbell-Baker-Hausdorff

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-[A,B]/2} \quad (1.80)$$

où par hypothèse $[A, B]$ commute avec A et B , on démontre que

$$D(z) = e^{-z^*a} e^{za^\dagger} e^{|z|^2/2} \quad (1.81)$$

Ceci nous permet d'écrire la définition d'un état cohérent normalisé comme $|z\rangle = D(z)|0\rangle$.

On démontre aussi la relation de complétude suivante :

$$\frac{1}{\pi} \int dz dz^* |z\rangle \langle z| = 1 \quad (1.82)$$

où $\int dz dz^*$ signifie simplement une intégrale sur tout le plan complexe. Pour démontrer cette relation, on en prend simplement l'élément de matrice entre les états propres $|n\rangle$ et $|m\rangle$: Remarquons d'abord que

$$\langle n|z\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-|z|^2/2} \langle 0|a^n e^{za^\dagger}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-|z|^2/2} z^n \quad (1.83)$$

Après quoi on calcule que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int dz dz^* \langle n|z\rangle \langle z|m\rangle &= \frac{1}{\pi \sqrt{n!m!}} \int dz dz^* e^{-|z|^2} z^n z^{*m} \\ &= \frac{1}{\pi \sqrt{n!m!}} \int r dr d\varphi e^{-r^2} r^{n+m} e^{i(n-m)\varphi} \\ &= \delta_{nm} \frac{1}{n!} \int dr^2 r^{2n} e^{-r^2} \\ &= \delta_{mn} \end{aligned} \quad (1.84)$$

Ce qui est évidemment le résultat cherché.

Étudions maintenant les valeurs moyennes et les fluctuations de X et de P dans l'état cohérent $|z\rangle$. Rappelons que

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger) \quad P = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a - a^\dagger)/i \quad (1.85)$$

Comme $\langle z|a|z\rangle = z$, $\langle z|a^\dagger|z\rangle = z^*$, $\langle z|a^\dagger a|z\rangle = |z|^2$ et $\langle z|aa^\dagger|z\rangle = |z|^2 + 1$, on en déduit que

$$\begin{aligned} \langle z|X|z\rangle &= \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} z & \langle z|X^2|z\rangle &= \frac{2\hbar}{m\omega} ((\operatorname{Re} z)^2 + \frac{1}{4}) \\ \langle z|P|z\rangle &= \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} z & \langle z|P^2|z\rangle &= 2\hbar m\omega ((\operatorname{Im} z)^2 + \frac{1}{4}) \end{aligned} \quad (1.86)$$

Ces relations nous permettent de calculer les fluctuations :

$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &\equiv \langle z|X^2|z\rangle - (\langle z|X|z\rangle)^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \\ (\Delta P)^2 &= \frac{\hbar m\omega}{2} \end{aligned} \quad (1.87)$$

On note que la relation d'incertitude est tout juste satisfaite :

$$(\Delta X)(\Delta P) = \frac{1}{2}\hbar \quad (\text{dans } |z\rangle) \quad (1.88)$$

Pour fins de comparaison, notons que dans l'état propre $|n\rangle$ la relation d'incertitude devient

$$(\Delta X)(\Delta P) = (2n+1)\frac{1}{2}\hbar \quad (\text{dans } |n\rangle) \quad (1.89)$$

Donc les états cohérents minimisent l'incertitude quantique. Dans ce sens, ce sont les états qui se rapprochent le plus des trajectoires classiques et on les nomme aussi *états quasi-classiques*.

Pour s'en convaincre un peu plus, calculons leur évolution temporelle du point de vue de Schrödinger : étant donné que

$$|n(t)\rangle = |n\rangle \exp -i(n + \frac{1}{2})\omega t \quad (1.90)$$

on déduit de (1.72) que

$$\begin{aligned} |z(t)\rangle &= e^{-|z|^2/2} e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} e^{-in\omega t} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} |e^{-i\omega t} z(0)\rangle \end{aligned} \quad (1.91)$$

Le paramètre z effectue donc un mouvement circulaire dans le plan complexe, avec une fréquence ω et une amplitude $|z|$ constante. Comme $\langle X \rangle \propto \text{Re } z$ et $\langle P \rangle \propto \text{Im } z$, on voit que ces oscillations correspondent bel et bien aux oscillations classiques, sauf que les valeurs de X et P ne sont pas précisément déterminées.

Le fait que le module $|z|$ ne change pas avec le temps provient de ce que $|z|^2$ est égal à la valeur moyenne de $N = a^\dagger a$:

$$\langle z|N|z\rangle = \langle z|a^\dagger a|z\rangle = |z|^2 \quad (1.92)$$

Puisque N commute avec l'hamiltonien, il s'ensuit que $\langle N \rangle$ est constant. On associe donc $\langle N \rangle$ à l'amplitude de l'oscillation de z . La limite classique est obtenue quand la valeur moyenne $|\langle X \rangle|$ est grande (la plupart du temps) en comparaison de l'incertitude ΔX . Dans cette limite la valeur moyenne de N est donc $\gg 1$.

7. CONDENSATION DE BOSE-EINSTEIN ET ÉTATS COHÉRENTS

7.1 États cohérents

Voir les notes de David Sénéchal ci-dessus

Le fondamental de l'antiferroaimant vu au chapitre précédent peut s'écrire comme un état cohérent lorsqu'on l'exprime dans la base du vide des bosons de Holstein-Primakov, c'est-à-dire, $a_k |0\rangle = b_k |0\rangle = 0$.

Nous allons travailler avec un nombre discret de vecteurs d'ondes. Le fondamental de l'état antiferromagnétique $|\Omega\rangle$ est annihilé par les opérateurs α_k et β_k définis par

$$\alpha_k = u_k a_k - v_k b_k^\dagger \quad (7.1)$$

$$\beta_k = -v_k a_k^\dagger + u_k b_k \quad (7.2)$$

c'est-à-dire, $\alpha_k |\Omega\rangle = \beta_k |\Omega\rangle = 0$. Ces deux dernières égalités sont satisfaites par l'état (non-normalisé)

$$|\Omega\rangle = \prod_q^{Z.B.M.} e^{\frac{v_q}{u_q} a_q^\dagger b_q^\dagger} |0\rangle \quad (7.3)$$

qui est donc une forme explicite pour l'état fondamental d'un antiferroaimant. On voit que le fondamental de l'antiferroaimant contient l'état de Néel $|0\rangle$ ainsi que des états avec des paires de spins renversés puisque $a_q^\dagger$ descend le spin sur le sous-réseau A et $b_q^\dagger$ le monte sur le sous-réseau B .

Preuve: Utilisant les propriétés des états cohérents, on sait que

$$a_k \left(e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle \right) = \frac{v_k}{u_k} b_k^\dagger \left(e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle \right)$$

puisque les $b_k^{(\dagger)}$ commutent avec les $a_k^{(\dagger)}$. Définissant $B = \left(\prod_{q \neq k}^{Z.B.M.} e^{\frac{v_q}{u_q} a_q^\dagger b_q^\dagger} \right)$, on a

$$\begin{aligned} \alpha_k |\Omega\rangle &= \left(u_k a_k - v_k b_k^\dagger \right) \prod_q^{Z.B.M.} e^{\frac{v_q}{u_q} a_q^\dagger b_q^\dagger} |0\rangle \\ &= B \left(u_k a_k - v_k b_k^\dagger \right) e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle \\ &= B \left(u_k \frac{v_k}{u_k} b_k^\dagger - v_k b_k^\dagger \right) e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle = 0 \end{aligned} \quad (7.4)$$

De même,

$$\begin{aligned}
\beta_k |\Omega\rangle &= \left(-v_k a_k^\dagger + u_k b_k\right) \prod_q^{Z.B.M.} e^{\frac{v_q}{u_q} a_q^\dagger b_q^\dagger} |0\rangle \\
&= B \left(-v_k a_k^\dagger + u_k b_k\right) e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle \\
&= B \left(-v_k a_k^\dagger + u_k \frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger\right) e^{\frac{v_k}{u_k} a_k^\dagger b_k^\dagger} |0\rangle = 0
\end{aligned}$$

ce qui prouve l'énoncé.

7.2 Condensation de Bose-Einstein¹

Le phénomène en titre a été prédit par Einstein en 1925 et observé 70 ans plus tard en 1995 après de nombreuses années de travail qui ont permis de fabriquer des gaz extrêmement dilués et près du zéro absolu. Nous allons d'abord expliquer le phénomène théoriquement et démontrer comment il peut survivre à une température différente du zéro absolu et aux interactions. En fait les interactions sont essentielles pour l'existence du phénomène de superfluidité. Ensuite nous nous attarderons à la façon dont on s'y prend pour observer assez directement la condensation de Bose-Einstein. En fait, la superfluidité de ^4He est une conséquence de la condensation de Bose-Einstein, mais comme les interactions sont fortes dans ce liquide, il n'est pas facile à comprendre à partir de calculs simples. C'est pourquoi nous nous attarderons au cas des atomes froids.

7.2.1 Condensation de Bose-Einstein à température finie

Le physicien indien Bose a proposé pour les photons ($\mu = 0$) la distribution qui porte son nom. Incapable de faire publier ses résultats, il plaide auprès d'Einstein qui intervient auprès des éditeurs et qui généralise le résultat de Bose au cas des atomes (ne connaissant pas l'existence de fermions) et découvre le phénomène de condensation.

Nous avons déjà vu que le fondamental d'une assemblée de N bosons à une composante dans le cas sans interaction est donné par

$$|\Omega_N\rangle = \frac{(a_{\mathbf{k}=0}^\dagger)^N}{\sqrt{N!}} |0\rangle \quad (7.5)$$

où $a_{\mathbf{k}=0}^\dagger$ crée une particule dans l'état $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Que se passe-t-il à température finie? Dans l'ensemble grand canonique on peut calculer la fonction de partition et en extraire le nombre de particules dans un état $\mathbf{k}$

$$\langle a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (7.6)$$

où la relation de dispersion est donnée par

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (7.7)$$

¹J.F. Annett, Superconductivity, Superfluids and condensates, Chap. 1

On détermine le potentiel chimique comme d'habitude par l'équation donnant le nombre de particules

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (7.8)$$

Comment les particules peuvent-elles toutes être dans l'état $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ à température finie? Supposons d'abord que l'état fondamental est occupé de façon macroscopique par N_0 particules, où N_0 est d'ordre N . On a alors

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \quad (7.9)$$

et il faut donc que μ soit très petit pour que le membre de droite soit grand. En développant le dénominateur, on trouve

$$\mu = -\frac{k_B T}{N_0}. \quad (7.10)$$

L'énergie du premier état excité dans un réseau cubique de côté L est

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2. \quad (7.11)$$

Donc, pour le premier niveau excité, en posant $N_0 = n_0 L^3$ où n_0 est la densité, on obtient,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 + \frac{k_B T}{n_0 L^3}. \quad (7.12)$$

Dans la limite du volume infini, on voit donc (en trois dimensions... encore $d = 2$ ne fonctionne pas) qu'on peut négliger le dernier terme, i.e. mettre $\mu = 0$ pour déterminer l'occupation du premier niveau excité et de tous les autres. Leggett appelle les condensat de Bose Einstein ayant un seul état macroscopiquement occupé un condensat "simple". Autrement, si plus d'un niveau est occupé macroscopiquement, il est fragmenté.

Calculons donc l'occupation de ces niveaux autres que le fondamental lorsque la température est finie

$$N = N_0 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \quad (7.13)$$

Passant à la limite du continu, on a, avec $V = L^3$

$$\begin{aligned} N &= N_0 + V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \\ &= N_0 + V \frac{(4\pi)}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Pour isoler la dépendance en température, change de variable et pose $\beta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = x$. Dans ce cas, $k = (2mk_B T x)^{1/2} / \hbar$ et $dk = dx (2mk_B T)^{1/2} / (2\hbar x^{1/2})$ d'où

$$N = N_0 + V \frac{1}{2\pi^2} \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \frac{(2mk_B T)^{1/2}}{2\hbar} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} \frac{x}{x^{1/2}} dx$$

On écrit donc l'équation pour la densité $n = N/V$.

$$n = n_0 + \frac{(mk_B T)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{1/2} dx$$

Pour évaluer l'intégrale, on procède comme suit

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{1}{e^x - 1} x^{1/2} dx &= \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} x^{1/2} dx \\
&= \int_0^\infty e^{-x} \sum_{p=0}^\infty (e^{-x})^p x^{1/2} dx \\
&= \sum_{p=1}^\infty \frac{1}{p^{3/2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{1/2} dy \\
&= \sum_{p=1}^\infty \frac{1}{p^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \\
&= \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 2.612 \frac{\sqrt{\pi}}{2}
\end{aligned} \tag{7.15}$$

où ζ est la fonction zeta de Riemann et nous avons utilisé

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty e^{-y} y^{t-1} dy \tag{7.16}$$

et $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Substituant dans l'expression pour la densité, nous obtenons

$$n = n_0 + \frac{(mk_B T)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2} \hbar^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tag{7.17}$$

$$= n_0 + \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{7.18}$$

La fraction des particules condensées est donc donnée par

$$\frac{n_0}{n} = 1 - \frac{1}{n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \tag{7.19}$$

où nous avons défini la température T_c comme celle où le membre de droite s'annule, soit

$$T_c = \frac{2\pi \hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{2/3}. \tag{7.20}$$

Pour des températures plus grandes que cette valeur, $n_0 = 0$ et le potentiel chimique est négatif.

La température de condensation est reliée à la valeur de température où la longueur d'onde thermique de de Broglie devient comparable à la séparation entre atomes, i.e. au cas où la limite classique n'est plus valable. Cette longueur thermique s'estime de la façon suivante. Comme l'énergie cinétique moyenne est de l'ordre de $k_B T$ en mécanique classique, on pose (le facteur π est arbitraire ici même s'il peut se justifier (un peu) dans le formalisme des fonctions de Green)

$$\pi k_B T = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}. \tag{7.21}$$

De là on déduit,

$$k_x = \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\lambda_{th}} \tag{7.22}$$

où la dernière équation définit la longueur thermique de de Broglie λ_{th} . De cette équation on tire

$$\lambda_{th} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{1/2} \tag{7.23}$$

Ceci permet de réécrire la température de condensation de Bose-Einstein sous la forme où la densité de particules est celle trouvée lorsque la distance moyenne est de l'ordre de λ_{th}

$$\lambda_{th}^3 = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) n^{-1} \quad (7.24)$$

car alors

$$\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_c} \right)^{3/2} = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) n^{-1} \quad (7.25)$$

$$\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_c} \right) = \zeta \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} n^{-2/3} \quad (7.26)$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{n}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \right)^{2/3}. \quad (7.27)$$

Remarque 1 Plus simplement, la transition de phase a lieu lorsque la longueur thermique de de Broglie devient de l'ordre de la séparation interatomique. En effet

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \sim k_B T \quad (7.28)$$

nous donne une longueur d'onde thermique $\lambda^2 = (2\pi/k)^2 \sim h^2 / (2mk_B T)$. Lorsqu'il y a un atome par longueur d'onde thermique, $n \sim 1/\lambda^3$ et donc, $1/\lambda^2 \sim n^{2/3}$ ou $T \sim h^2 n^{2/3} / (2mk_B)$ ce qui correspond au résultat trouvé ci-dessus Éq.(7.27).

7.2.2 Stabilité de la condensation de Bose-Einstein sous l'effet des interactions

La condensation de Bose-Einstein survit-elle aux interactions? En seconde quantification, l'opérateur servant à trouver l'énergie d'interaction s'écrit,

$$\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \quad (7.29)$$

où, dans une base d'états propres normalisés au volume du système V , on a

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} a_{\mathbf{k}}^\dagger. \quad (7.30)$$

Prenons le cas simple où $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = g\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, ce qui est une excellente approximation pour les atomes froids. Si on prend comme fondamental l'état condensée Eq.(7.5), on a, avec $[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$

$$\psi(\mathbf{r}) |\Omega_N\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} a_{\mathbf{k}} |\Omega_N\rangle = \sqrt{\frac{N}{V}} |\Omega_{N-1}\rangle = \sqrt{n} |\Omega_{N-1}\rangle \quad (7.31)$$

où $|\Omega_{N-1}\rangle$ est le fondamental de Bose-Einstein pour $N-1$ particules. Il n'y a que l'état $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ qui contribue dans l'intégrale. On trouve donc, (négligeant encore 1 devant N)

$$\langle \Omega_N | \frac{g}{2} \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Omega_N \rangle = V \frac{g}{2} n^2. \quad (7.32)$$

Comme on se place dans la limite où N est très grand, nous allons approximer dorénavant l'énergie potentielle par

$$\langle \Omega_N | \frac{g}{2} \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Omega_N \rangle$$

Supposons maintenant que le système ait deux états macroscopiquement occupés qu'on peuple également. On a alors

$$| \Omega'_{N/2, N/2} \rangle = \frac{(a_{\mathbf{k}=0}^\dagger)^{N/2}}{\sqrt{(N/2)!}} \frac{(a_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1}^\dagger)^{N/2}}{\sqrt{(N/2)!}} |0\rangle$$

et

$$\begin{aligned} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Omega'_{N/2, N/2} \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} a_{\mathbf{k}}^\dagger \left(\sqrt{n/2} | \Omega'_{N/2-1, N/2} \rangle + e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} \sqrt{n/2} | \Omega'_{N/2, N/2-1} \rangle \right) \\ &= \left(\frac{n}{2} + \frac{n}{2} \right) | \Omega'_{N/2, N/2} \rangle \\ &\quad + \frac{n}{2} e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} | \Omega'_{N/2-1, N/2+1} \rangle + \frac{n}{2} e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} | \Omega'_{N/2+1, N/2-1} \rangle \end{aligned} \quad (7.33)$$

Multipliant par l'adjoint $\langle \Omega'_{N/2, N/2} | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ et utilisant l'orthogonalité des états, on a

$$\begin{aligned} \langle \Omega_N | \frac{g}{2} \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Omega_N \rangle &= \frac{g}{2} V n^2 \langle \Omega'_{N/2, N/2} | \Omega'_{N/2, N/2} \rangle \\ &\quad + \frac{g}{2} V \left(\frac{n}{2} \right)^2 \langle \Omega'_{N/2-1, N/2+1} | \Omega'_{N/2-1, N/2+1} \rangle \\ &\quad + \frac{g}{2} V \left(\frac{n}{2} \right)^2 \langle \Omega'_{N/2+1, N/2-1} | \Omega'_{N/2+1, N/2-1} \rangle \\ &= \frac{g}{2} V n^2 \left(1 + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.34)$$

L'énergie est plus élevée et donc les interactions répulsives favorisent un seul état macroscopiquement occupé. Le raisonnement est plus compliqué dans le cas d'interactions attractives.

