

Opérateur densité

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

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

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

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

1.1 Opérateur densité en mécanique statistique quantique

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

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

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

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

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \sum_\lambda q_\lambda \mathcal{P}_\lambda(a_\alpha), \quad (1.1)$$

où $\mathcal{P}_\lambda(a_\alpha) = \langle \psi_\lambda | P_\alpha | \psi_\lambda \rangle$ est la probabilité (4^e postulat de la mécanique quantique) d'obtenir la valeur propre a_α pour un système dans le microétat $|\psi_\lambda\rangle$. Ici, $P_\alpha = |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha|$ est le projecteur dans le microétat $|u_\alpha\rangle$. Ainsi, d'après (1.1), $\mathcal{P}(a_\alpha)$ apparaît comme une somme pondérée de probabilités conditionnelles.

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

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_\lambda q_\lambda \langle \psi_\lambda | A | \psi_\lambda \rangle. \\ &= \sum_{k,k',\lambda} q_\lambda \langle u_{k'} | \psi_\lambda \rangle \langle \psi_\lambda | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle, \end{aligned} \quad (1.2)$$

où l'on peut introduire

$$D \equiv \sum_\lambda q_\lambda | \psi_\lambda \rangle \langle \psi_\lambda | \quad (1.3)$$

qui est l'opérateur densité. On peut ainsi écrire

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{k,k'} \langle u_{k'} | D | u_k \rangle \langle u_k | A | u_{k'} \rangle \\ &= \sum_{k'} \langle u_{k'} | DA | u_{k'} \rangle \equiv \text{Tr } DA. \end{aligned} \quad (1.4)$$

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

$$\mathcal{P}(a_\alpha) = \text{Tr } DP_\alpha. \quad (1.5)$$

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

1.1.1 Propriétés

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

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

(v) On appelle *population de l'état* $|u_n\rangle$ l'élément de matrice diagonal:

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

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

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

On voit que les cohérences sont liées aux effets d'interférence entre les états $|u_n\rangle$ et $|u_p\rangle$, et que le mélange statistique tend à les réduire. Il est possible de montrer l'inégalité suivante (voir problème 1.1):

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

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

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

$$\boxed{i\hbar \frac{dD}{dt} = [H, D]} \quad (1.6)$$

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

$$\begin{aligned} D(t) &= \sum_{\lambda} q_{\lambda} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \\ &= U(t)D(0)U^{\dagger}(t). \end{aligned} \quad (1.7)$$

La dépendance temporelle des valeurs moyennes sera alors de la forme

$$\langle A \rangle_t = \text{Tr } D(t)A. \quad (1.8)$$

Évidemment, si le système est non conservatif, à savoir si $H \rightarrow H(t)$ dépend explicitement du temps et que la propriété de commutation $[H(t), H(t')] = 0$ est satisfaite, l'opérateur d'évolution devient $U(t) = \exp[-i\hbar^{-1} \int_0^t H(t')dt']$, alors que les expressions pour $D(t)$ et $\langle A \rangle_t$ gardent la même forme¹. Maintenant, si l'évolution temporelle est aléatoire, en ce sens que l'hamiltonien H n'est connu qu'avec une certaine probabilité, nous avons alors affaire à une classe d'hamiltoniens $\{H_j\}$, associée à une distribution de probabilité $\{\mu_j\}$. Il peut s'agir de corrections *aléatoires* à l'hamiltonien $H \rightarrow H_j = H_0 + \delta H_j$ avec la probabilité μ_j . A titre d'exemples, mentionnons les fluctuations de champ local d'un système de spins plongé dans un champ magnétique externe, les impuretés disposées *aléatoirement* à l'intérieur d'un métal, etc. Lors du calcul des valeurs moyennes d'observables, il nous faudra moyenner (une fois de plus !) sur cette distribution d'hamiltoniens. Les valeurs moyennes deviendront

$$\langle A \rangle_t = \sum_j \mu_j \text{Tr } D_j(t)A, \quad (1.9)$$

où $D_j(t) = U_j(t)D U_j^{\dagger}(t)$.

¹ Si plus généralement $[H(t), H(t')] \neq 0$, l'expression pour l'opérateur d'évolution prend alors la forme $U(t) = T_t \exp[-i\hbar^{-1} \int_0^t H(t')dt']$ où T_t est l'opérateur de mise en ordre chronologique (voir par exemple le chapitre IV).