7.2.3 Ordre hors diagonal à longue portée et état cohérent

Dans un condensat de Bose Einstein, la matrice densité à une particule a la propriété suivante

$$\lim_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'\rightarrow\infty} \langle \Omega_N | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') | \Omega_N \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} \langle \Omega_N | a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} | \Omega_N \rangle = n_0. \quad (7.35)$$

Olivier Penrose a suggérer d'appeler cette propriété des états condensés ordre hors diagonal à longue portée. Le contraste avec le cas habituel est frappant. Soit $n_{\mathbf{k}} = \langle \Omega | a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} | \Omega \rangle$ (seulement $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ contribue) pour un état $|\Omega\rangle$ qui n'est pas un condensat de Bose-Einstein. Alors, si cette quantité $n_{\mathbf{k}}$ a une certaine largeur dans l'espace de Fourier, elle aura l'inverse de cette largeur dans l'espace réel et donc,

$$\lim_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'\rightarrow\infty} \langle \Omega | \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') | \Omega \rangle = \lim_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'\rightarrow\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})} n_{\mathbf{k}} = 0 \quad (7.36)$$

(Avec une fonction delta à $\mathbf{k} = 0$ on retourne au cas précédent).

Comme dans les cas de symétrie brisée que nous avons considérés antérieurement, la façon la plus commode de représenter l'ordre hors diagonal décrit par l'Eq.(7.35), est de choisir un état fondamental tel que $\langle \Omega | \psi(\mathbf{r}') | \Omega \rangle = \sqrt{n_0} e^{i\phi}$. Cette propriété est satisfaite par un état cohérent comme ceux discutés en début de chapitre.

7.2.4 Superfluidité, vitesse critique et interactions

Imaginons un condensat de Bose Einstein dans une géométrie toroïdale. Si on fait tourner le tore, les parois entreront en collision avec le fluide près des bords. Dans l'état superfluide, la condensat ne sera pas entraîné par la rotation des parois et il demeurera au repos. Landau suggéra l'argument suivant. Une particule de quantité de mouvement $\mathbf{p}$ vu du point de vue des parois aura une quantité de mouvement $\mathbf{p} - m\mathbf{v}$ où $\mathbf{v}$ est la vitesse des parois par rapport au système au repos. Comme la collision est élastique, la particule repartira avec une quantité de mouvement $\mathbf{p}' - m\mathbf{v}$ de même grandeur mais de direction différente. Cela ne sera donc possible que si $\mathbf{p}^2 - m\mathbf{p} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{p}'^2 - m\mathbf{p}' \cdot \mathbf{v}$. Dans le cas d'une particule appartenant au condensat, $\mathbf{p} = \mathbf{0}$ et il suffit donc de satisfaire $\mathbf{p}'^2 = m\mathbf{p}' \cdot \mathbf{v}$ ce qu'il est toujours possible de satisfaire en choisissant l'angle de diffusion de façon appropriée. Ainsi, un condensat de Bose-Einstein pour un système sans interactions n'est pas un superfluide.

La présence des interactions a l'effet dramatique suivant. Les états de basse énergie sont des modes collectifs obéissant à la relation

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = c |\mathbf{p}|. \quad (7.37)$$

Ainsi, si la vitesse des parois $|\mathbf{v}|$ est plus petite que c , il est impossible de créer des excitations dans le système et c'est ce qui explique le fait que la partie superfluide du système n'est pas entraînée par les parois. Les excitations de basse énergie se calculent aisément dans le cas d'interactions faibles. Ce calcul est fait dans le livre de Annett section 5.6. Il suffit d'écrire $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$ où $\psi_0(\mathbf{r})$ est le condensat et de garder les termes quadratiques en $\delta\psi(\mathbf{r})$. Une transformation de Boboliubov analogue à celle fait pour l'antiferroaimant nous donne la solution. La vitesse est donnée par

$$c = \left(\frac{\hbar^2 n_0 g}{m} \right)^{1/2}. \quad (7.38)$$

Cela ne décrit pas toutes les excitations dans le cas de systèmes qui interagissent fortement comme ^4He . Il y a aussi ce qu'on appelle des rotons.

Leggett⁴ explique aussi que les états superfluides peuvent être métastables, c'est-à-dire exister très longtemps même s'ils ne sont pas des états d'équilibre.

7.2.5 Pièges magnétiques et optiques pour les atomes froids et observation du phénomène

À la fin des années 30, il fut découvert que ^4He était un superfluide. Cet atome est un boson car il possède deux électrons, deux protons et deux neutrons, soit un nombre pair de particules. Lorsque les énergies sont suffisamment basses pour

⁴A.J. Leggett, Quantum Liquids, Oxford Graduate Texts, (2006).

qu'il soit impossible de séparer les constituants, il n'est pas nécessaire d'écrire une fonction d'onde qui est antisymétrique sous échange de n'importe quelle paire de particules. Seuls deux atomes complets de ${}^4\text{He}$ pourront s'échanger et donc leur fonction d'onde ne changera pas de signe, ce sont des bosons.

En utilisant la densité $\rho \approx 145 \text{ kg/m}^3$ pour l' ${}^4\text{He}$, on trouve que la température de condensation est d'environ 3.11 K, ce qui est de l'ordre de grandeur de la température de 2.2 K à laquelle ce liquide devient superfluide. Le ${}^3\text{He}$ est un fermion qui devient superfluide à une température environ mill fois plus basse, bien que chimiquement il soit identique à l' ${}^4\text{He}$. La superfluidité dans ce cas vient du phénomène de Cooper que nous discuterons dans le contexte de la supraconductivité. Cela démontre dramatiquement l'influence des statistiques quantiques.

Malheureusement, les atomes d' ${}^4\text{He}$ interagissent très fortement et il n'est pas facile de faire des prédictions théoriques. En 1995, le phénomène de condensation de Bose-Einstein d'un gaz très dilué interagissant très fortement a été observé pour la première fois avec des atomes de ${}^{87}\text{Rb}$. Les densités de ces atomes dans des pièges sont de l'ordre de $10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ comparé à ${}^4\text{He}$ dont la densité est de $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. De plus ils sont beaucoup plus lourds. Leur température de condensation de Bose-Einstein est estimée être de l'ordre de $10^{-8} - 10^{-6} \text{ K}$. Aussi incroyable que cela puisse paraître, ces températures peuvent être atteintes grâce à plusieurs trucs d'optique quantique. Nous n'en décrivons que quelques aspects et de façon très schématique.

On utilise généralement les alcalins parce que leur électron de valence solitaire forme de grandes orbites qui sont plus facilement polarisables et donc interagissent plus fortement avec la lumière. Ces atomes seront des bosons s'ils ont un nombre impair de nucléons. Par exemple, ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{87}\text{Rb}$ ont tous un spin nucléaire $I = 3/2$. Comme $S = 1/2$, leur spin total F peut donc prendre les valeurs $F = 2$ et $F = 1$. Une des techniques pour piéger ces atomes est d'utiliser un champ magnétique. Cela semble à priori bizarre parce que $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ implique qu'il ne peut y avoir de maximum du champ magnétique (Théorème de Earnshaw). Ce théorème n'élimine pas la possibilité d'avoir un minimum. Pour comprendre comment il est néanmoins possible de faire un piège optique pour ces atomes, étudions un peu plus en détail leurs états de spin et comment ils réagissent au champ magnétique. Tout d'abord, rappelons qu'en présence de l'interaction hyperfine, le moment cinétique total est un bon nombre quantique. Il est important d'identifier la partie spin et la partie noyau de l'état car le champ magnétique se couple principalement à la partie spin. Pour écrire explicitement les états de moment cinétique total F , on part de l'état complètement polarisé

$$|F = 2, M_F = 2\rangle = \left| M_I = \frac{3}{2}, M_S = \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{3}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2} \right\rangle \quad (7.39)$$

et on applique l'opérateur d'échelle

$$\hat{F}^- = \hat{I}^- + \hat{S}^- \quad (7.40)$$

où

$$\hat{S}^- |m\rangle = \sqrt{S(S+1) - m(m-1)} |m-1\rangle. \quad (7.41)$$

On obtient, en s'assurant en plus que les états sont normalisés,

$$\begin{aligned}
|F = 2, M_F = 2\rangle &= \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle \\
|F = 2, M_F = 1\rangle &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{3} \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
|F = 2, M_F = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
|F = 2, M_F = -1\rangle &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{3} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
|F = 2, M_F = -2\rangle &= \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{7.42}$$

Comme les trois états avec $F = 1$ doivent être orthogonaux, on peut facilement les écrire à partir des résultats précédents

$$\begin{aligned}
|F = 1, M_F = 1\rangle &= \frac{1}{2} \left(\left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3} \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
|F = 1, M_F = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \\
|F = 1, M_F = -1\rangle &= \frac{1}{2} \left(\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle \right)
\end{aligned}$$

Nous venons en fait de trouver les coefficients de Clebsh-Gordon pour combiner les moments cinétiques $3/2$ et $1/2$.

En présence d'un champ magnétique, le terme de Zeeman peut s'écrire en très bonne approximation comme $2\mu_B \hat{S}_z B_z$ pour un champ magnétique selon z car le moment magnétique du noyau est environ 2000 fois plus petit que celui de l'électron. Évaluant $\langle F, M_F | 2\mu_B \hat{S}_z B_z | F, M_F \rangle$, on trouve facilement que les deux niveaux $M_F = 0$ sont in affectés alors que pour $F = 2$, les niveaux $M_F > 0$ augmentent en énergie et $M_F < 0$ diminuent, le changement étant d'autant plus marqué que la projection est grande. Pour $F = 2$, les rôles de $M_F > 0$ et $M_F < 0$ sont inversés. Cela veut dire que dans un champ magnétique dont la grandeur est minimale à un endroit donné, les atomes de moment cinétique total $F = 2$ sont attirés vers le minimum si $M_F > 0$. Cela leur permet d'abaisser leur énergie. Il en est de même pour les atomes ayant $F = 1$ et $M_F < 0$. Chaque valeur de F mène à un gaz de bosons discernable du gaz ayant un F différent. C'est comme si on avait deux gaz en équilibre. Pour abaisser la température, il suffit d'abaisser la profondeur du piège à atome pour laisser sortir les atomes les plus chauds. On peut ainsi atteindre le micro-Kelvin.

Pourquoi les atomes ne forment-ils pas un solide, ce qui est après tout leur vrai état fondamental. C'est parce qu'ils sont très dilués et que les collisions à deux corps ne peuvent être qu'élastiques, ce qui empêche un lien de se former entre deux atomes. Les collisions à trois corps le permettent mais elles sont négligeables (pas complètement cependant puisqu'elles permettent l'équilibre thermique). À cause de ces collisions le gaz a un temps de vie fini, mais pendant les quelques secondes qu'il dure, plusieurs expériences sont possibles.

Une autre façon de refroidir les atomes fait appel aux laser. On place des lasers le long des axes d'un repère en $d = 3$ avec une fréquence légèrement inférieure à la fréquence d'une transition entre deux niveaux hyperfins. Si les atomes se déplacent vers les laser, l'effet Doppler les fait entrer en résonance. Ils absorbent un photon, ce qui les ralentit. De plus, ces lasers peuvent servir de piège optique. En les focalisant dans une région déterminée mais avec une fréquence légèrement inférieure à celle d'une transition, la grande polarisabilité α positive ajoute une

énergie potentielle $-\alpha E^2/2$ (de forme spatiale harmonique) qui fait que les atomes ont tendance à se tenir dans les régions de fort champ électrique.

En 1995, le phénomène de condensation de Bose-Einstein a été observé par trois groupes différents utilisant chacun un type d'ion différent, 7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb . On observe ce phénomène en enlevant subitement le piège optique et en mesurant optiquement la densité du nuage d'atomes qui s'échappe. Cela donne une mesure directe de leur distribution de vitesse. C'est ce qui est illustré sur la page internet du cours. À suffisamment basse température, la largeur du pic observé se concentre autour d'une vitesse nulle (elle n'est pas complètement nulle à cause du principe d'incertitude et du fait que le piège a une taille finie). À température plus élevée, la largeur est celle qu'on peut calculer à partir d'une distribution thermique. Le prix Nobel de 2001 a été attribué à Cornell, Ketterle et Wieman pour cet exploit. On a pu observer la superfluidité et des vortex, en d'autres mots, l'effet des interactions nécessaire à l'observation de ces phénomènes (tel qu'expliqué dans la section précédente) est présent.

On peut aussi créer un réseau pour les atomes en se servant du patron d'interférence des lasers qui servent à les piéger. Ils peuvent servir de systèmes modèles pour la physique du solide. Les énergies sont telles que les atomes se comportent comme s'ils étaient décrits par un modèle de Hubbard. Un problème sur ce sujet apparaît dans le devoir 4. Un des grands objectifs de ce domaine est de trouver des conditions où il sera possible de modéliser les supraconducteurs à haute température.

Plusieurs résultats spectaculaires ont été obtenus ces dernières années. Par exemple,

- un phénomène dynamique intéressant où le système oscille entre un isolant de Mott et un condensat de Bose-Einstein

Greiner M, Mandel O, Hansch TW, et al.

Collapse and revival of the matter wave field of a Bose-Einstein condensate
NATURE 419 (6902): 51-54 SEP 5 2002

- La transition superfluide isolant de Mott, traitée dans le devoir 5

Greiner M, Mandel O, Esslinger T, et al.

Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms
NATURE 415 (6867): 39-44 JAN 3 2002

- Un système équivalent à un modèle de bosons de cœur dur en une dimension

Paredes B, Widera A, Murg V, et al.

Tonks-Girardeau gas of ultracold atoms in an optical lattice
NATURE 429 (6989): 277-281 MAY 20 2004

- La formation de paires de Cooper

Koponen T, Kinnunen J, Martikainen JP, et al.

Fermion pairing with spin-density imbalance in an optical lattice
NEW JOURNAL OF PHYSICS 8: Art. No. 179 SEP 5 2006

7.2.6 Équation de Gross-Pitaevskii

Supposons un potentiel de piégeage $V_{opt}(\mathbf{r})$ et des interactions entre atomes du type $g\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Étant donné que la longueur d'onde de la lumière, qui détermine

le pas du réseau optique, est beaucoup plus grande que la taille des atomes, cette approximation en fonction delta est justifiée. Dans l'approximation de diffusion d'onde s , on a

$$g = \frac{4\pi a_s \hbar^2}{m} \quad (7.43)$$

où a_s s'appelle la longueur de diffusion. Cette longueur peut être manipulée par le champ magnétique externe qui mélange des niveaux hyperfins. Lorsqu'on est près de ce qui s'appelle une résonance de Feshbach, a_s peut varier de positif à négatif en passant par $\pm\infty$ (en principe).

Pour trouver la densité d'atomes dans le cas inhomogène, une approche utile est d'utiliser l'approximation de Hartree, ce qui donne pour la fonction d'onde

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{opt}(\mathbf{r}) + gn(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (7.44)$$

où

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7.45)$$

. Comme d'habitude le potentiel chimique se trouve en exigeant qu'on retrouve le nombre total de particules $N = \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$. Lorsque toutes les particules sont dans l'état fondamental, $n(\mathbf{r}) = |\psi_0(\mathbf{r})|^2$, on a un condensat de Bose-Einstein.

L'équation de Schrödinger non-linéaire obtenue ci-dessus s'appelle l'équation de Gross-Pitaevskii. Son analogue mieux connu dans le cas des supraconducteurs est l'équation de Ginzburg-Landau. Tout ceci nous est familier depuis la théorie de champ moyen. La fonction d'onde joue ici le rôle de paramètre d'ordre.

Chapitre 8 : Supraconductivité

8.1 Phénoménologie

- Énergie de condensation

8.2 Approche Ginzburg-Landau

- Sans champ externe
- Ginzburg-Landau dans un champ magnétique
- Rigidité superfluide, brisure de symétrie de jauge
- Longueur de pénétration, effet Meissner-Ochsenfeld
- Quantification du flux
- Tourbillon de London

8.3 Théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (1957)

- Mécanisme d'attraction dans le modèle du jellium
- Hamiltonien BCS réduit et état supraconducteur
- Approche variationnelle -
- Cohérence de phase, fonction d'onde
- Solution de l'équation du gap, supraconductivité singulet,
- T_c , Gap à $T=0$, équation de Ginzburg Landau
- Symétries s,p,d

8.4 Effet Josephson

- Hamiltonien de Josephson
- Base phase-nombre
- Courant et effet Josephson

8. SUPRACONDUCTIVITÉ

8.1 Phénoménologie¹

8.1.1 Énergie de condensation

On peut calculer la différence d'énergie libre entre l'état normal et l'état supraconducteur à l'aide de la relation suivante, valable à température constante

$$dG = -\mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (8.1)$$

Cette relation n'est pas évidente. La discussion du travail magnétique qui mène à ce résultat se trouve dans Annett. La différence d'énergie libre de Gibbs à une température fixe entre un supraconducteur en présence d'un champ magnétique et en son absence est donc donnée par

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{H_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (8.2)$$

En unités SI, le diamagnétisme parfait correspond à $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ et donc,

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 \frac{H_c^2}{2} V \quad (8.3)$$

Or, on a aussi que les énergies libres de la phase normale et de la phase supraconductrice sont égales au champ critique $\mathbf{H}_c$

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c) \quad (8.4)$$

De plus, comme $\mathbf{M} \sim \mathbf{0}$ sous l'influence du champ magnétique dans l'état normal, on a que

$$G_n(T, H_c) = G_n(T, 0). \quad (8.5)$$

Substituant ces deux résultats dans l'équation décrivant l'effet du champ magnétique sur l'énergie libre du supraconducteur Eq.(8.2) on trouve que

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 \frac{H_c^2}{2} V \quad (8.6)$$

La quantité $\mu_0 \frac{H_c^2}{2}$ s'appelle l'énergie de condensation.

Le long de la ligne de champ critique, on peut appliquer la relation de Clausius-Clapeyron. Sachant que

$$dG = -SdT - \mu_0 V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (8.7)$$

on a que $dG_n = dG_s$

$$-S_n dT - \mu_0 V \mathbf{M}_n \cdot d\mathbf{H} = -S_s dT - \mu_0 V \mathbf{M}_s \cdot d\mathbf{H} \quad (8.8)$$

¹J.F. Annett, Chapitre 4.

Comme $\mathbf{M}_n = 0$, et $\mathbf{M}_s = -\mathbf{H}$, il reste

$$S_s(T_c, H_c) - S_n(T_c, H_c) = \mu_0 V \mathbf{H} \cdot \frac{d\mathbf{H}_c}{dT_c} \quad (8.9)$$

Comme $\frac{d\mathbf{H}_c}{dT_c}$ est négatif, cela démontre que l'entropie de l'état normal est plus grande que celle de l'état supraconducteur, ce qui n'est pas surprenant. Cela démontre aussi que la transition est premier ordre, sauf à $H = 0$ où elle est continue (de second ordre), i.e. sans saut d'entropie.

8.2 Approche de Ginzburg Landau²

8.2.1 Sans champ externe appliqué

Ginzburg et Landau ont supposé qu'un supraconducteur était décrit par un paramètre d'ordre complexe ψ . Près de la transition de phase, ils posent donc pour l'énergie libre un développement en puissances de ψ , comme nous l'avons fait antérieurement dans le cas du magnétisme

$$f_s(T) = f_n(T) + a(T) |\psi|^2 + \frac{1}{2} b |\psi|^4. \quad (8.10)$$

Comme d'habitude les coefficients sont des fonctions analytiques de $T - T_c$. Pour avoir une transition de phase de second ordre, il suffit de prendre b constant et

$$a(T) = a'(T - T_c) \quad (8.11)$$

Nous verrons que, par analogie avec le cas du magnétisme, ce résultat peut se trouver à partir de la théorie champ moyen, qui est celle de BCS. La quantité ψ sera proportionnelle à la fonction d'onde de la paire de Cooper.

Comme dans le cas du magnétisme, on peut trouver la valeur du paramètre d'ordre pour $T < T_c$ en minimisant et ainsi obtenir

$$f_s(T) - f_n(T) = -\frac{a'^2 (T - T_c)^2}{2b} = -\mu_0 \frac{H_c^2}{2} \quad (8.12)$$

où la dernière égalité vient du résultat de la section précédente. Ceci nous permet d'obtenir H_c près de la transition de phase

$$H_c = \frac{a'}{(\mu_0 b)^{1/2}} (T_c - T) \quad (8.13)$$

La différence d'entropie entre l'état normal et supraconducteur s'obtient facilement à partir de $s = -(\partial f / \partial T)_H$ et le saut de chaleur spécifique à T_c de la même façon qu'auparavant dans le contexte du magnétisme

$$C_{V_s} - C_{V_n} = T \frac{a'^2}{b} \quad (8.14)$$

Dans le cas inhomogène, il faut qu'il y ait un coût d'énergie libre associé aux gradients du paramètre d'ordre. On écrit (en pensant à ψ dans le contexte d'une fonction d'onde)

$$f_s(T, \mathbf{r}) = f_n(T) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} b |\psi(\mathbf{r})|^4 \quad (8.15)$$

²J.F. Annett, Chapitre 4.

La condition de minimisation

$$\frac{\delta \int f_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}{\delta \psi^*(\mathbf{r}')} = 0$$

avec la définition suivante (qui généralise la notion de dérivée partielle)

$$\frac{\delta \psi^*(\mathbf{r})}{\delta \psi^*(\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (8.16)$$

et $\delta \psi(\mathbf{r}) / \delta \psi^*(\mathbf{r}') = 0$ car $\psi(\mathbf{r})$ et $\psi^*(\mathbf{r}')$ sont des variables indépendantes, on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + a(T) \psi(\mathbf{r}) + b \psi(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 = 0 \quad (8.17)$$

qui a l'allure d'une équation de Schrödinger non-linéaire. En prenant une condition aux limites $\psi(\mathbf{r}) = 0$ à une paroi située en x par exemple, on trouve pour des $\psi(\mathbf{r})$ petits que

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -a(T) \psi \quad (8.18)$$

dont la solution est une exponentielle. Ceci veut dire que ψ retrouve sa valeur d'équilibre sur une longueur

$$\xi = \left(\frac{\hbar^2}{2m^* a(T)} \right)^{1/2} \sim \frac{1}{(T_c - T)^{1/2}}. \quad (8.19)$$

On retrouve l'exposant de la théorie champ moyen bien connu.

8.2.2 Théorie de Ginzburg-Landau dans un champ magnétique

Nous allons voir que l'hypothèse que le paramètre d'ordre se comporte comme une fonction d'onde, en d'autres mots que le supraconducteur est décrit par un état cohérent, explique un grand nombre de propriétés des supraconducteurs: l'effet Meissner, les courants persistents, la quantification du flux, les supraconducteurs de type II. Il suffit d'étudier comment un champ magnétique se couple à ce paramètre d'ordre. C'est facile. Comme ψ a l'interprétation physique d'une fonction d'onde de paire de Cooper, on inclut le champ électromagnétique à l'aide du couplage minimal

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}. \quad (8.20)$$

Au départ, Ginzburg et Landau avaient mis une charge $q = e^*$ inconnue. On sait maintenant que $q = -2e$ *exactement*. (Comme les paires de Cooper sont formées autant d'électrons que de trous, on peut au choix choisir le signe positif ou négatif, les observables n'en dépendent pas. Nous choisissons $q = -2e$.) L'équation de Ginzburg-Landau inhomogène Eq.(8.17) devient

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) + a(T) \psi(\mathbf{r}) + b \psi(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 = 0 \quad (8.21)$$

On interprète $|\psi(\mathbf{r})|^2$ comme une densité. Quant à l'énergie libre on peut l'écrire en partant du résultat sans champ électromagnétique Eq.(8.15) en imposant l'invariance

de jauge locale (couplage minimal)

$$F_s(T) = F_n(T) + \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} b |\psi(\mathbf{r})|^4 \right] + \frac{1}{2\mu_0} \int B^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (8.22)$$

On cherche l'opérateur courant. On peut y arriver de deux façons:

Équation du mouvement: On sait dans le cas de l'équation de Schrödinger que l'opérateur courant peut se trouver à partir de

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) + a(T) \psi(\mathbf{r}) + b\psi(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (8.23)$$

et son complexe conjugué

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla - \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 \psi^*(\mathbf{r}) + a(T) \psi^*(\mathbf{r}) + b\psi(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (8.24)$$

Multipliant la première équation par $\psi^*(\mathbf{r})$ et la seconde par $\psi(\mathbf{r})$ et soustrayant, on obtient, dans le cas $\mathbf{A} = \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r})|^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi^*(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi^*(\mathbf{r})) \\ &= \nabla \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})) \right) \end{aligned}$$

Si on prend comme densité de charge superfluide $-2e |\psi(\mathbf{r})|^2$, on obtient à partir des résultats précédents

$$\frac{\partial}{\partial t} (-2e |\psi(\mathbf{r})|^2) = \frac{2e\hbar^2}{2m^*i\hbar} \nabla \cdot (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})) \quad (8.25)$$

et sachant que la conservation du courant superfluide donne

$$\frac{\partial}{\partial t} (-2e |\psi(\mathbf{r})|^2) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s \quad (8.26)$$

on obtient

$$\mathbf{j}_s = -\frac{2e\hbar}{2m^*i} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})). \quad (8.27)$$

En présence d'un potentiel vecteur on retrouve l'invariance de jauge locale si $\nabla \rightarrow \nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A}$ lorsque le gradient multiplie $\psi(\mathbf{r})$ et $\nabla \rightarrow \nabla - \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A}$ lorsqu'il multiplie $\psi^*(\mathbf{r})$. Donc, le courant invariant de jauge est donné par

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_s &= -\frac{e\hbar}{m^*i} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})) - 2\frac{e\hbar}{m^*i} \left(\frac{2ei}{\hbar} \right) \mathbf{A} |\psi(\mathbf{r})|^2 \\ &= -\frac{e\hbar}{m^*i} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})) - \frac{(2e)^2}{m^*} |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}. \quad (8.28) \end{aligned}$$

Formalisme Lagrangien On a vu au chapitre 2 que le terme de couplage lumière-matière dans le Lagrangien s'écrit de façon générale comme

$$L_{em-m} = -e(\phi - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}). \quad (8.29)$$

Nous avons déjà vérifié qu'on retrouve la force de Lorentz avec cette expression. De plus, cette forme peut être posée sur la base de l'invariance de Lorentz et l'invariance de jauge de l'action

$$S = \int L_{em-m} dt. \quad (8.30)$$

En effet,

$$\begin{aligned} S &= \int L_{em-m} dt = - \int e(\phi - \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) dt = - \int e(\phi dt - d\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}) \\ &= \int e A_\mu dr^\mu. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Cette dernière forme est clairement invariante de Lorentz. De plus, dans le cas d'un changement de jauge, on voit que le terme additionnel $\nabla_\mu \chi$ ne change pas l'action puisqu'on prend $\chi = 0$ à l'infini et qu'on ne doit pas varier les bornes inférieures et supérieures de l'intégrale dans le temps. Le courant s'obtient de

$$ev_i = \left(\frac{\partial L}{\partial A_i} \right)_{q, \dot{q}}. \quad (8.32)$$

Si on veut faire le calcul à partir de l'hamiltonien, il suffit de remarquer que

$$\left(\frac{\partial L}{\partial A_i} \right)_{q, \dot{q}} = \left(\frac{\partial}{\partial A_i} (p\dot{q} - H) \right)_{q, \dot{q}} \quad (8.33)$$

où

$$p = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)_{q, A_i} \quad (8.34)$$

est utilisé pour exprimer p en fonction de $\dot{q}$, q et A_i . Donc,

$$\left(\frac{\partial}{\partial A_i} (p\dot{q} - H) \right)_{q, \dot{q}} = \left(\frac{\partial p(\dot{q}, q, A_i)}{\partial A_i} \right)_{q, \dot{q}} \dot{q} - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{q, A_i} \frac{\partial p(\dot{q}, q, A_i)}{\partial A_i} - \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_{p, A_i}. \quad (8.35)$$

Comme $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{q, A_i} = \dot{q}$, on a que

$$\left(\frac{\partial L}{\partial A_i} \right)_{q, \dot{q}} = - \left(\frac{\partial H}{\partial A_i} \right)_{p, A_i} = ev_i. \quad (8.36)$$

L'énergie moyenne est reliée à l'énergie libre par une transformation de Legendre qui n'implique pas le potentiel vecteur, donc le même genre d'argument mène à l'expression suivante pour la moyenne du courant

$$j_i = - \left(\frac{\partial F_s}{\partial A_i} \right). \quad (8.37)$$

Partant de notre expression pour l'énergie libre Éq.(8.22), la partie impliquant seulement $\mathbf{B}^2$ donnera éventuellement le terme proportionnel à $\nabla \times \mathbf{B}$ dans l'équation de Maxwell, alors que le terme de couplage avec

la matière nous donne le courant à l'aide de la généralisation au continuum et l'expression précédente

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r}')} \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 \right] &= -\frac{e\hbar}{m^*i} (\psi^*(\mathbf{r}') \nabla \psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r}') \nabla \psi^*(\mathbf{r}')) \\ &\quad - 2\frac{e\hbar}{m^*i} \left(\frac{2ei}{\hbar} \right) \mathbf{A} |\psi(\mathbf{r}')|^2 \end{aligned} \quad (8.38)$$

8.2.3 Rigidité superfluide, brisure de symétrie de jauge

Supposons que la grandeur du paramètre d'ordre soit une constante mais que la phase varie, i.e. $\psi(\mathbf{r}) = |\psi| e^{i\theta(\mathbf{r})}$. L'énergie libre précédente devient

$$\begin{aligned} F_s(T, \mathbf{A}) &= F_s(T, \mathbf{A} = \mathbf{0}) + \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left(\nabla \theta + \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \right|^2 |\psi|^2 \right] \\ &\quad + \frac{1}{2\mu_0} \int B^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Laissant tomber l'énergie magnétique, il nous reste

$$F_s(T, \mathbf{A}) = F_s(T, \mathbf{A} = \mathbf{0}) + \frac{\rho_s}{2} \int d^3\mathbf{r} \left| \left(\nabla \theta + \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \right|^2 \quad (8.40)$$

où

$$\rho_s = \frac{\hbar^2}{m^*} |\psi|^2 \quad (8.41)$$

s'appelle la rigidité superfluide. Elle décrit le fait que dans un supraconducteur, la phase du paramètre d'ordre veut être la même partout. Pour être plus précis, on choisit une jauge particulière, par exemple celle de London où $\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$. Alors, tout gradient de θ coûte de l'énergie une fois la jauge fixée. Le système a un ordre à longue portée dans la phase. Évidemment, une phase globale (indépendante de $\mathbf{r}$) reste indéterminée. Lorsqu'on en choisit une, on dit qu'on a une brisure spontanée de l'invariance de jauge globale. On permet au nombre total de particules de fluctuer, mais localement le nombre de particules est conservé.

Remarque 1 Fixer $\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$ ne spécifie pas complètement la jauge. Par exemple, $\mathbf{A} = Bx\hat{\mathbf{y}}$ représente le même champ magnétique que $\mathbf{A} = -By\hat{\mathbf{x}}$ et ces deux expressions satisfont toutes les deux $\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$. Elles sont reliées par le changement de jauge $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} - \nabla\chi$ où $\chi = Bxy$. Ce n'est pas surprenant. Dans le cas indépendant du temps, n'importe quel changement de jauge tel que $\nabla^2\chi = 0$ satisfera la condition de London. Pour spécifier la jauge il faut par exemple choisir $\mathbf{A} = Bx\hat{\mathbf{y}}$ puis ne pas permettre de changements de jauge χ qui ne satisfont pas $\chi = 0$ à l'infini. Cette condition aux limites avec $\nabla^2\chi = 0$ fixe définitivement la jauge puisque $\chi = 0$ est la seule solution. Les changements de phase additionnels de la fonction d'onde $\nabla\theta$ ne font donc qu'augmenter l'énergie libre puisqu'ils ne peuvent éliminer $\mathbf{A}$. En effet, $\nabla \times (\nabla\theta) = \mathbf{0}$ et $\nabla \times \mathbf{A} \neq \mathbf{0}$ donc même si $\mathbf{A}$ et $\nabla\theta$ sont des vecteurs qui sont identiques en un point, leurs dérivées ne peuvent être identiques donc ils deviendront différents ailleurs. Ce qui vient d'être dit n'est valable que pour un supraconducteur qui n'a pas de "trous", c'est-à-dire où tous les contours peuvent être déformés continuellement et où θ est univalué.

8.2.4 Longueur de pénétration, effet Meissner-Ochsenfeld

Avec la définition précédente de la rigidité superfluide, on peut écrire le courant correspondant à $|\psi|^2$ constant. On obtient

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_s &= -\frac{e\hbar}{m^*i}2i\nabla\theta|\psi|^2 - \frac{(2e)^2}{m^*}|\psi(\mathbf{r})|^2\mathbf{A} \\ &= -\frac{2e}{\hbar}\rho_s\left(\nabla\theta + \frac{2e}{\hbar}\mathbf{A}\right).\end{aligned}\quad (8.42)$$

En présence d'un champ magnétique, si on minimise l'énergie libre avec $\nabla\theta = 0$, on voit que

$$\mathbf{j}_s = -\left(\frac{2e}{\hbar}\right)^2\rho_s\mathbf{A} \quad (8.43)$$

$$= -\left(\frac{2e}{\hbar}\right)^2\frac{\hbar^2}{m^*}|\psi|^2\mathbf{A} = -\frac{(2e)^2}{m^*}|\psi|^2\mathbf{A} \quad (8.44)$$

On définit la fraction superfluide n_s par l'équation de London,

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_se^2}{m_e}\mathbf{A} \quad (8.45)$$

où m_e est la masse de l'électron. En utilisant $m^* = 2m_e$ les deux derniers résultats nous permettent d'identifier

$$n_s = 2|\psi|^2. \quad (8.46)$$

À partir de l'équation de London, on peut déduire l'effet Meissner. En effet, les équation de Maxwell nous donnent

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0\mathbf{j}_s \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) &= \mu_0\nabla \times \mathbf{j}_s \\ &= -\frac{n_se^2}{m_e}\mu_0\nabla \times \mathbf{A} \\ &= -\frac{n_se^2}{m_e}\mu_0\mathbf{B}\end{aligned}\quad (8.47)$$

Utilisant l'identité vectorielle $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2(\mathbf{B})$, cette dernière équation se réécrit

$$\nabla^2\mathbf{B} = \frac{n_se^2}{m_e}\mu_0\mathbf{B}. \quad (8.48)$$

Pour fins d'illustration, prenons une paroi entre le vide et un supraconducteur située perpendiculairement à l'axe $\mathbf{x}$. Alors $\mathbf{B} = B_y(x)\hat{\mathbf{y}}$ et la solution de l'équation précédente est

$$B_y(x) = B_y(0)e^{-x/\lambda_L} \quad (8.49)$$

où la longueur de pénétration de London λ_L est donnée par

$$\lambda_L^{-2} = \frac{n_se^2}{m_e}\mu_0 = \frac{2|\psi|^2e^2}{m_e}\mu_0. \quad (8.50)$$

Utilisant la valeur de $|\psi|^2$ obtenue sous T_c par la théorie Ginzburg Landau, on peut réécrire

$$\lambda_L^{-2} = \frac{2e^2a'(T_c - T)}{m_e b}\mu_0. \quad (8.51)$$

Cette longueur est différente de la longueur de corrélation $\xi(T)$. Cependant le rapport suivant est indépendant de la température et joue un rôle crucial pour déterminer si le supraconducteur auquel nous avons affaire est de type II ou de type I.

$$\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)} = \left(\frac{\frac{m_e b}{2e^2 a' (T_c - T) \mu_0}}{\frac{\hbar^2}{4m_e a' (T_c - T)}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2m_e^2 b}{\hbar^2 e^2 \mu_0} \right)^{1/2} \quad (8.52)$$

Lorsque $\kappa < 1/\sqrt{2}$ on a un supraconducteur de type I, autrement il est de type II.

Exemple 1 Pour le plomb, qui est de type I, on a $\xi_0 = 960 \text{ \AA}$, $\lambda_L(0) = 305 \text{ \AA}$ selon R. F. Gasparovic et W. L. McLean, *Phys. Rev. B* **2**, 2519 (1970). Pour la plupart des supraconducteurs, (incluant les hauts T_c) la longueur de pénétration est de l'ordre de 100 nm où 1000 Å. Cette longueur a été mesurée entre autres par spectroscopie par muon à TRIUMF en Colombie Britannique. Dans les supraconducteurs à haute température, la longueur de corrélation ξ_0 est très petite, de l'ordre de 10 à 100 Å. Elle peut en principe être mesurée par H_{c2} lorsqu'on a une bonne théorie de la supraconductivité!

Remarque 2 La longueur de pénétration est reliée à la fréquence plasma par la vitesse de la lumière. En effet, la fréquence plasma pour un gaz d'électrons de densité n_s est $\omega_p^2 = n_s e^2 / (m \varepsilon_0)$. Donc, $\lambda_L^{-2} = \frac{n_s e^2}{m_e} \mu_0 = \omega_p^2 \mu_0 \varepsilon_0$. Or on a que $c^2 = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1}$ donc, $\omega_p^2 \lambda_L^2 = c^2$.