1.1.2 Opérateur densité réduit

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

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

$$\begin{aligned}
 \langle A_a \rangle &= \text{Tr } D(A_a \otimes \mathbf{1}) \\
 &= \sum_{k_a, k'_a} \left(\sum_{l_b} \langle k_a, l_b | D | k'_a, l_b \rangle \right) \langle k'_a | A_a | k_a \rangle \\
 &= \sum_{k_a, k'_a} \langle k_a | D_a | k'_a \rangle \langle k'_a | A_a | k_a \rangle \\
 &= \text{Tr}_a D_a A_a,
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

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

1.2 Limite classique de l'opérateur densité

Un système de N particules classiques est entièrement déterminé si la résolution des équations du mouvement (équations d'Hamilton par exemple) permet de spécifier pour chaque particule les données de position $\{\mathbf{r}_i\}$ et de quantité de mouvement $\{\mathbf{p}_i\}$, appartenant à l'espace des phases $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$. La validité d'une telle approximation est évidemment liée à la nature des constituants du système.

Si nous avons affaire à un gaz de N atomes par exemple, il est clair que plus la masse m des constituants atomiques est élevée, plus le caractère ponctuel sera prononcé et validera du coup l'approximation classique. Plus quantitativement, c'est en comparant la longueur d'onde de de Broglie $\lambda_T \sim h/\sqrt{3k_B m T}$ (fixant l'ordre de grandeur de l'extension spatiale des effets quantiques) et la distance moyenne $\bar{d} = (V/N)^{1/3}$, qu'on est en mesure d'apprécier l'importance des effets quantiques. Ainsi, pour des gaz rares comme l'argon, le néon..., la masse des constituants élémentaires est suffisamment élevée ($\lambda_T \ll \bar{d}$) pour que les effets quantiques aux températures d'intérêt soient négligeables. Cependant, pour des gaz beaucoup plus légers comme l'hélium, l'hydrogène, le deutérium ..., $\lambda_T \gg \bar{d}$, et c'est l'inverse qui se produit. Les aspects quantiques sont essentiels dans leur description statistique, en particulier à basse température où la statistique des particules en présence joue un rôle important ².

² Une discussion plus détaillée sur les effets quantiques sera donnée au chapitre V.

Cette discussion nous amène tout naturellement à considérer la limite classique de l'opérateur densité tel qu'il apparaît en mécanique statistique quantique. Dans les sections précédentes, l'opérateur-densité faisait intervenir des expressions de la forme $\text{Tr} F$ où $F = F(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{P}_N)$ est une fonction arbitraire des opérateurs position et quantité de mouvement de chaque particule (pour alléger la discussion, nous ne considérons ici pas les degrés de liberté de spin de chaque particule, lesquels n'ont pas d'équivalent classique). On peut écrire dans le schéma quantique

$$\begin{aligned} \text{Tr} F &= \sum_m \langle \{m\} | F(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{P}_N) | \{m\} \rangle \\ &= \sum_m \langle \{m\} | P_s^\dagger F(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{P}_N) P_s | \{m\} \rangle_d, \end{aligned} \quad (1.11)$$

où P_s est un projecteur qui symétrise (bosons) ou antisymétrise (fermions) les états $| \{m\} \rangle_d$ à N particules *discernables*. On reconnaîtra donc les $P_s | \{m\} \rangle_d = | \{m\} \rangle$ comme des kets symétrisés ou antisymétrisés de bosons ou de fermions.

Maintenant, par invariance cyclique de la trace et l'hermiticité du projecteur P_s , on a $\text{Tr} F = \text{Tr}_d F P_s$, ce qui permet d'écrire en représentation position $| \{m\} \rangle_d = | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle$ la trace quantique sous forme d'une intégrale sur les variables continues de position

$$\text{Tr} F = \int \prod_i d\mathbf{r}_i \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | F P_s | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle. \quad (1.12)$$