8.2.5 Quantification du flux

Considérons un anneau plus mince que la longueur de pénétration, de telle sorte que le champ magnétique est constant sur l'épaisseur de l'anneau. La fonction d'onde des paires doit être périodique sur l'anneau, donc en coordonnées cylindriques

$$\psi(r, \phi, z = 0) = \psi_0 e^{-in\theta} \quad (8.53)$$

pour que sous $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$ la fonction d'onde de paire revienne à sa valeur. Il est important de noter que cette forme de la fonction d'onde n'est possible qu'à cause du "trou", ou d'une singularité à $r = 0$ comme nous le verrons dans le cas du tourbillon à la section suivante. S'il n'y a pas de point particulier (de trou) on peut prendre $r = 0$ et θ ne peut pas prendre un continuum de valeurs $\psi_0 e^{-in\theta}$ à cet endroit.

Un champ magnétique uniforme peut être représenté sur l'anneau de rayon R par

$$A_\phi = \frac{\Phi}{2\pi R} \quad (8.54)$$

puisque

$$\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \int \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} \quad (8.55)$$

$$= \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = 2\pi R A_\phi. \quad (8.56)$$

Pour simplifier la discussion on a supposé que la longueur de pénétration est beaucoup plus grande que l'épaisseur de l'anneau. On peut répéter l'argument pour des anneaux plus larges en se plaçant à l'intérieur de la longueur de pénétration (voir les remarques à la fin de cette section). Substituant dans l'expression

pour l'énergie libre en présence d'un champ magnétique $\mathbf{B}$ lorsque la grandeur du paramètre d'ordre est constante, Eq.(8.39) on trouve

$$F_s(T, \mathbf{A}) = F_s(T, \mathbf{A} = \mathbf{0}) + \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left(\frac{-in}{R} + \frac{2e}{\hbar} i \frac{\Phi}{2\pi R} \right) \right|^2 |\psi|^2 \right] \quad (8.57)$$

$$+ \frac{1}{2\mu_0} \int B^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (8.58)$$

où on a utilisé

$$\nabla X = \frac{\partial X}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{r}} + \frac{1}{r} \frac{\partial X}{\partial \phi} \hat{\mathbf{e}}_{\phi} + \frac{\partial X}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{z}}. \quad (8.59)$$

L'énergie magnétique $\int B^2(\mathbf{r})$ est proportionnelle à Φ^2 et dépend de l'inductance de la boucle Le terme dominant est l'autre terme. Il se réécrit

$$V \frac{\hbar^2}{2m^* R^2} \left| \left(-n + \frac{2e}{\hbar} \frac{\Phi}{2\pi} \right) \right|^2 |\psi|^2 \quad (8.60)$$

et est minimum lorsque

$$\Phi = n\Phi_0 \quad (8.61)$$

où

$$\Phi_0 \equiv \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (8.62)$$

est le quantum de flux. Si on réchauffe une boucle et qu'on applique un champ magnétique, un flux $n\Phi_0$ proche du flux Φ appliqué restera dans la boucle lorsqu'on abaissera la température sous T_c . Ce flux persiste même si on enlève le champ extérieur.

Remarque 3 Dans cette géométrie, c'est comme si dans l'énergie libre Eq.(8.57) on avait compensation de $\nabla\theta$ et de $\mathbf{A}$ dans la notation plus générale de l'Éq.(8.39). Ceci est possible parce que dans la géométrie considérée, le gradient a la propriété $\oint \nabla\theta \cdot d\ell = 2\pi n$ ce qui n'est normalement pas possible pour un vrai gradient dont l'intégrale sur un parcours fermé doit s'annuler. On peut aussi remarquer que $\nabla \times \nabla\theta$ ne s'annule pas partout pour cette variable θ puisqu'elle n'est pas continue. Il y a un endroit elle prend la valeur 2π juste à côté de l'endroit où elle prend la valeur zéro. Autrement dit, les propriétés géométriques globales (topologie) sont importantes ici puisque l'énergie libre est une intégrale sur tout l'espace. Dans le cas d'un supraconducteur homogène simplement connexe (pas de trou) on avait que $\nabla\theta = 0$ était la solution d'énergie libre minimale. Ce n'est plus le cas ici. Rappelons qu'on parle de $\theta(\mathbf{r})$ qui ne sont pas de simples changements de jauge, i.e. qui ne s'annulent pas à l'infini même lorsqu'ils satisfont $\nabla^2\theta = 0$.)

Remarque 4 Le courant, tel que donné par l'Éq.(8.42), s'annule dans cette situation où le champ magnétique est constant sur l'épaisseur de l'anneau. Dans le cas d'un anneau épais le champ magnétique doit s'annuler loin des bords de l'anneau, au milieu de sa circonférence. Il circule un courant sur le bord extérieur de l'anneau et un courant de sens opposé sur le bord intérieur de l'anneau qui permettent d'écranter le champ externe de telle sorte que $\mathbf{B}$ s'annule au milieu de la circonférence de l'anneau. Étrangement, le potentiel vecteur ne s'annule pas à cet endroit puisque $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$ doit être égal au flux passant à travers l'anneau. Encore une fois, comme il faut que la fonction d'onde soit univaluée, on retrouve que l'énergie libre est minimale pour $|\nabla\theta + \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A}|^2 = 0$, i.e. $|\left(\frac{-in}{R} + \frac{2e}{\hbar} i \frac{\Phi}{2\pi R}\right)|^2 = 0$. Dans ce cas aussi, il n'y a pas de courant entre les bords intérieur et extérieur de

l'anneau. On peut refaire le problème au long pour cette situation de la façon suivante. L'équation de Ginzburg-Landau en présence d'un champ magnétique couplé minimalement s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\nabla + \frac{2ei}{\hbar} \mathbf{A} \right)^2 \psi(\mathbf{r}) + a'(T - T_c) \psi(\mathbf{r}) + b\psi(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 = 0. \quad (8.63)$$

Sachant par le théorème de Stokes que $\iint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \Phi$, on obtient par symétrie $\mathbf{A} = \frac{\Phi}{2\pi R} \hat{\mathbf{e}}_\phi$ sur toute la plage de rayons R où le champ magnétique s'annule dans l'anneau. Posant $\psi(\mathbf{r}) = |\psi| e^{i\theta(\mathbf{r})}$ l'équation aux dérivées partielles ci-dessus s'écrit en coordonnées polaires

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{i}{R} \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \hat{\mathbf{e}}_\phi + \frac{2ei}{\hbar} \frac{\Phi}{2\pi R} \hat{\mathbf{e}}_\phi \right)^2 + a'(T - T_c) + b|\psi|^2 \right) |\psi| e^{i\theta(\mathbf{r})} = 0. \quad (8.64)$$

où on a utilisé que

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} + A_r \right) + \frac{\partial A_z}{\partial z} = \frac{1}{R} \frac{\partial \left(\frac{\Phi}{2\pi R} \right)}{\partial \phi} = 0. \quad (8.65)$$

On a une solution donnée par

$$\begin{aligned} a'(T - T_c) + b|\psi|^2 &= 0 \\ |\psi|^2 &= \frac{a'(T_c - T)}{b}, \end{aligned}$$

et

$$\frac{i}{R} \frac{\partial \theta}{\partial \phi} + \frac{2ei}{\hbar} \frac{\Phi}{2\pi R} = 0 \quad (8.66)$$

$$\theta = -\frac{2e}{\hbar} \frac{\Phi}{2\pi} \phi + cte = -\frac{2e}{\hbar} \Phi \phi + cte. \quad (8.67)$$

Comme la fonction d'onde doit avoir une valeur unique en chaque point, il faut que θ augmente d'un multiple de 2π lorsque ϕ augmente de 2π , ce qui donne que

$$\Phi = n \frac{h}{2e} = n\Phi_0 \quad (8.68)$$

où n est un entier positif ou négatif et Φ_0 est le quantum de flux supraconducteur par définition.

Remarque 5 Le cas que nous venons de discuter nous permet de comprendre un peu plus en détails la stabilité du supercourant dans une boucle. Pour que le courant diminue, il faut expulser un quantum de flux, mais pour ce faire il faut que ce flux traverse la boucle, ce qui coûte de l'énergie puisqu'elle est supraconductrice.

8.2.6 Tourbillon de London⁷

Dans un supraconducteur de type II, $\kappa > 1/\sqrt{2}$, i.e. $\lambda > \xi/\sqrt{2}$, le champ magnétique pénètre sous la forme de "tourbillons" ou "vortex" en anglais. Un tourbillon est une structure cylindrique formée d'un coeur normal de rayon ξ où le champ

⁷J.F. Annett, section 3.9

magnétique est libre de se concentrer. Le champ s'atténue ensuite sur une distance λ_L où un courant supraconducteur non-nul circule. La condition de continuité du paramètre d'ordre implique que le flux magnétique est quantifié en unités de Φ_0 , comme nous avons vu à la section précédente.

Physiquement, pourquoi peut-on s'attendre à ce qu'il se forme des tourbillons seulement lorsque $\lambda > \xi$ et pas lorsque $\lambda < \xi$? Le terme en $\mathbf{B}^2$ dans l'énergie libre favorise une distribution uniforme du champ magnétique ($1^2 + 1^2 < 0 + 2^2$). Ce n'est qu'à cause de l'énergie de condensation que le champ magnétique est expulsé dans un type I. Lorsque $\lambda < \xi$, il n'y a rien à gagner à faire entrer le champ magnétique sous forme de tourbillons pour $H < H_{c1}$ puisque le champ magnétique demeure confiné à l'intérieur d'une petite région normale de rayon ξ . Dans le cas contraire cependant, on ne paie qu'un petit prix en énergie de condensation en créant le coeur du tourbillon et on permet au champ magnétique d'être uniforme sur une plus grande distance contrôlée par λ . C'est la compétition entre énergie de condensation et énergie associée à la compression du champ magnétique qui détermine l'existence des supraconducteurs de type II. C'est comme si l'énergie de surface entre état normal et supraconducteur devenait subitement négative dans un type II. Il y a avantage à créer des régions normales, mais le flux traversant celles-ci est quantifié.

On peut étudier la structure des tourbillons de façon plus détaillée en procédant ainsi. Partons de l'équation Eq.(8.48) décrivant la valeur du champ magnétique en présence du courant superconducteur induit par ce champ magnétique. Écrivant le Laplacien en coordonnées cylindriques et utilisant l'expression pour la longueur de pénétration de London, on obtient

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B_z}{\partial r} - \frac{B_z}{\lambda_L^2} = 0. \quad (8.69)$$

La solution de cette équation est donnée par la fonction de Bessel modifiée $K_0(r/\lambda_L)$

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_L^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda_L}\right) \quad (8.70)$$

où la valeur de la constante est déterminée par la condition de quantification du flux

$$\Phi_0 = \int B_z(r) d^2\mathbf{r}. \quad (8.71)$$

On peut étudier un peu plus en détail la forme du vortex. Pour $r \ll \lambda_L$, le développement de la fonction de Bessel modifiée nous donne

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_L^2} \ln\left(\frac{\lambda_L}{r}\right). \quad (8.72)$$

Le champ magnétique semble diverger à $r = 0$, mais on sait que le système deviendra normal (c'est le coeur du tourbillon) sur une distance de l'ordre ξ qui agit comme une coupure pour les petits r . En effet, il faut se souvenir que l'équation de départ Éq.(8.69) n'est valable que pour $|\psi|^2$ constant. En d'autres mots, pour faire le problème de façon plus rigoureuse, il faudrait résoudre simultanément $\nabla \times B_z = \mu_0 \mathbf{j}_s$ et l'équation de Ginzburg-Landau plus générale Eq.(8.21) qui permet à $|\psi|^2$ de dépendre de la position. La solution de cette dernière équation a certainement la propriété que $|\psi|^2 = 0$ lorsque le courant devient trop grand. Or le courant correspondant au champ magnétique que nous venons de calculer s'obtient de $\nabla \times B_z = \mu_0 \mathbf{j}_s$ et semble aussi diverger

$$\mathbf{j}_s \sim \frac{\hat{\mathbf{e}}_\phi}{r}. \quad (8.73)$$

Plutôt que de faire le calcul détaillé, on suppose simplement que ξ agit comme une coupure franche. Le matériau est normal pour $r < \xi$ et supraconducteur avec une valeur de $|\psi|^2$ constante pour $r > \xi$. Il est clair que les détails de ce modèle ne s'appliquent que lorsque $\xi \ll r \ll \lambda_L$. Pour $r \gg \lambda_L$, la forme asymptotique de la fonction de Bessel modifiée donne

$$B_z(r) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_L^2} \sqrt{\frac{\pi\lambda_L}{2r}} e^{-\left(\frac{r}{\lambda_L}\right)}. \quad (8.74)$$

En résumé donc, le champ magnétique est grand et à peu près constant à l'intérieur du coeur du tourbillon, il décroît logarithmiquement sur la distance $\xi \ll r \ll \lambda_L$ puis exponentiellement pour $r \gg \lambda_L$. Le courant superfluide devient exponentiellement petit loin du coeur du tourbillon. L'énergie cinétique associée au supercourant est importante surtout à l'intérieur du rayon λ_L .

8.3 Théorie de Bardeen, Cooper, Schrieffer (1957)

En 1950, Frölich émet l'hypothèse que l'interaction électron-phonon était importante pour la supraconductivité. Ceci fut confirmé par l'observation de *l'effet isotopique*, par Maxwell et Reynolds *et al.* (1950) qui mit en évidence le fait que dans les supraconducteurs connus alors, la température critique diminue comme $M^{-\alpha}$ où $\alpha = 1/2$. Il n'y a donc pas de transition pour un réseau qui ne peut pas vibrer ($M = \infty$). À cause des effets de retard, l'interaction électron-phonon peut mener à une attraction effective entre électrons, malgré la présence de répulsion coulombienne.

Dans un premier temps, nous démontrerons dans le cadre d'un modèle simplifié et avec une approche élémentaire, que le phénomène d'attraction entre électrons peut se produire. Le résultat tient même pour un modèle plus réaliste. Ensuite, nous traiterons l'effet de cette interaction en théorie de champ moyen pour obtenir la théorie BCS, puis nous en tirerons les conséquences. Le premier élément important de la théorie BCS est le phénomène d'attraction entre électrons dont nous venons de parler. Le deuxième ingrédient est celui de la formation de paires de Cooper et le dernier est celui de la cohérence entre ces paires. Pour des raisons de temps, nous ne ferons pas le "problème de Cooper", i.e. celui de deux électrons soumis à une attraction en présence d'une mer de Fermi passive dont le rôle n'est que d'éliminer des états accessibles pour les deux électrons à travers le principe de Pauli. Le résultat de ce calcul est qu'un état lié se forme pour une attraction même infinitésimale. Lorsqu'il y a deux électrons seulement sans mer de Fermi, cela prend une valeur minimale de l'interaction pour que la paire se forme.

8.3.1 Mécanisme d'attraction dans le modèle du jellium⁹

On veut une expression pour un potentiel $U(\mathbf{r})$ effectif qui tient compte de l'interaction de Coulomb et des effets de retard. Dans le modèle du *jellium*, on considère un système formé de n électrons par cm^3 de masse m et de charge $-e$ et d'ions de masse M et de charge $+Ze$, le système global étant évidemment neutre avec

⁹P.G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Sec. 4.2

n/Z ions par cm^3 . On ne tient compte que des interactions électrostatiques et on suppose que les ions forment un fluide continu. Ce modèle néglige

a) les interactions répulsives à courte portée venant de la répulsion due au principe de Pauli et aux électrons de valence

b) le fait que les fonctions d'onde doivent être orthogonales à celles des électrons de valence

c) les phonons transversaux.

Dans ce modèle simple, l'interaction effective entre électrons sera de la forme

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\mathbf{q},\omega)q^2}. \quad (8.75)$$

Notre objectif est de calculer la constante diélectrique. Évidemment, il est très inattendu (et incorrect) de voir apparaître la fréquence dans un hamiltonien. Il faut plutôt penser en fonction de la théorie des perturbations où les dénominateurs d'énergie contiennent des énergies. Le calcul de la constante diélectrique se fait comme suit. Nos équations de départ sont

a) L'équation de Poisson, qui nous donne le champ électrique qui agira ensuite sur les charges. À partir de la première équation de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (8.76)$$

où ρ est la densité de charge, on utilise $\mathbf{E} = -\nabla V$, ce qui donne

$$\nabla^2 V = -\frac{1}{\epsilon_0} (\rho_i + \rho_e + \delta\rho) \quad (8.77)$$

où ρ_i est la densité d'ions, ρ_e la densité d'électrons et $\delta\rho$ une charge "externe" qui dépend du temps et de l'espace. La constante diélectrique que nous cherchons est définie par

$$\nabla^2 V = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \delta\rho \quad (8.78)$$

ou, autrement dit, par

$$\epsilon = \frac{\delta\rho}{\rho_i + \rho_e + \delta\rho}. \quad (8.79)$$

Si nous parvenons à trouver deux autres équations pour ρ_i et ρ_e nous aurons résolu le problème. Commençons par une équation pour ρ_i . Comme le problème que nous voulons faire est dynamique, l'autre équation dont nous avons besoin pour relier ρ_i au potentiel est

b) l'équation du mouvement (Newton) pour la densité de courant des ions en présence du champ électrique

$$M \frac{d\mathbf{j}_i}{dt} = Mne \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = ne (Ze\mathbf{E}) \quad (8.80)$$

où on a utilisé que la densité de charge ionique à l'équilibre est la même que la densité de charge électronique, c'est-à-dire $j_i = (n/Z) Ze v$. On néglige l'amortissement ici et de plus on suppose qu'on étudie les grandes longueur d'onde où les termes qui dépendent du gradient du courant sont négligeables. On garde les dérivées temporelles car la dynamique des ions est importante aux échelles de temps qui nous concernent. Le courant est celui qui entre dans l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0. \quad (8.81)$$

Dans l'approximation où les amplitudes d'oscillations sont petites, on peut remplacer $d\mathbf{j}_i/dt$ par une dérivée partielle. Prenant la dérivée partielle par rapport au

temps de l'équation de continuité et éliminant le courant et le potentiel à l'aide des équations qui la précèdent, on obtient

$$\frac{\partial^2 \rho_i}{\partial t^2} = \frac{nZe^2}{M} \nabla^2 V \quad (8.82)$$

$$= -\frac{nZe^2}{M\varepsilon_0} (\rho_i + \rho_e + \delta\rho) \quad (8.83)$$

La transformée de Fourier par rapport au temps et à l'espace de cette équation nous donne

$$\omega_i^2 \rho_i(\mathbf{q}, \omega) = \omega_i^2 (\rho_i(\mathbf{q}, \omega) + \rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \delta\rho(\mathbf{q}, \omega)) \quad (8.84)$$

$$\omega_i^2 = \frac{nZe^2}{M\varepsilon_0}. \quad (8.85)$$

Typiquement, $\omega_i \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Nous avons obtenu une équation décrivant comment la charge des ions répond à la présence de toutes les autres charges. Il nous manque une équation décrivant comment les électrons répondent à toutes les charges à travers la façon dont ils répondent au potentiel électrostatique. La grande simplification qu'on peut faire ici vient du fait que les temps caractéristiques pour que les électrons répondent, soit $\hbar/E_F$ et $1/\omega_p$ (où ω_p est la fréquence plasma) sont beaucoup plus courts que le temps caractéristique associé aux oscillations plasma des ions. En effet, on a que $\omega_p \sim (M/m)^{1/2} \omega_i$. En d'autres mots, nous sommes dans l'approximation de Born-Oppenheimer où les électrons s'ajustent aux ions instantanément.

c) L'équation qui nous manque est obtenue de l'approximation de Thomas Fermi, qui pose que la densité s'ajuste au potentiel électrochimique pour garder le potentiel chimique (E_F) constant

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2(\mathbf{r})}{2m} - eV(\mathbf{r}) \quad (8.86)$$

où on suppose que la relation entre densité et vecteur d'onde de Fermi est donnée *localement* à $T = 0$ par

$$n_e = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \theta(|\mathbf{k}_F| - |\mathbf{k}|) = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 \quad (8.87)$$

Substituant dans l'équation qui donne le potentiel chimique constant, on a

$$k_F^2(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} (E_F + eV(\mathbf{r})) = k_F^2 + \frac{2m}{\hbar^2} eV(\mathbf{r}) \quad (8.88)$$

$$= k_F^2 \left(1 + \frac{eV(\mathbf{r})}{E_F} \right). \quad (8.89)$$

Dans l'approximation où les variations de potentiel électrostatique sont petites par rapport à l'énergie de Fermi, on peut approximer

$$\begin{aligned} k_F^3(\mathbf{r}) &= k_F^3 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{eV(\mathbf{r})}{E_F} \right) \\ \rho_e(\mathbf{r}) &= -en \left(1 + \frac{3}{2} \frac{eV(\mathbf{r})}{E_F} \right) \end{aligned} \quad (8.90)$$

$$\rho_e(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{3n}{2} \frac{e^2 V(\mathbf{q}, \omega)}{E_F}. \quad (8.91)$$

On a négligé les termes qui dépendent de la dérivée par rapport au temps de la densité électronique. On connaît le potentiel en fonction des densités grâce à

l'équation de Poisson Eq.(8.77) donc la dernière équation se réécrit

$$\rho_e(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{3n}{2} \frac{e^2}{E_F \varepsilon_0 q^2} (\rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \rho_i(\mathbf{q}, \omega) + \delta\rho(\mathbf{q}, \omega)) \quad (8.92)$$

$$= -\frac{q_{TF}^2}{q^2} (\rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \rho_i(\mathbf{q}, \omega) + \delta\rho(\mathbf{q}, \omega)) \quad (8.93)$$

où la dernière équation définit le vecteur d'onde qui correspond à la longueur d'écrantage de Thomas Fermi

$$q_{TF}^2 = \frac{3n}{2} \frac{e^2}{E_F \varepsilon_0}. \quad (8.94)$$

On connaît maintenant la densité ionique Eq.(8.84) et la densité électronique Éq.(8.92) en fonction de la densité totale. La somme des deux résultats s'écrit sous la forme

$$\begin{aligned} \rho_i(\mathbf{q}, \omega) + \rho_e(\mathbf{q}, \omega) &= \left(\frac{\omega_i^2}{\omega^2} - \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) (\rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \rho_i(\mathbf{q}, \omega) + \delta\rho(\mathbf{q}, \omega)) \quad (8.95) \\ \delta\rho(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{\left(\frac{\omega_i^2}{\omega^2} - \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right)} \left(1 - \frac{\omega_i^2}{\omega^2} + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) (\rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \rho_i(\mathbf{q}, \omega)) \end{aligned}$$

En utilisant ce résultat dans la définition de la constante diélectrique Eq.(8.79), on obtient, en exprimant toutes les densités en fonction de $\rho_e(\mathbf{q}, \omega) + \rho_i(\mathbf{q}, \omega)$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\frac{1}{\left(\frac{\omega_i^2}{\omega^2} - \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right)} \left(1 - \frac{\omega_i^2}{\omega^2} + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right)}{1 + \frac{1}{\left(\frac{\omega_i^2}{\omega^2} - \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right)} \left(1 - \frac{\omega_i^2}{\omega^2} + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right)} \\ &= \left(1 - \frac{\omega_i^2}{\omega^2} + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \right) \quad (8.96) \end{aligned}$$

Le modes de vibration des phonons correspondent au cas où il y a des oscillations spontanées du système en l'absence de charges extérieures, c'est-à-dire quand $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$. Ceci se produit lorsque

$$\begin{aligned} \omega^2 q^2 &= \omega_i^2 q^2 - \omega^2 q_{TF}^2 \\ \omega^2 &= \omega_i^2 \frac{q^2}{q_{TF}^2 + q^2} \equiv \omega_{\mathbf{q}}^2. \quad (8.97) \end{aligned}$$

On peut vérifier que la longueur d'écrantage de Thomas Fermi est très courte, de l'ordre de l'inverse de la longueur d'onde de Fermi. Ainsi, à grande longueur d'onde,

$$\omega_{\mathbf{q}} \simeq c_s q \quad (8.98)$$

où la vitesse du son est donnée approximativement par

$$c_s = \frac{\omega_i}{q_{TF}}. \quad (8.99)$$

C'est la relation de Bohm-Staver, qui donne une bonne approximation pour la vitesse du son dans les métaux qui ne sont pas des métaux de transition si on utilise pour Z le nombre d'électrons de valence.

Notre objectif était de trouver l'interaction effective entre les électrons à l'aide de la constante diélectrique. C'est fait.

$$\begin{aligned}
\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(\mathbf{q},\omega)q^2} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0q^2} \frac{\omega^2q^2}{\omega^2q^2 - \omega_i^2q^2 + \omega^2q_{TF}^2} \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{q^2 + q_{TF}^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{q^2 + q_{TF}^2} \left(1 + \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \right) \quad (8.100)
\end{aligned}$$

Le premier terme est l'interaction de Coulomb écrantée telle qu'on peut l'obtenir en absence de phonons ($\omega_{\mathbf{q}} = 0$). Le deuxième terme vient de l'interaction électron-phonon et il peut être négatif pour les fréquences plus petites que les fréquences phononiques. Il peut même être très négatif près de la résonance. En première approximation on dit que l'interaction est attractive pour les fréquences plus petites que la fréquence de Debye. C'est le retard (ω petit) qui fait que l'interaction peut être attractive.

8.3.2 Hamiltonien de BCS réduit et état supraconducteur

La théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau basée sur un paramètre d'ordre ayant une symétrie $U(1)$ comme une fonction d'onde nous a permis de comprendre beaucoup d'aspects de la phénoménologie des supraconducteurs: L'effet Meissner, l'existence de deux champs critiques (associés à l'existence de deux longueurs), la relation entre champ critique et énergie de condensation, les courants persistants dans un anneau, la quantification du flux, le saut de chaleur spécifique. La théorie BCS nous permettra de comprendre comment l'attraction effective mène à la rigidité de phase et nous donnera une théorie où il y a un gap qui se manifeste entre autres dans la chaleur spécifique, l'atténuation ultrasonore, la résistivité à fréquence finie. Elle expliquera naturellement l'effet isotopique et permettra de calculer le rapport entre le gap à température nulle et T_c , une prédiction qui s'est avérée.

Hamiltonien BCS réduit

Avec le changement de base

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad (8.101)$$

$$c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} = \int \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} d^3\mathbf{r} \quad (8.102)$$

$$\int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = V\delta_{\mathbf{q},0} \quad (8.103)$$

on a que

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{q}) &= \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_{\sigma} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\
&= \sum_{\sigma} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}',\sigma} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \\
&= \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} \quad (8.104)
\end{aligned}$$

et la partie hamiltonien à deux corps s'écrit

$$H_I = \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} U(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma} \quad (8.105)$$

où par définition,

$$U(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \mathbf{U}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (8.106)$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{U}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (8.107)$$

Dans leur article de 1957, Bardeen-Cooper et Schrieffer partent d'un hamiltonien réduit très simplifié, ayant en tête que pour des énergies plus petites que l'énergie de Debye $\hbar\omega_D$, le potentiel effectif entre deux électrons peut devenir attractif. Retournons à notre Hamiltonien d'interaction général Éq.(8.105). Partant de l'idée de Cooper, on veut savoir comment traiter en champ moyen l'effet de l'attraction sur les paires d'électron de centre de masse nulle.

L'idée générale est que $c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger$ joue presque le rôle d'un boson $b_{\mathbf{p}}^\dagger$. Les relations de commutation de sont pas exactement les mêmes, mais nous voulons utiliser l'idée générale que la superfluidité pourra être décrite par une valeur moyenne non nulle de $b_{\mathbf{p}}^\dagger$ dans l'état supraconducteur. Cette valeur moyenne, $\langle c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \rangle$ se retrouve dans l'équation de Ginzburg-Landau dans le rôle de fonction d'onde de paire. De la même façon que la suprafluidité pouvait être décrite par un ordre à longue portée hors-diagonal dans la matrice densité à une particule, ici ce phénomène apparaîtra dans la matrice densité à deux particules puisque chaque boson sera formé de deux fermions. L'état champ moyen que nous trouverons sera décrit par un état cohérent, comme vous le calculerez dans le devoir.

Dans l'esprit de la théorie de Weiss, nous supposons que $\langle c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger \rangle$ est non nul. Comme l'état fondamental conserve la quantité de mouvement et le spin, il faut que $\langle c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger \rangle = \langle c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}, -\sigma}^\dagger \rangle \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \delta_{\sigma, -\sigma'}$. En tenant compte de l'invariance sous rotation pour les spins, l'hamiltonien d'essai que nous utiliserons pour la théorie champ moyen s'écrit à partir de l'expression générale Éq.(8.105) et de quelques changement de variables comme $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p}$ et $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}'$

$$\begin{aligned} H_E - \mu N &= H_0 - \mu N + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \langle c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle \\ &= H_0 - \mu N + \sum_{\mathbf{p}} \left(\Delta_{\mathbf{p}}^* c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow} + c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \Delta_{\mathbf{p}} \right) \end{aligned} \quad (8.108)$$

où on a défini

$$\Delta_{\mathbf{p}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle. \quad (8.109)$$

La forme de $U(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ sera discutée plus tard, mais ici nous gardons à l'esprit que ce potentiel est attractif pour des états qui sont à l'intérieur d'une coque d'énergie de taille $\hbar\omega_D$ autour du niveau de Fermi.

Pour la partie cinétique de l'hamiltonien on écrit

$$H_0 - \mu N = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} (\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu) c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}, \sigma} \quad (8.110)$$

$$\equiv \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \zeta_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}, \sigma}. \quad (8.111)$$

Dans le modèle du jellium, $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \hbar^2 \mathbf{p}^2 / 2m_e$ mais on peut prendre une relation de dispersion plus générale. Sous forme matricielle, la combinaison de tous ces termes nous donne, à une constante près

$$H_E - \mu N = \sum_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{p}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \zeta_{\mathbf{p}} & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}}^* & -\zeta_{-\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (8.112)$$

Comme dans le cas de l'antiferroaimant, on veut trouver une transformation canonique qui diagonalise la matrice. Lorsque ce sera fait, les $c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger$ seront des combinaisons linéaires des opérateurs propres qui diagonalisent l'hamiltonien. Ces combinaisons linéaires feront intervenir $\Delta_{\mathbf{p}}$. Pour déterminer la valeur de $\Delta_{\mathbf{p}}$, il suffira donc de substituer pour les $c_{\mathbf{p}\sigma}$ de l'équation définissant $\Delta_{\mathbf{p}}$, Éq.(8.109), les combinaisons linéaires d'opérateurs propres et nous obtiendrons alors une équation auto-cohérente pour $\Delta_{\mathbf{p}}$. C'est la même procédure que celle que nous avons employé dans la théorie de Weiss du modèle d'Ising.

Cette fois-ci, dans la diagonalisation ce sont les relations d'anticommutation qu'on veut préserver. Soit le spineur de Nambu, qu'on définit par

$$\Psi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (8.113)$$

on a alors que l'anticommutateur est donné par

$$\left\{ \Psi_{\mathbf{p},i}, \Psi_{\mathbf{p}',j}^\dagger \right\} = \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{i,j} \quad (8.114)$$

où i et j identifient les composantes du spineur de Nambu. Dans le cas des bosons de Holstein-Primakov nous avons une matrice de Pauli à droite. Cette fois-ci nous avons l'identité, donc n'importe quelle transformation unitaire des spineurs de Nambu satisfera les relations d'anticommutation. On peut donc procéder par des moyens standards puisque la matrice à diagonaliser est hermitienne et donc diagonalisable par une transformation unitaire. Nous allons donner deux façons de trouver la matrice de transformation unitaire.

Méthode de diagonalisation standard

Les valeurs propres $E_{\mathbf{p}}$ sont donc données par l'équation caractéristique

$$(\lambda_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}})(\lambda_{\mathbf{p}} + \zeta_{\mathbf{p}}) - |\Delta_{\mathbf{p}}|^2 = 0 \quad (8.115)$$

où on a utilisé $\zeta_{\mathbf{p}} = \xi_{-\mathbf{p}}$ valable pour un réseau ayant une symétrie d'inversion. Les solutions sont

$$\lambda_{\mathbf{p}} = \pm E_{\mathbf{p}} = \pm \sqrt{\zeta_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2} \quad (8.116)$$

et les vecteurs propres obéissent à l'équation

$$\begin{pmatrix} \pm E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}} & -\Delta_{\mathbf{p}} \\ -\Delta_{\mathbf{p}}^* & \pm E_{\mathbf{p}} + \zeta_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1\mathbf{p}} \\ a_{2\mathbf{p}} \end{pmatrix} = 0. \quad (8.117)$$

qui ont comme solution

$$(\pm E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) a_{1\mathbf{p}} = \Delta_{\mathbf{p}} a_{2\mathbf{p}} \quad (8.118)$$

La contrainte de normalisation pour avoir une transformation unitaire est que

$$|a_{1\mathbf{p}}|^2 + |a_{2\mathbf{p}}|^2 = 1. \quad (8.119)$$

Comme $\Delta_{\mathbf{p}}$ peut être complexe, les vecteurs propres peuvent l'être aussi. Les valeurs propres cependant sont réelles car la matrice est hermitienne.

Détails des calculs pour la diagonalisation: Substituant la relation entre $a_{1\mathbf{p}}$ et $a_{2\mathbf{p}}$ satisfaite par les vecteurs propres dans la condition de normalisation on obtient

$$\left(\frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|^2}{(\pm E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}})^2} + 1 \right) |a_{2\mathbf{p}}|^2 = 1 \quad (8.120)$$

$$\left(\frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|^2 + E_{\mathbf{p}}^2 \mp 2E_{\mathbf{p}}\zeta_{\mathbf{p}} + \zeta_{\mathbf{p}}^2}{(\pm E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}})^2} \right) |a_{2\mathbf{p}}|^2 = 1 \quad (8.121)$$

$$2E_{\mathbf{p}} \left(\frac{E_{\mathbf{p}} \mp \zeta_{\mathbf{p}}}{(\pm E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}})^2} \right) |a_{2\mathbf{p}}|^2 = 1 \quad (8.122)$$

$$|a_{2\mathbf{p}}|^2 = \frac{E_{\mathbf{p}} \mp \zeta_{\mathbf{p}}}{2E_{\mathbf{p}}} = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right) \quad (8.123)$$

$$|a_{1\mathbf{p}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right) \quad (8.124)$$

On définit

$$u_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} \quad (8.125)$$

$$v_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}}. \quad (8.126)$$

avec la convention que la racine carrée est positive. Pour le vecteur propre correspondant à la valeur propre positive on peut donc choisir

$$\begin{pmatrix} a_{1\mathbf{p}} \\ a_{2\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}} \\ v_{\mathbf{p}}^* \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} \\ \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \end{pmatrix} \quad (8.127)$$

où les phases $\phi_{1\mathbf{p}}$ et $\phi_{2\mathbf{p}}$ ne sont déterminées par aucune des contraintes précédentes. Avec cette convention, on prend toujours la valeur positive des racines carrées. Pour vérifier le dernier résultat, on substitue dans l'équation (8.118) pour $a_{1\mathbf{p}}$ et $a_{2\mathbf{p}}$.

$$\begin{aligned} (E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \\ (E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \\ (E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \left(\frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|^2}{E_{\mathbf{p}}^2} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \end{aligned} \quad (8.128)$$

$$(E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|}{E_{\mathbf{p}}} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} = \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} \quad (8.129)$$

ce qui donne,

$$\Delta_{\mathbf{p}} = |\Delta_{\mathbf{p}}| e^{-i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}}. \quad (8.130)$$

Pour la valeur propre négative $E_{\mathbf{p}}$, on a le choix de la phase lorsqu'on relie les $a_{1\mathbf{p}}$ et $a_{2\mathbf{p}}$ aux $u_{\mathbf{p}}$ et $v_{\mathbf{p}}$. On choisit les phases de la façon suivante

$$\begin{pmatrix} a_{1\mathbf{p}} \\ a_{2\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_{\mathbf{p}} \\ u_{\mathbf{p}}^* \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} - \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} \\ \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \end{pmatrix}$$

parce que ceci satisfait l'équation correspondante (8.118) pour $a_{1\mathbf{p}}$ et $a_{2\mathbf{p}}$

$$-(-E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} = \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \quad (8.131)$$

$$\begin{aligned} -(-E_{\mathbf{p}} - \zeta_{\mathbf{p}}) \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right) e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}^2}{E_{\mathbf{p}}^2}\right)^{1/2} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \\ \left(\frac{E_{\mathbf{p}}^2 - \zeta_{\mathbf{p}}^2}{E_{\mathbf{p}}}\right) e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|}{E_{\mathbf{p}}} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \\ \frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|^2}{E_{\mathbf{p}}} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} &= \Delta_{\mathbf{p}} \frac{|\Delta_{\mathbf{p}}|}{E_{\mathbf{p}}} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \\ \Delta_{\mathbf{p}} &= |\Delta_{\mathbf{p}}| e^{-i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}} \end{aligned} \quad (8.132)$$

tout en garantissant que la matrice de transformation

$$U = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}} & -v_{\mathbf{p}} \\ v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}}^* \end{pmatrix} \quad (8.133)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} & -\left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} \\ \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} & \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}}\right)^{1/2} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \end{pmatrix} \quad (8.134)$$

$$U^\dagger = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}}^* & v_{\mathbf{p}} \\ -v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \quad (8.135)$$

soit unitaire pour satisfaire les relations d'anticommutation (en choisissant en plus la phase du déterminant pour qu'elle soit l'unité $|u_{\mathbf{p}}|^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 = 1$). La forme ci-dessus est la plus générale (à une phase près) pour une transformation unitaire 2×2 . On voit que les deux équations obtenues pour $\Delta_{\mathbf{p}}$ Éqs.(8.130) (8.131) sont cohérentes quelle que soit la valeur de $-i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}$.