Pour le passage à la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$), la fonction arbitraire d'opérateurs F peut être prise à l'ordre \hbar , à savoir sous la forme dite *normale*, c'est-à-dire en disposant les opérateurs quantité de mouvement à la gauche des opérateurs position pour chacun des termes de F . Explicitement,

$$\begin{aligned} F &= \sum_i a_i P_i^2 + \sum_{i,j} c_{i,j} \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{P}_j + \dots \\ &= \sum_i a_i P_i^2 + \sum_{i,j} c_{i,j} \mathbf{P}_j \cdot \mathbf{R}_i + (3i\hbar) \sum_i c_{i,i} + \dots, \end{aligned} \quad (1.13)$$

si $[X_i, P_{x,j}] = i\hbar \delta_{i,j}$, etc., et où a_i et c_i sont des constantes. Dès lors, lorsque $\hbar \rightarrow 0$, F devient

$$F(\mathbf{R}_1, \mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{P}_N) = \sum_\ell f_\ell(\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_N) g_\ell(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) + \mathcal{O}(\hbar), \quad (1.14)$$

qui, dans la limite classique, devient une somme de fonctions d'opérateurs exprimée dans l'ordre normal.

Le projecteur P_s peut être écrit sous la forme:

$$P_s = \frac{1}{N!} \left(\mathbf{1} \pm \sum_{i>j} P_{i,j} + \dots \right),$$

où le signe “+” s'applique aux bosons et le signe “-” aux fermions, et $P_{i,j}$ est l'opérateur de permutation de deux particules, à savoir

$$P_{i,j} | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_N \rangle = | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j \dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_N \rangle. \quad (1.15)$$

Introduisant la relation de fermeture en représentation $|\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle$ dans (1.12), on pourra écrire dans la limite classique

$$\text{Tr } F = \int (N!)^{-1} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N). \quad (1.16)$$

Comme F était au départ totalement arbitraire, les valeurs moyennes de quantités physiques A en mécanique statistique classique prendront la forme

$$\langle A \rangle = \int (N!)^{-1} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} D(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N), \quad (1.17)$$

où $D(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$ est connue sous le nom de *densité en phase*, l'équivalent classique de notre opérateur densité de la section précédente. La condition de normalisation devient alors

$$\int d\tau_N D(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) = 1,$$

où $d\tau_N \equiv (N!)^{-1} \prod_{i=1}^N h^{-3} d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$. Ainsi la probabilité pour que le système macroscopique soit situé à $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$ dans l'espace des phases est $D(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}) d\tau_N$.

L'évolution temporelle de la densité en phase s'obtient aisément à l'aide du *principe de correspondance* reliant les objets de la mécanique classique à ceux de la mécanique quantique. Selon ce principe, le commutateur $(i\hbar)^{-1}[A, B]$ en mécanique quantique est relié au crochet de Poisson $\{A, B\}$ en mécanique classique, d'où l'équation d'évolution

$$\boxed{\frac{\partial D}{\partial t} = \{H, D\}} \quad (1.18)$$

connue sous le nom *d'équation de Liouville*, avec le crochet de Poisson sous sa forme explicite:

$$\{H, D\} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\partial H}{\partial r_{i,k}} \frac{\partial D}{\partial p_{i,k}} - \frac{\partial D}{\partial p_{i,k}} \frac{\partial H}{\partial r_{i,k}} \right).$$

L'équation de Liouville traduit en fait l'analogie classique de la conservation du nombre d'états en mécanique quantique en fonction de t , *via* la transformation unitaire d'évolution $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$.

1.2.1 Évolution de la densité en phase réduite et hiérarchie BBGKY

Dans un système de N particules (atomes, particules chargées, ...) en interaction, on est bien souvent amené à considérer des densités en phase réduites à un et deux corps. De façon analogue au cas quantique, elles s'expriment comme des intégrations partielles de la densité en phase. De fait, elles seront définies de la manière suivante:

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &\equiv h^{-3} \int d\tau_{N-1}(2, \dots, N) D(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N), \\ f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}') &\equiv h^{-6} \int d\tau_{N-2}(3, \dots, N) D(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}', \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N), \end{aligned} \quad (1.19)$$

ayant utilisé la notation contractée $d\tau_{N-n} = [(N-n)!]^{-1} \prod_{i=n+1}^N h^{-3} d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$ pour $n = 1, 2, \dots$.

1.2.2 Hiérarchie de densités réduites BBGKY

Comme nous le verrons à quelques reprises durant ce cours, les densités réduites classiques seront très utiles dans le calcul de diverses quantités mesurables, en particulier dans la théorie du transport (électrique, chaleur...), et sous leur forme quasi-classique dans la théorie des liquides de Fermi. Avant de clore ce chapitre, nous aimerions présenter quelques relations assez générales faisant appel à l'évolution temporelle des densités réduites ainsi qu'à leur signification physique.