Méthode de diagonalisation utilisant l'algèbre des spineurs

On peut écrire la matrice hamiltonienne Éq.(8.112) sous la forme

$$H_E - \mu N = \zeta_{\mathbf{p}} \tau_3 + \Delta_1 \tau_1 - \Delta_2 \tau_2 \quad (8.136)$$

où les τ_i sont les matrices de Pauli définies dans l'espace de Nambu de la même façon que les matrices de Pauli habituelles:

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.137)$$

Les quantités Δ_1 et Δ_2 sont, respectivement, les parties réelles et imaginaires du gap $\Delta_{\mathbf{p}}$. On peut aussi écrire

$$H_E - \mu N = |\mathbf{n}| \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (8.138)$$

où le vecteur $\mathbf{n}$ est de norme $|\mathbf{n}| = \sqrt{\zeta_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2}$ et dirigé dans la direction du vecteur unité $\hat{\mathbf{n}}$ de composantes $n_1 = \zeta_{\mathbf{p}}/|\mathbf{n}|$, $n_2 = \Delta_1/|\mathbf{n}|$ et $n_3 = -\Delta_2/|\mathbf{n}|$. La dépendance en $\mathbf{p}$ de $\mathbf{n}$ de Δ_1, Δ_2 et des angles θ et ϕ que nous introduisons à l'instant sont sous-entendues. En coordonnées polaires, le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$ est à un angle θ de l'axe 3 dont le cosinus est $\cos \theta = \zeta_{\mathbf{p}}/\sqrt{\zeta_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2} = \zeta_{\mathbf{p}}/E_{\mathbf{p}}$. L'angle ϕ dans le plan est obtenu de $\tan \phi = -\Delta_2/\Delta_1$, i.e. $\Delta = \Delta_1 + i\Delta_2 = |\Delta| e^{-i\phi}$. Les vecteurs

propres dans le cas où $\hat{\mathbf{n}}$ est dans la direction de l'axe 3 sont $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Les vecteurs propres correspondant à $\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau}$ sont donc obtenus en tournant $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ d'un angle θ autour de l'axe 2 puis ϕ autour de l'axe 3 pour ramener l'axe de quantification dans la direction de $\hat{\mathbf{n}}$. Ceci se fait avec la transformation unitaire $U = e^{-i\tau_3 \frac{\phi}{2}} e^{-i\tau_2 \frac{\theta}{2}}$ comme pour un spin 1/2. On a

$$e^{-i\tau_3 \frac{\phi}{2}} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \quad (8.139)$$

et

$$e^{-i\tau_2 \frac{\theta}{2}} = \cos \frac{\theta}{2} - i\tau_2 \sin \frac{\theta}{2}. \quad (8.140)$$

Il suffit d'utiliser des identités trigonométriques et la valeur de $\cos \theta = \zeta_{\mathbf{p}}/E_{\mathbf{p}}$ pour obtenir

$$\cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{\cos \theta + 1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} \quad (8.141)$$

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} \quad (8.142)$$

ce qui donne la matrice des vecteurs propres, i.e. la transformation unitaire requise

$$\begin{aligned} U &= e^{-i\tau_3 \frac{\phi}{2}} e^{-i\tau_2 \frac{\theta}{2}} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{\mathbf{p}}/2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{\mathbf{p}}/2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{\mathbf{p}}/2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{\mathbf{p}}/2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (8.143)$$

Dans le dernier résultat nous avons réinséré la dépendance en $\mathbf{p}$ de la phase.

Lien entre les transformations unitaires et définition des $u_{\mathbf{p}}$ et $v_{\mathbf{p}}$

La matrice précédente est identique à la matrice unitaire trouvée avec l'autre méthode Éq.(8.134)

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}}} & -\left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{2\mathbf{p}}} \\ \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{2\mathbf{p}}} & \left(1 + \frac{\zeta_{\mathbf{p}}}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} e^{i\phi_{1\mathbf{p}}} \end{pmatrix} \quad (8.144)$$

$$= \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}} & -v_{\mathbf{p}} \\ v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}}^* \end{pmatrix} \quad (8.145)$$

si on fait l'identification $\phi_{\mathbf{p}} = \phi_{1\mathbf{p}} + \phi_{2\mathbf{p}}$ et qu'on multiplie tous le premier vecteur propre (première colonne) par une phase globale $e^{-i(\phi_{1\mathbf{p}} - \phi_{2\mathbf{p}})/2}$ et le deuxième vecteur propre par $e^{i(\phi_{1\mathbf{p}} - \phi_{2\mathbf{p}})/2}$. Ceci correspond à multiplier par la droite par la matrice $e^{-i(\phi_{1\mathbf{p}} - \phi_{2\mathbf{p}})\tau_3/2}$. Comme cette matrice commute avec la matrice diagonalisée il est facile de vérifier que $U' = U e^{-i(\phi_{1\mathbf{p}} - \phi_{2\mathbf{p}})\tau_3/2}$ diagonalise aussi $|\mathbf{n}| \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau}$, i.e. $U'^{\dagger} \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau} U'$ est la même matrice que $U^{\dagger} \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\tau} U$. Les valeurs propres sont $\pm |\mathbf{n}| = \pm \sqrt{\zeta_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta_{\mathbf{p}}|^2} = \pm E_{\mathbf{p}}$.

Transformation de Boboliubov

La matrice U permet de diagonaliser l'hamiltonien d'essai

$$\begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = U^\dagger \begin{pmatrix} \zeta_{\mathbf{p}} & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}}^* & -\zeta_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} U.$$

donc

$$\begin{aligned} H_E - \mu N &= \sum_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{p}\downarrow} \end{pmatrix} U U^\dagger \begin{pmatrix} \zeta_{\mathbf{p}} & \Delta_{\mathbf{p}} \\ \Delta_{\mathbf{p}}^* & -\zeta_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} U U^\dagger \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger & \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (8.146) \end{aligned}$$

$$= \sum_{\mathbf{p}, \sigma} E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}, \sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}, \sigma} + cte. \quad (8.147)$$

où les nouveaux opérateurs sont reliés aux anciens par la transformation de Bogoliubov-Valentin (1958)

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \\ \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = U^\dagger \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}}^* & v_{\mathbf{p}} \\ -v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (8.148)$$

avec $|u_{\mathbf{p}}|^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 = 1$. Le fondamental est l'état qui est détruit par ces nouveaux opérateurs d'annihilation

$$\alpha_{\mathbf{p}\sigma} |BCS\rangle = 0.$$

Les nouveaux opérateurs sont des combinaisons linéaires d'opérateurs de création et d'annihilation puisque l'état propre est une combinaison linéaire d'états ayant des nombres de particules différents.

État fondamental BCS

L'état fondamental s'obtient de façon systématique comme suit. Tout d'abord, on remarque que le vide de l'opérateur de destruction de Nambu Éq.(8.113) est donné par $|\Omega\rangle = \prod_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |0\rangle$, où le produit est sur toutes les valeurs de $\mathbf{p}$ dans

la zone de Brillouin. Si on appelle $\gamma_{\mathbf{p}}$ l'opérateur de destruction de Nambu dans la base propre, alors cet opérateur de destruction est relié aux opérateurs trouvés ci-dessus par

$$\gamma_{\mathbf{p}} \equiv \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \\ \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \gamma_{1,\mathbf{p}} \\ \gamma_{2,\mathbf{p}} \end{pmatrix}. \quad (8.149)$$

L'hamiltonien diagonalisé Éq.(8.146) s'écrit alors

$$H_E - \mu N_E = \sum_{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} \gamma_{1,\mathbf{p}}^\dagger & \gamma_{2,\mathbf{p}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{p}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{1,\mathbf{p}} \\ \gamma_{2,\mathbf{p}} \end{pmatrix}. \quad (8.150)$$

Le fondamental s'obtient en remplissant tous les états d'énergie négative, donc

$$\begin{aligned} |BCS\rangle &= \prod_{\mathbf{p}'} \gamma_{2,\mathbf{p}'}^\dagger |\Omega\rangle = \prod_{\mathbf{p}'} \gamma_{2,\mathbf{p}'}^\dagger \prod_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{p}'} \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow} \prod_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{p}'} \left(-v_{\mathbf{p}'} c_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger + u_{\mathbf{p}'}^* c_{-\mathbf{p}'\downarrow} \right) \prod_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{p}} \left(-v_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger + u_{\mathbf{p}}^* \right) |0\rangle \quad (8.151) \end{aligned}$$

ce qui correspond bien, à un facteur de normalisation près, à la fonction d'onde de BCS mentionnée plus loin Éq.(8.174).

Équation du gap

Comme dans le cas de la théorie de Weiss pour le modèle d'Ising au chapitre 4, l'Hamiltonien dépend d'un paramètre d'ordre $\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle$ ($\langle S_z \rangle$ dans le cas d'Ising) dont la valeur peut être calculée une fois l'Hamiltonien diagonalisé. Cela donne une équation d'auto-cohérence.

Ici donc, la valeur du gap $\Delta_{\mathbf{p}}$ s'obtient de l'équation autocohérente Éq.(8.109). Il suffit de réécrire les opérateurs $c_{\mathbf{p}\uparrow}$ en fonction des opérateurs diagonaux $\alpha_{\mathbf{p}\sigma}$. Inversons la transformation de Bogoliubov Éq.(8.148)

$$\begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}} & -v_{\mathbf{p}} \\ v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \\ \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (8.152)$$

dont l'adjoint donne

$$\begin{pmatrix} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{p}\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger & \alpha_{-\mathbf{p}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{p}}^* & v_{\mathbf{p}} \\ -v_{\mathbf{p}}^* & u_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \quad (8.153)$$

On note aussi que

$$n(E_{\mathbf{p}}) \equiv \langle \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{p}}} + 1}. \quad (8.154)$$

La distribution de Fermi Dirac vient du fait que l'hamiltonien est quadratique lorsqu'exprimé en fonction des opérateurs fermioniques $\alpha_{\mathbf{p}}^{(\dagger)}$. Ces quasiparticules n'ont pas de potentiel chimique qui leur est associé. Ce dernier demeure associé au nombre de particules total.

Preuve Chaque état $\mathbf{p}$ est indépendant. En d'autres mots, à une constante près, l'Hamiltonien BCS peut s'écrire

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\sigma} \quad (8.155)$$

et donc, la fonction de partition factorise. Ceci veut dire que le nombre moyen $\langle \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle$ peut s'écrire

$$\langle \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle = \frac{\text{Tr} \left[\exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right) \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right]}{\text{Tr} \left[\exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right) \right]} \quad (8.156)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial (\beta E_{\mathbf{p}})} \ln \text{Tr} \left[\exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right) \right] \quad (8.157)$$

avec

$$\text{Tr} \left[\exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\sigma} \right) \right] = \langle BCS | \exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right) | BCS \rangle \quad (8.158)$$

$$\begin{aligned} &+ \langle BCS | \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \exp \left(-\beta E_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \right) \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger | BCS \rangle \\ &= 1 + \exp(-\beta E_{\mathbf{p}}). \end{aligned} \quad (8.160)$$

De là, on trouve

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial (\beta E_{\mathbf{p}})} \ln (1 + \exp(-\beta E_{\mathbf{p}})) \\ &= \frac{\exp(-\beta E_{\mathbf{p}})}{1 + \exp(-\beta E_{\mathbf{p}})} = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{p}}} + 1}. \end{aligned}$$

À l'aide du résultat précédent, nous pouvons maintenant évaluer la valeur moyenne d'occupation d'une paire

$$\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle = \left\langle \left(v_{\mathbf{p}'} \alpha_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger + u_{\mathbf{p}'} \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow} \right) \left(u_{\mathbf{p}'} \alpha_{\mathbf{p}'\uparrow} - v_{\mathbf{p}'} \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow}^\dagger \right) \right\rangle \quad (8.161)$$

$$= v_{\mathbf{p}'} u_{\mathbf{p}'} \left\langle \alpha_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{p}'\uparrow} - \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow} \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow}^\dagger \right\rangle \quad (8.162)$$

$$= -v_{\mathbf{p}'} u_{\mathbf{p}'} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) \quad (8.163)$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.164)$$

Nous avons utilisé le fait que dans l'état BCS $\langle \alpha_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{p}'\downarrow}^\dagger \rangle = 0$. Dans la dernière équation, $\Delta_{\mathbf{p}'}$ est un nombre complexe. La dernière égalité est vraie, peu importe la convention qu'on prend pour les phases de $v_{\mathbf{p}'}$ et $u_{\mathbf{p}'}$. En effet, si on utilise les phases obtenues avec la méthode standard pour obtenir la transformation de Boliubov, $-v_{\mathbf{p}'} u_{\mathbf{p}'} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'}))$ s'écrit

$$\begin{aligned} \langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle &= -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}'}}{E_{\mathbf{p}'}} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}'} - i\phi_{2\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{|\Delta_{\mathbf{p}'}|}{E_{\mathbf{p}'}} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}'} - i\phi_{2\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \end{aligned} \quad (8.165)$$

alors qu'avec les phases de la méthode des spineurs

$$\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{|\Delta_{\mathbf{p}'}|}{E_{\mathbf{p}'}} e^{-i\phi_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.166)$$

Dans les deux cas, les phases se combinent avec la grandeur du gap pour donner $\Delta_{\mathbf{p}'}$.

Les facteurs du type $v_{\mathbf{p}'} u_{\mathbf{p}'}$ que l'on retrouve ci-dessus s'appellent des facteurs de cohérence. En substituant l'Expression obtenue pour $\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle$ dans l'équation autocohérente Éq.(8.109) on obtient

$$\Delta_{\mathbf{p}} = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}'} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.167)$$

Ceci est l'équation du gap de BCS.

Remarque 6 Notons que $c_{\mathbf{p}\uparrow}$ et $c_{-\mathbf{p}\downarrow}$ créent des états qui sont reliés par la symétrie d'inversion du temps. En présence d'impuretés, il faut apparier des états propres du système qui sont aussi reliés par la symétrie d'inversion du temps. La présence d'impuretés qui ne brisent pas cette symétrie n'influence donc essentiellement pas la valeur de T_c . C'est un théorème dû à P.W. Anderson.

Remarque 7 L'équation Éq.(8.166) révèle que le paramètre d'ordre $\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle$ qui apparaît sous la forme ψ dans l'équation de Ginzburg-Landau est proportionnel au gap dans la théorie de BCS mais il n'est pas identique au gap. Il aura cependant la même symétrie.

Remarque 8 Fonction d'onde de paire: On peut trouver l'étendue de la fonction d'onde de paire de la façon suivante.

$$\langle c_{\mathbf{r}\downarrow} c_{\mathbf{r}'\uparrow} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'} \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}'} \langle c_{\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle \quad (8.168)$$

Utilisant le fait qu'il n'y a que $\mathbf{p}' = -\mathbf{p}$ qui a une valeur moyenne non nulle, il reste

$$\langle c_{\mathbf{r}\downarrow} c_{\mathbf{r}'\uparrow} \rangle = \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \langle c_{\mathbf{p}\downarrow} c_{-\mathbf{p}\uparrow} \rangle. \quad (8.169)$$

La valeur moyenne dans l'intégrand a été calculée plus haut 8.166. À $T = 0$ il reste

$$\langle c_{\mathbf{r}\downarrow} c_{\mathbf{r}'\uparrow} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left(1 - \frac{\zeta_{\mathbf{p}'}^2}{E_{\mathbf{p}'}^2} \right)^{1/2} e^{-i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}}. \quad (8.170)$$

Nous allons voir plus loin que les phases sont indépendantes de $\mathbf{p}$. De plus, l'intégrand s'annule pour $\zeta_{\mathbf{p}}^2 \gg |\Delta_{\mathbf{p}}|^2$ car dans ce cas $E_{\mathbf{p}}^2 \sim \zeta_{\mathbf{p}}^2$. Le vecteur d'onde ne peut donc varier sur des intervalles plus grand que $\zeta_{\mathbf{p}} \sim \Delta_{\mathbf{p}}$ ce qui correspond à une énergie $\hbar v_F \delta p \sim \Delta_{\mathbf{p}}$. Comme en transformée de Fourier, la largeur dans l'espace δr est reliée à la largeur en vecteur d'onde δp par $\delta x \sim 1/\delta p$, on a que $\delta x \sim \hbar v_F / \Delta_{\mathbf{p}}$. Ceci est l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation à température nulle.

8.3.3 Approche variationnelle

Suivant l'approche générale développée antérieurement, on peut utiliser l'hamiltonien d'essai BCS Eq.(8.108) pour définir une fonctionnelle à minimiser

$$\langle H - \mu N \rangle_E - TS(D_E) \quad (8.171)$$

par rapport à $\Delta_{\mathbf{p}}$. On retrouve alors les résultats précédents. C'est l'approche qui est utilisée dans l'article original de BCS. L'équation du gap est obtenu à partir de la donction de minimisation de l'énergie libre. Pour plus de détails, voir les notes de Claude Bourbonnais.

8.3.4 Cohérence de phase, fonction d'onde

Un des résultats les plus importants du point de vue conceptuel que nous apprend BCS est que même lorsque l'interaction dépend de $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$, la phase du gap doit nécessairement être indépendante de $\mathbf{p}$. En effet, réécrivons l'équation du gap Eq.(8.167) sous la forme

$$[C_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}}] = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}'} C_{\mathbf{p}} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') C_{\mathbf{p}'} [C_{\mathbf{p}'} \Delta_{\mathbf{p}'}]. \quad (8.172)$$

où

$$C_{\mathbf{p}} = \left(\frac{(1 - 2n(E_{\mathbf{p}}))}{E_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2}. \quad (8.173)$$

Tout à l'intérieur de la racine carré est positif ($E_{\mathbf{p}}$ est positif, donc $n(E_{\mathbf{p}})$ est plus petit que 1/2). Donc, la quantité $C_{\mathbf{p}}$ est réelle. On peut alors la réinterpréter comme une équation aux valeurs propres. Les vecteurs propres sont entre crochets et la valeur propre est l'unité. Comme la matrice $-C_{\mathbf{p}} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') C_{\mathbf{p}'} / (2V)$ dont on cherche le vecteur propre est réelle symétrique, ce vecteur propre est réel à une

phase globale près, à moins que la valeur propre ne soit dégénérée. Il y a une dégénérescence évidente associée à la symétrie sous inversion du temps. Lorsqu'on brise cette symétrie, le paramètre d'ordre est complexe. Cela ne donne un résultat non trivial que pour les valeurs de moment cinétique orbital différents de zéro (voir plus loin).

Cela nous permet de revenir sur la notion de cohérence. Nous venons de montrer que $\Delta_{\mathbf{p}}$ est un nombre complexe dont la phase est indépendante de $\mathbf{p}$, en d'autres mots $\phi_{1\mathbf{p}} + \phi_{2\mathbf{p}} = \phi$ pour toutes les valeurs de $\mathbf{p}$. Toutes les paires sont ajoutées à la fonction d'onde avec exactement la même phase. Ceci se voit bien avec la forme de la fonction d'onde de BCS traitée en devoir:

$$\prod_{\mathbf{k}} \left(1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \right) |0\rangle. \quad (8.174)$$

À chaque fois qu'on crée une paire, il y a un facteur de phase $e^{-i\phi_{1\mathbf{p}} - i\phi_{2\mathbf{p}}} = e^{-i\phi_{\mathbf{p}}}$ associé qui vient du $v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}^*$. Seule la phase de Δ indépendante de $\mathbf{p}$ est arbitraire. On brise la symétrie de jauge globale en la fixant parce que phase et nombre de particules obéissent à une relation d'incertitude. Fixer la phase correspond donc à rendre le nombre total de particules incertain. Nous reviendrons à cette discussion avec la jonction Josephson.

La structure de la fonction d'onde BCS est la même que dans un état cohérent. La composante à n paires de Cooper de la fonction d'onde contient un préfacteur proportionnel à $e^{-in\phi}$, analogue au z^n que nous avons discuté. Nous pouvons même aller plus loin en réécrivant chaque facteur $\left(1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \right)$ sous la forme exponentielle de telle sorte que la fonction d'onde s'écrit aussi

$$\prod_{\mathbf{k}} e^{\frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}} |0\rangle. \quad (8.175)$$

Les puissances d'ordre plus élevé de l'argument de l'exponentielle s'annulent car nous avons affaire à des fermions.

Comme nous avons vu au début de cette section, ce sont les interactions qui imposent cette cohérence de phase qui est à l'origine du phénomène de supraconductivité. On peut aussi comprendre la cohérence de phase intuitivement ainsi. Considérons un des termes de l'Hamiltonien: $\sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') c_{\mathbf{p}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow}$. On voit qu'il y a avantage à ce que les paires aient la même phase, sinon on aurait un terme $e^{i(\phi_{\mathbf{p}} - \phi_{\mathbf{p}'})}$ qui apparaîtrait et aurait tendance à moyenner les phases à zéro. Retournant à l'expression pour l'interaction dans l'hamiltonien réduit de BCS, $\sum_{\mathbf{p}} \left(\Delta_{\mathbf{p}}^* c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow} + c_{\mathbf{p}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{p}\downarrow}^{\dagger} \Delta_{\mathbf{p}} \right)$, On voit que de défaire une paire $c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow}$ est coûteux car celle-ci est couplée à un champ moyen macroscopique $\Delta_{\mathbf{p}}$. C'est tout à fait analogues à ce que nous avons fait avec le modèle d'Ising traité dans l'approximation de Weiss où chaque spin est couplé à un champ moyen.

8.3.5 Supraconductivité singulet de type s

Si on passe à la limite du continu, l'équation du gap prend la forme

$$\Delta_{\mathbf{p}} = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3 p'}{(2\pi)^3} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})). \quad (8.176)$$

Les vecteurs d'onde impliqués dans l'appariement sont situés près de la surface de Fermi. On fait l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique pour simplifier les

calculs. En passant en coordonnées polaires et en utilisant la densité d'états $N(\zeta)$ (pour un spin), qui relie l'intégrale sur la grandeur de p à l'intégrale sur ζ

$$\int \frac{p'^2 dp'}{(2\pi)^3} = \int_{\zeta_{\min}}^{\zeta_{\max}} N(\zeta') d\zeta' \int_{-1}^1 \frac{d \cos \theta'}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} \quad (8.177)$$

l'équation du gap devient

$$\Delta_{\mathbf{p}} = - \int_0^\infty N(\zeta') d\zeta' \int_{-1}^1 \frac{d \cos \theta'}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.178)$$

Dans le cas du modèle simplifié de BCS, $U(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ est simplement une constante négative, disons U_0 , qui s'annule aussitôt que les vecteurs $\mathbf{p}$ ou $\mathbf{p}'$ ont une différence d'énergie avec la surface de Fermi qui est plus grande en valeur absolue que l'énergie de Debye. Dans ce cas, l'équation du gap prend la forme simplifiée

$$\Delta_{\mathbf{p}} = |U_0| \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\zeta') d\zeta' \int_{-1}^1 \frac{d \cos \theta'}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.179)$$

Il est clair que le côté droit de cette équation est indépendant de $\mathbf{p}$. On écrit donc $\Delta_{\mathbf{p}} = \Delta$ et l'équation du gap devient

$$\Delta = |U_0| \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\zeta') d\zeta' \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.180)$$

La solution de cette équation sera faite plus en détails dans la section suivante. Auparavant, discutons plus en détail des questions de symétrie, tout d'abord la symétrie de spin de la fonction d'onde de paire. Celle-ci est reliée au gap par l'équation (8.166) obtenue à l'aide de la transformation de Bogoliubov

$$\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) . \quad (8.181)$$

Ce résultat est invariant sous les opérations de symétrie du réseau car Δ et $E_{\mathbf{p}} = \sqrt{\zeta_{\mathbf{p}}^2 + |\Delta|^2}$ le sont. Or, l'anticommutation nous donne la relation

$$\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle = -\langle c_{\mathbf{p}'\uparrow} c_{-\mathbf{p}'\downarrow} \rangle . \quad (8.182)$$

Utilisant l'invariance sous l'inversion de $\mathbf{p}'$, on transforme $\mathbf{p}'$ en $-\mathbf{p}'$ à droite pour obtenir

$$\langle c_{-\mathbf{p}'\downarrow} c_{\mathbf{p}'\uparrow} \rangle = -\langle c_{-\mathbf{p}'\uparrow} c_{\mathbf{p}'\downarrow} \rangle . \quad (8.183)$$

Autrement dit, la fonction d'onde de la paire est impaire sous échange des spins. C'est un singulet de spin. Comme il n'y a aucune dépendance sur l'orientation de $\mathbf{p}$, on dit que la partie spatiale de la fonction d'onde de paire est un état s . On aura un singulet de spin dans tous les cas où $\Delta_{\mathbf{p}}$ sera paire sous inversion de $\mathbf{p}$, c'est-à-dire lorsque le moment cinétique de la paire de Cooper sera pair. On aura un triplet de spin dans le cas contraire, en accord avec le principe général que la fonction d'onde doit changer de signe lorsqu'on échange deux particules.

8.3.6 Solution de l'équation BCS, T_c et équation de Ginzburg-Landau, gap à $T = 0$

Comme seuls les états près du niveau de Fermi contribueront, supposons qu'on prenne la densité d'états comme constante. L'équation du gap BCS pour la supraconductivité de type s devient alors, avec la définition $D(E_F) = 2N(E_F)$, (on

suppose la symétrie particule trou pour intégrer seulement pour ζ' positif)

$$\begin{aligned}\Delta &= |U_0| D(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} d\zeta' \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) \\ &= \Delta \frac{|U_0| D(E_F)}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\zeta^2 + |\Delta|^2}\right)}{\sqrt{\zeta^2 + |\Delta|^2}} d\zeta.\end{aligned}\quad (8.184)$$

Nous avons utilisé $1 - 2n(E_{\mathbf{p}'}) = \tanh(\beta E_{\mathbf{p}'}/2)$.

On peut retrouver la condition d'extremum d'une théorie de Landau Ginzburg en $|\Delta|^2$ simplement en notant que pour $|\Delta|^2$ petit on peut utiliser le développement de Taylor

$$\begin{aligned}\frac{\tanh(\sqrt{a+x})}{\sqrt{a+x}} &= \frac{\tanh\sqrt{a}}{\sqrt{a}} \\ &+ x \left(-\frac{\tanh\sqrt{a}}{2a^{3/2}} + \frac{1}{2a} \frac{1}{\cosh^2\sqrt{a}} \right) + O(x^2).\end{aligned}$$

En substituant dans l'équation du gap, on obtient une équation de la forme

$$\Delta = a'' \Delta + b'' |\Delta|^2 \Delta \quad (8.185)$$

où les constantes a'' et b'' dépendent de la température. La valeur de T_c est celle pour laquelle $a'' = 1$. Pour $T < T_c$ on aura $a'' < 1$ de telle sorte que $|\Delta|^2$ sera positif.

Pour trouver la partie dépendante de l'espace de l'équation de Ginzburg Landau c'est plus compliqué. Il est clair cependant que le champ électromagnétique se couplera aux opérateurs de création-annihilation avec le couplage minimal de telle sorte qu'il redonnera exactement ce que nous avons dans la théorie de Ginzburg Landau.

On peut obtenir analytiquement la valeur de T_c et la valeur du gap Δ_0 à $T = 0$. Nous obtiendrons ainsi un des résultats les plus célèbres de la théorie de BCS, soit

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.53. \quad (8.186)$$

Commençons par le calcul du gap à $T = 0$. Dans ce cas, la tangente hyperbolique peut être prise égale à l'unité et l'équation du gap devient

$$\Delta_0 = \Delta_0 \frac{|U_0| D(E_F)}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + |\Delta_0|^2}} d\zeta. \quad (8.187)$$

La substitution $\xi = |\Delta_0| \sinh \theta$ donne $d\zeta = d\theta |\Delta_0| \cosh \theta$ et

$$\begin{aligned}\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + |\Delta_0|^2}} d\zeta &= \int_0^{\sinh^{-1} \hbar\omega_D / |\Delta_0|} \frac{\cosh \theta d\theta}{\sqrt{\sinh^2 \theta + 1}} \\ &= \int_0^{\sinh^{-1} \hbar\omega_D / |\Delta_0|} d\theta \\ &= \sinh^{-1}(\hbar\omega_D / |\Delta_0|)\end{aligned}\quad (8.188)$$

d'où

$$\frac{2}{|U_0| D(E_F)} = \sinh^{-1}(\hbar\omega_D / |\Delta_0|) \quad (8.189)$$

$$|\Delta_0| = \hbar\omega_D / \sinh\left(\frac{2}{|U_0| D(E_F)}\right). \quad (8.190)$$

La théorie de BCS est valide dans la limite couplage faible, c'est-à-dire $|U_0| D(E_F) \ll 1$. Cette inégalité se comprend bien intuitivement car $D(E_F)$ est inversement proportionnelle à l'énergie de Fermi alors que $|U_0|$ est une énergie beaucoup plus faible. Dans cette limite, on peut donc approximer

$$|\Delta_0| = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{|U_0| D(E_F)}\right). \quad (8.191)$$

Pour calculer la valeur de T_c on évalue l'intégrale en mettant $|\Delta_0| = 0$ dans l'intégrand. On cherche donc la température telle que

$$1 = \frac{|U_0| D(E_F)}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\beta_c \zeta/2)}{\xi} d\zeta. \quad (8.192)$$

Le terme de droite est le a'' dont nous avons discuté plus haut. On intègre par parties le terme de droite pour obtenir dans la limite $\beta_c \hbar\omega_D \gg 1$

$$1 = \frac{|U_0| D(E_F)}{2} \left(\ln\left(\frac{\beta_c \hbar\omega_D}{2}\right) - \int_0^\infty \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx \right). \quad (8.193)$$

L'intégrale converge suffisamment rapidement que nous avons posé la borne supérieure d'intégration $\frac{\beta_c \hbar\omega_D}{2}$ égale à l'infini. Il reste

$$1 = \frac{|U_0| D(E_F)}{2} \left(\ln\left(\frac{\beta_c \hbar\omega_D}{2}\right) - \ln\left(\frac{4\gamma}{\pi}\right) \right) \quad (8.194)$$

où $\ln \gamma = C \approx 0.577216$ est la constante d'Euler. De là on déduit facilement

$$k_B T_c = \frac{2\gamma \hbar\omega_D}{\pi} \exp\left(-\frac{2}{|U_0| D(E_F)}\right) \quad (8.195)$$

$$= 1.1336 \hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{|U_0| D(E_F)}\right). \quad (8.196)$$

En combinant nos résultats pour $|\Delta_0|$ Éq.(8.180) et pour $k_B T_c$ ci-dessus, on trouve le fameux rapport BCS Éq.(8.186). Les résultats expérimentaux pour les éléments simples sont

<i>Al</i>	<i>Cd</i>	<i>Hg</i>	<i>In</i>	<i>Nb</i>	<i>Pb</i>	<i>Sn</i>	<i>Ta</i>
3.37 ± 0.1	$3.2 \pm .1$	4.6	$3.63 \pm .1$	$3.84 \pm .06$	$4.29 \pm .04$	$3.46 \pm .1$	$3.6 \pm .1$

Les éléments comme le plomb et le mercure sont des exemples typiques de supraconducteurs à couplage fort où la théorie d'Éliashberg est nécessaire.

Remarque 9 L'expression pour T_c explique immédiatement l'effet isotopique puisque la fréquence de Debye, comme celle pour un oscillateur harmonique, dépend de $M^{-1/2}$.

8.3.7 Symétrie $s, p, d...$ de la solution de l'équation de BCS

Pour voir comment il est possible d'obtenir des moments cinétiques de paire différents de zéro, on procède comme suit. Comme U ne dépend que de la grandeur de $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$ et que $|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| = \sqrt{p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \Theta} \simeq \sqrt{2}p_F \sqrt{1 - \cos \Theta}$ on peut

supposer que $U(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ est une fonction de $\cos \Theta$ seulement, une variable comprise entre -1 et 1 . On peut donc la développer en polynômes de Legendre

$$U(\cos \Theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} U_{\ell} P_{\ell}(\cos \Theta). \quad (8.197)$$

On peut ensuite mettre à profit le théorème d'addition des harmoniques sphériques, qui relie $P_{\ell}(\cos \Theta)$ aux harmoniques sphériques définis pour les angle θ, ϕ et θ', ϕ' qui donnent l'orientation en coordonnées polaires des vecteurs $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$

$$P_{\ell}(\cos \Theta) = \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) Y_{\ell,m}^*(\theta', \phi'). \quad (8.198)$$

Près de T_c on peut linéariser l'équation du gap Éq.(8.109) qui prend alors la forme, pour une surface de Fermi sphérique et les mêmes hypothèses que précédemment,

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{p}} = & -2 \int_0^{\hbar\omega_D} N(\zeta') d\zeta' \int_{-1}^1 \frac{d\cos \theta'}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi'}{2\pi} \\ & \sum_{\ell=0}^{\infty} U_{\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) Y_{\ell}^{m*}(\theta', \phi') \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2\zeta'} (1 - 2n(\zeta')). \end{aligned} \quad (8.199)$$

On peut ensuite utiliser le théorème d'orthogonalité des harmoniques sphériques

$$\int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{\ell}^{m*}(\theta, \phi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad (8.200)$$

et le fait que $\Delta_{\mathbf{p}}$ ne dépend que de l'angle pour définir

$$\Delta_{\ell,m} = \int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{\ell}^{m*}(\theta, \phi) \Delta_{\mathbf{p}}. \quad (8.201)$$

L'équation du gap se réécrit alors indépendamment pour chaque composante des harmoniques sphériques

$$\Delta_{\ell,m} = -2 \int_0^{\hbar\omega_D} N(\zeta') d\zeta' U_{\ell} \frac{1}{(2\ell+1)} \frac{\Delta_{\ell,m}}{2\zeta'} (1 - 2n(\zeta')). \quad (8.202)$$

et la valeur de T_c s'obtient de la température à laquelle le membre de droite est égal à $\Delta_{\ell,m}$. C'est analogue à ce que nous avons fait dans la théorie de champ moyen pour le modèle d'Ising. La valeur de U_{ℓ} la plus négative est celle qui donnera le T_c le plus haut et qui déterminera donc la symétrie du gap supraconducteur. Si ℓ est impair, nous aurons un triplet. Ceci se produit dans l'hélium 3 superfluide et dans le ruthénate de strontium Sr_2RuO_4 ¹⁰. La présence de fluctuations ferromagnétiques peut expliquer ces résultats, particulièrement dans le cas du superfluide, puisque dans ce cas les paires triplet sont clairement favorisées. Le cas $\ell = 2$ est le cas des supraconducteurs à haute température. Dans l'approximation ci-dessus, toutes les valeurs de m sont dégénérées.

Notons que même si le potentiel $U(\cos \Theta)$ est répulsif, on peut avoir appariement. En effet, on peut avoir $U(\cos \Theta)$ positif partout avec, par exemple, $U_0 > 0$ et $U_2 < 0$ si $U_0 \gg U_2$. Comme exemple on peut considérer un cas où le

¹⁰La présence de noeuds dans le gap a été mise en évidence par C. Lupien, W.A. MacFarlane, Cyril Proust, Louis Taillefer, Z.Q. Mao and Y. Maeno

Ultrasound attenuation in Sr_2RuO_4 : an angle-resolved study of the superconducting gap
Physical Review Letters 86 (2001) 5986.

“boson intermédiaire” serait une onde antiferromagnétique. Sur un réseau carré par exemple, cette interaction serait maximale lorsque $\mathbf{p} - \mathbf{p}' = (\pi/a, \pi/a)$ où a est le pas du réseau. Ceci se produit lorsque les deux vecteurs sont à $\pi/2$ l’un de l’autre. On peut donc faire un modèle simple d’interaction de la forme

$$U(\cos(\phi - \phi')) = U_0 - V \cos^2(\phi - \phi') \quad (8.203)$$

où $U_0 > V$ et les ϕ sont les angles azimutaux. Dans ce cas, on voit que la répulsion est maximale, $U = U_0$ lorsque $\phi - \phi' = \pi/2, 3\pi/2$ et minimale $U = U_0 - V$ lorsque $\phi - \phi' = 0, \pi$. À l’aide des identités trigonométriques

$$\cos^2 \theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (8.204)$$

$$\cos(\theta_1 - \theta_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad (8.205)$$

on peut réécrire

$$\begin{aligned} \cos^2(\phi - \phi') &= \frac{1 + \cos 2(\phi - \phi')}{2} = \frac{1 + \cos 2\phi \cos 2\phi' + \sin 2\phi \sin 2\phi'}{2} \\ U(\cos(\phi - \phi')) &= U_0 - V \left(\frac{1 + \cos 2\phi \cos 2\phi' + \sin 2\phi \sin 2\phi'}{2} \right). \end{aligned} \quad (8.206)$$

Sachant que

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \quad (8.207)$$

on trouve

$$\begin{aligned} &\int \frac{d\phi}{2\pi} \int \frac{d\phi'}{2\pi} Y_2^{*\pm 2}(\pi/2, \phi) U(\cos(\phi - \phi')) Y_2^{\pm 2}(\pi/2, \phi') \\ &= -\frac{V}{2} \int \frac{d\phi}{2\pi} \int \frac{d\phi'}{2\pi} \frac{15}{32\pi} e^{-2i\phi} (\cos 2\phi \cos 2\phi' + \sin 2\phi \sin 2\phi') e^{2i\phi'} \\ &= -\frac{V}{2} \frac{15}{32\pi} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} + \frac{1}{2i} \frac{1}{(-2i)} \right) \end{aligned} \quad (8.208)$$

ce qui indique bien une attraction dans le canal $\ell = 2$.

Une autre façon plus simple de comprendre ce dernier résultat est de constater que l’expression

$$\Delta_{\mathbf{p}} = -\frac{1}{2} \int \frac{d^3 p'}{(2\pi)^3} U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{E_{\mathbf{p}'}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'})) \quad (8.209)$$

peut avoir une solution pour $U(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ positif si le maximum de cette fonction se produit lorsque $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$ sont séparés d’un angle $\pi/2$ puisque pour une onde de type d (i.e. $\ell = 2$), $\Delta_{\mathbf{p}}$ et $\Delta_{\mathbf{p}'}$ auront un signe opposé dans cette situation. Ce signe viendra compenser le signe moins en avant de l’intégrale et faire comme si le potentiel était attractif.

Dans le cas de supraconductivité triplet, il y a trois composantes du spin. Prenons le cas de l’ ^3He où il y a invariance sous rotation. On peut développer la partie spatiale de la fonction d’onde en hamonique sphérique $\ell = 1$ dans ce cas. Cela permet d’éviter la répulsion de coeur dur et de profiter au maximum du minimum dans le potentiel de Lennard-Jones. Pour chacune des trois composantes du spin, il y a une partie spatiale qui doit être décrite par trois fonctions de base, p_x, p_y, p_z . Il y a donc 3×3 composantes complexes au paramètre d’ordre, i.e. 17 quantités indépendantes possibles (la phase globale n’apparaît pas). On peut donc s’amuser à briser la symétrie de plusieurs façons.

Il faut aussi remarquer qu'il n'y a rien qui empêche un supraconducteur qui a condensé dans un état $\ell = 2$ de faire une transition supraconductrice additionnelle pour rajouter, par exemple, la composante $\ell = 4$ à son paramètre d'ordre. Il n'y a qu'un harmonique sphérique qui contribue près de T_c car l'équation du gap peut être linéarisée. Autrement l'équation est non-linéaire et peut avoir des solutions qui sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques.

Dans le cas des solides, on peut en général développer le paramètre d'ordre sur une base de représentations irréductibles:

$$\Delta_{\mathbf{p}} = \sum_{\Gamma} \eta_{\Gamma} f_{\mathbf{p}}^{\Gamma} \quad (8.210)$$

où Γ est la représentation irréductible et $f_{\mathbf{p}}^{\Gamma}$ une fonction de base se transformant selon cette représentation. (Dans chaque représentation on est libre de développer $f_{\mathbf{p}}^{\Gamma}$ sur une base quelconque de fonctions se transformant dans cette représentation irréductible). On déduit de la linéarité de l'équation du gap près de T_c que le paramètre d'ordre doit se transformer comme une des représentations irréductibles du groupe de symétrie du cristal car ces différentes représentations sont orthogonales, par analogie avec les harmoniques sphériques. Il peut y avoir des transitions de phase additionnelles à température plus basse, là où l'équation du gap est non-linéaire, qui font que le paramètre d'ordre ne se transforme plus comme une seule des représentations irréductibles du groupe de symétrie. Ce phénomène est attendu depuis longtemps mais il vient d'être démontré dans les conducteurs organiques.¹¹

8.4 Effet Josephson

8.4.1 Hamiltonien de Josephson¹²

Un résultat important de la théorie de BCS est que toutes les paires sont ajoutées avec exactement la même phase. La fonction d'onde de BCS est

$$\prod_{\mathbf{k}} \left(1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \right) |0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(1 + \left| \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} \right| e^{-i(\phi_{2\mathbf{k}} + \phi_{1\mathbf{k}})} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \right) |0\rangle \quad (8.211)$$

où $(\phi_{2\mathbf{p}} + \phi_{1\mathbf{p}})$ doit être indépendant de $\mathbf{p}$. Appelons cette combinaison $(\phi_{2\mathbf{p}} + \phi_{1\mathbf{p}}) = \phi$. La fonction d'onde de BCS peut s'écrire

$$\psi_{\phi} = \sum_{n=0}^N e^{-in\phi} \psi_n \quad (8.212)$$

où n est le nombre de paires de Cooper et $2N$ le nombre total d'électrons. La fonction d'onde ψ_n contient un nombre donné de paires et donc, lorsque la phase est connue, le nombre de paires ne l'est pas. Clairement, l'état BCS est un état cohérent, i.e. une superposition d'états de nombre de particule fixe avec une

¹¹Maxime Dion, David Fournier, Mario Poirier, Kim D. Truong, et A.-M.S., Tremblay

"Mixed pairing symmetry in κ -(BEDT-TTF)₂X organic superconductors from ultrasonic velocity measurements"

Phys. Rev. B **80**, 220511(R) (2009) (4 pages)

¹²B.D. Josephson, chapitre 9 *Superconductivity Vol. 2*, Ed. R.D. Parks.

phase relative bien donnée. On voit qu'on peut obtenir une fonction d'onde avec un nombre fixe de particules à partir de

$$\int_0^{2\pi} e^{im\phi} \psi_\phi \frac{d\phi}{2\pi} = \psi_m. \quad (8.213)$$

On voit bien que si le nombre de paires est connu, la phase est inconnue. Nombre et phase jouent le rôle de variables conjuguées, comme nous verrons encore en plus de détails plus loin.

Bien que la phase dans la théorie de BCS soit totalement arbitraire, la différence de phase a une signification physique. Pour illustrer cette signification, mettons deux supraconducteurs en contact à travers une barrière tunnel. Nous allons utiliser comme fonctions d'ondes non-perturbées celles obtenues en l'absence de la barrière tunnel, i.e. le produit direct de celle à gauche fois celle à droite

$$\psi_{\phi_G} \psi'_{\phi_D} = \sum_{n_G=0}^{N_G} e^{-in_G \phi_G} \psi_{n_G} \sum_{n_D=0}^{N_D} e^{-in_D \phi_D} \psi'_{n_D}. \quad (8.214)$$

On fait le changement de variable

$$n_G = \frac{N_T}{2} + n ; n_D = \frac{N_T}{2} - n \quad (8.215)$$

pour obtenir

$$\psi_{\phi_G} \psi'_{\phi_D} = \sum_{N_T=0}^{N_G+N_D} \sum_{n=-N_T/2}^{N_T/2} e^{-i\left(\frac{N_T}{2}+n\right)\phi_G} \psi_{\frac{N_T}{2}+n} e^{-i\left(\frac{N_T}{2}-n\right)\phi_D} \psi'_{\frac{N_T}{2}-n} \quad (8.216)$$

$$= \sum_{N_T=0}^{N_G+N_D} e^{-i\frac{N_T}{2}(\phi_G+\phi_D)} \sum_{n=-N_T/2}^{N_T/2} e^{-in(\phi_G-\phi_D)} \psi_{\frac{N_T}{2}+n} \psi'_{\frac{N_T}{2}-n} \quad (8.217)$$

Travaillons maintenant avec un état ayant un nombre fixe total de paires de Cooper N_T si on additionne le côté droit et le côté gauche de la jonction. Cet état est donné par

$$\int_0^{2\pi} e^{i\frac{N_T}{2}(\phi_G+\phi_D)} \psi_{\phi_G} \psi'_{\phi_D} \frac{d(\phi_G+\phi_D)}{2\pi} = \sum_{n=-N_T/2}^{N_T/2} e^{-in(\phi_G-\phi_D)} \psi_{\frac{N_T}{2}+n} \psi'_{\frac{N_T}{2}-n}. \quad (8.218)$$

On pose la différence de phase $\theta = \phi_G - \phi_D$ et on définit $|n\rangle = \psi_{\frac{N_T}{2}+n} \psi'_{\frac{N_T}{2}-n}$. Comme N_T est très grand la somme peut aller de $-\infty$ à ∞ et le membre de droite de l'équation précédente s'écrit

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-in\theta} |n\rangle. \quad (8.219)$$

La valeur de n représente le nombre supplémentaire de paires de Cooper dans le côté gauche de la jonction.

Traitons maintenant l'effet de la barrière tunnel. L'énergie pourra être abaissée par le passage de paires de Cooper d'un côté à l'autre. On peut admettre que l'hamiltonien qui décrit l'interaction entre les deux supraconducteurs est de la forme

$$\hat{H}_J = -\frac{E_J}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} [|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|]. \quad (8.220)$$

Cette expression suppose que la capacité de la jonction est très grande de telle sorte que le passage d'un côté à l'autre ne coûte pas d'énergie électrostatique. Il n'est pas évident qu'une paire puisse passer d'un côté à l'autre en demeurant une paire de Cooper mais c'est ce qu'un calcul de théorie des perturbations révèle. Cet effet peut être dominant par rapport au passage d'un électron à la fois parce que cela coûte une énergie Δ pour briser une paire.

L'hamiltonien ci-dessus est diagonal dans la base des différences de phase Éq.(8.219). La transformation inverse s'obtient de

$$|n\rangle = \int_0^{2\pi} e^{in\theta} |\theta\rangle \frac{d\theta}{2\pi} \quad (8.221)$$

puisque

$$\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\theta} \frac{d\theta}{2\pi} = \delta_{n,m}. \quad (8.222)$$

On a aussi la relation, valable pour $0 \leq \theta < 2\pi$,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-in\theta} = 2\pi\delta(\theta) \quad (8.223)$$

Pour montrer que l'hamiltonien est diagonal dans cette base, on substitue l'expression pour $|n\rangle$ en fonction des états propres de phase

$$\hat{H}_J = -\frac{E_J}{2} \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{in\theta} |\theta\rangle \frac{d\theta}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i(n+1)\theta'} \langle\theta'| \frac{d\theta'}{2\pi} + h.c. \right] \quad (8.224)$$

ce qui donne, en utilisant les relations d'orthogonalité

$$\hat{H}_J = -\frac{E_J}{2} \int_0^{2\pi} (e^{-i\theta} |\theta\rangle \langle\theta| + h.c.) \frac{d\theta}{2\pi} \quad (8.225)$$

$$= -E_J \int_0^{2\pi} (\cos\theta) |\theta\rangle \langle\theta| \frac{d\theta}{2\pi}. \quad (8.226)$$

Donc H_J est bien diagonal dans cette base

$$\hat{H}_J |\theta'\rangle = -E_J \cos\theta' |\theta'\rangle. \quad (8.227)$$

Pour minimiser l'énergie, il faut que la différence de phase entre les deux supraconducteurs soit nulle.

8.4.2 Base nombre-phase¹³

La notation se simplifie et la physique s'éclaircit si on définit l'opérateur phase de la façon suivante

$$e^{-i\hat{\theta}} = \int_0^{2\pi} e^{-i\theta} |\theta\rangle \langle\theta| \frac{d\theta}{2\pi}. \quad (8.228)$$

Avec cette définition, on a

$$e^{-i\hat{\theta}} |\theta'\rangle = e^{-i\theta'} |\theta'\rangle \quad (8.229)$$

$$\hat{H}_J = -E_J \cos\hat{\theta}. \quad (8.230)$$

¹³M. Devoret, Les Houches, session LXIII, *Fluctuations quantiques* éditeurs S. Reynaud, E. Giacobino, J. Zinn-Justin

L'opérateur nombre qui représente le nombre de paires de Cooper ayant passé au côté gauche s'écrit quant à lui

$$\hat{N} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} n |n\rangle \langle n|. \quad (8.231)$$

On vérifie aisément que

$$e^{\pm i\hat{\theta}} |n\rangle = \int_0^{2\pi} e^{i(n\pm 1)\theta} |\theta\rangle \frac{d\theta}{2\pi} = |n\pm 1\rangle. \quad (8.232)$$

Cela suggère que $e^{\pm i\hat{\theta}}$ sont les opérateurs d'échelle qui augmentent ou diminuent n de un. On peut vérifier ceci aussi à l'aide du théorème sur les commutateurs d'opérateurs d'échelle. En effet, comme $|n\rangle$ est une base complète, elle permet d'établir les relations de commutation de la façon suivante

$$\hat{N} e^{\pm i\hat{\theta}} |n\rangle = (n\pm 1) |n\pm 1\rangle = (n\pm 1) e^{\pm i\hat{\theta}} |n\rangle \quad (8.233)$$

$$e^{\pm i\hat{\theta}} \hat{N} |n\rangle = n |n\pm 1\rangle = n e^{\pm i\hat{\theta}} |n\rangle \quad (8.234)$$

d'où, en soustrayant les deux équations précédentes,

$$[\hat{N}, e^{\pm i\hat{\theta}}] = \pm e^{\pm i\hat{\theta}}. \quad (8.235)$$

En faisant le développement en série des exponentielles des deux côtés, on voit que

$$[\hat{N}, \hat{\theta}] = -i \quad (8.236)$$

permet de satisfaire la relation de commutation pour les opérateurs d'échelle. Le rôle de $\hat{N}, \hat{\theta}$ comme paire de variables conjuguées apparaît encore plus clairement.

8.4.3 Courant et effet Josephson

Que se passe-t-il maintenant si nous imposons des conditions aux limites où un courant est appliqué. Si le nombre n augmente, les paires de Cooper passent de droite à gauche, transportant chacune une charge $-2e$. C'est l'équivalent d'un courant circulant à droite de charge $2e$. Pour trouver ce courant, on calcule donc le taux de changement du nombre de paires de Cooper à gauche en utilisant les équations du mouvement de Heisenberg

$$\frac{d\hat{N}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_J, \hat{N}] \quad (8.237)$$

$$= -\frac{E_J}{2} \frac{i}{\hbar} [e^{i\hat{\theta}} + e^{-i\hat{\theta}}, \hat{N}] \quad (8.238)$$

$$= -\frac{E_J}{2} \frac{i}{\hbar} (-e^{i\hat{\theta}} + e^{-i\hat{\theta}}) \quad (8.239)$$

$$= -\frac{E_J}{\hbar} \sin \hat{\theta}. \quad (8.240)$$

Si le nombre de paires de Cooper augmente à gauche, une charge $-2e$ passe à gauche à chaque fois, ce qui est comme une charge $+2e$ vers la droite. Le courant circulant vers la droite est donc donné par

$$\hat{I} = 2e \frac{d\hat{N}}{dt} = -\frac{2e}{\hbar} E_J \sin \hat{\theta}. \quad (8.241)$$

En présence d'un courant, il y a une différence de phase entre les deux supraconducteurs.

Quel est l'effet d'une différence de potentiel? Une différence de potentiel V entre le côté droit et le côté gauche se retrouvera dans l'hamiltonien sous la forme $-2eV_D \left(\frac{N_T}{2} - \hat{N}\right) - 2eV_G \left(\frac{N_T}{2} + \hat{N}\right) = 2e(V_D - V_G) \hat{N} + cte = 2eV \hat{N}$. Ce terme induira une dépendance temporelle de la phase

$$\frac{d\hat{\theta}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_J + 2eV \hat{N}, \hat{\theta}] \quad (8.242)$$

$$= 2e \frac{i}{\hbar} V [\hat{N}, \hat{\theta}] \quad (8.243)$$

$$= \frac{2e}{\hbar} V. \quad (8.244)$$

Une différence de potentiel constante produira une phase augmentant linéairement dans le temps, ce qui se traduira par un courant oscillant! Et la fréquence de ce courant est reliée à la différence de potentiel par une constante universelle indépendante de tous les détails microscopiques du système. Un résultat remarquable qui a valu le prix Nobel à Josephson et qui est utilisé couramment aujourd'hui en métrologie pour étalonner le volt. En effet, la fréquence est une quantité qui peut être mesurée avec une très grande précision.

Remarque 10 *On peut voir le principe de correspondance en action avec l'effet Josephson. Le même genre de discussion s'applique pour un problème général de mécanique quantique. Comme*

$$[\hbar\hat{\theta}, \hat{N}] = i\hbar, \quad (8.245)$$

on peut faire l'identification

$$\hbar\hat{\theta} \rightarrow \hat{q}; \quad \hat{N} \rightarrow \hat{p} \quad (8.246)$$

Dans la limite classique, les équations de Hamilton donnent

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}; \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (8.247)$$

ce qui suggère qu'ici, en prenant $H = -E_J \cos \theta + 2eV N$ (V est la différence de potentiel droite moins gauche et N est le nombre de charge $-2e$ à gauche) on obtiendrait

$$\dot{N} = -\frac{\partial H}{\partial \hbar\theta} = -\frac{E_J}{\hbar} \sin \theta \quad (8.248)$$

$$\dot{\theta} = \frac{\partial H}{\hbar \partial N} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (8.249)$$

ce qui correspond au calcul quantique Éqs.(8.240) et (8.244) ci-dessus.

On peut aussi voir directement de la fonction d'onde de BCS qu'en présence d'un potentiel uniforme, un terme $-eV \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}$ s'ajoute à l'hamiltonien et donc

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\mathbf{p},\sigma}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \left[(-eV) \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}, c_{\mathbf{p},\sigma} \right] \\ &= eV \frac{i}{\hbar} c_{\mathbf{p},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p},\sigma}. \end{aligned} \quad (8.250)$$

ce qui donne comme solution

$$c_{\mathbf{p},\sigma}(t) = c_{\mathbf{p},\sigma}(0) e^{ieVt/\hbar}. \quad (8.251)$$

Substituant dans la fonction d'onde de BCS Éq.(8.211), on voit que comme $\langle c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow} \rangle = \Delta_{\mathbf{p}}$ alors la phase doit dépendre du temps de la façon suivante $-2eVt/\hbar$ le 2 venant directement du fait qu'on a affaire à des paires. Plus spécifiquement, supposons qu'on considère le supraconducteur de gauche,

$$\left| \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} \right| e^{-i\phi_G} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rightarrow \left| \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} \right| e^{-i\phi_G} e^{i2eV_G t/\hbar} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad (8.252)$$

Si on se souvient de la façon dont les fonctions d'onde se transforment sous changement de jauge, on voit que la relation de Josephson est une conséquence directe de l'invariance de jauge. $\phi_G(t) = \phi_G - 2eV_G t/\hbar$ ce qui veut dire que

$$\frac{d(\phi_G(t) - \phi_D(t))}{dt} = -\frac{2e}{\hbar} (V_G - V_D). \quad (8.253)$$

Remarque 11 *L'effet Josephson est la base du fonctionnement des SUQID, les détecteurs de champ magnétique les plus sensibles. Il sert aussi à la fabrication de qubits quantiques où on exploite le fait que charge et phase sont variables conjuguées.*