Nous allons considérer un Hamiltonien général pour un ensemble de N particules (fluide ou gaz) de masse m et de charge e sous l'influence de potentiels d'interaction à un corps $V(\mathbf{r}_i)$ et deux corps $W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, ainsi que sous l'action d'un champ électromagnétique externe³ de potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j} W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1.20)$$

On remarque immédiatement que l'énergie moyenne s'exprime comme

$$E = \langle H \rangle = \int d\mathbf{r}d\mathbf{p} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \left([\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 (2m)^{-1} + V(\mathbf{r}) \right) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{p}d\mathbf{r}'d\mathbf{p}' f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}') W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (1.21)$$

d'où l'on observe que $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est une densité de particule dans l'espace des phases et que l'énergie des corrélations entre particules est directement reliée à la densité réduite à deux corps $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}')$.

En intégrant l'équation de Liouville par rapport à $N - 1$ variables de l'espace des phases, on arrive à montrer

$$\begin{aligned} \hbar^3 \frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} &= \int d\tau_{N-1}(2 \dots N) \frac{\partial D}{\partial t} \\ &= \int d\tau_{N-1}(2 \dots N) \left(\nabla_r H \nabla_p D - \nabla_r D \nabla_p H \right), \end{aligned} \quad (1.22)$$

où les équations d'Hamilton nous permettent d'introduire la vitesse et la force (provenant du potentiel à un corps $V(\mathbf{r})$) agissant sur les particules:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \frac{[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})]}{m} = \nabla_p H \\ \mathbf{f} &= -\nabla_r V. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Avec la définition de la densité réduite à deux corps, on arrive sans difficultés à l'équation du mouvement

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} &= -\mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_p f_1 - \mathbf{v} \cdot \nabla_r f_1 \\ &+ \int d\mathbf{r}'d\mathbf{p}' \nabla_r W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cdot \nabla_p f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}'), \end{aligned} \quad (1.24)$$

pour la densité en phase à un corps. Cette équation est *exacte* mais fait appel à la densité réduite à deux corps f_2 . On pourrait montrer sans encombre que f_2 obéit elle-même à une

³ Nous utiliserons dans ce cours le système d'unités CGS.

équation du mouvement mais qui ferait apparaître en plus de f_1 et f_2 , une nouvelle densité réduite qui est cette fois f_3 , la densité réduite à *trois corps*. Ainsi, de proche en proche, on crée une hiérarchie d'équations où toutes les $f_{i=1\dots N}$ sont couplées. Comme on peut le voir à partir de (1.24), c'est la présence de l'interaction à deux corps W qui est à l'origine de *corrélations entre particules*, d'où l'existence de cette hiérarchie appelée hiérarchie BBGKY (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon). Elle reflète d'emblée la complexité du *problème à N -corps* qui, même de nature classique ou quasi-classique, ne peut trouver de solutions exactes en général. C'est ici qu'on doit recourir à des schémas d'approximations qui permettent de tronquer la hiérarchie et ainsi trouver une solution approchée.

En raison de la présence du terme de corrélation à la droite de (1.24), l'évolution de la densité à un corps fait intervenir des *collisions* entre particules. Il est utile de réécrire (1.24) sous la forme

$$\boxed{\frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_1 + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_1 = \left(\frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} \right)_{\text{coll}}} \quad (1.25)$$

où le terme de collision est donné par

$$\left(\frac{\partial f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \nabla_{\mathbf{r}} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}'). \quad (1.26)$$

Dans la théorie du transport (électrique, chaleur, etc.), c'est sur ce terme de collision que les divers schémas d'approximation s'appliqueront. C'est le cas notamment de l'équation de Boltzmann qui joue un rôle fort important en transport.

Problèmes

1.1 Evolution de l'opérateur densité: limite de l'état pur

a) Montrer que si $D(t)$ satisfait à l'équation de Liouville-von Neuman et que $D(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ décrit un état pur, alors $|\psi(t)\rangle$ obéit à l'équation suivante

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = [H - \lambda(t)] |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|,$$

où $\lambda(t)$ est une fonction réelle de t .

b) Vérifier que si $|\psi(t)\rangle$ satisfait à l'équation précédente, alors

$$|\psi(t)\rangle = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int^t dt' \lambda(t') \right\} |\bar{\psi}(t)\rangle$$

où $|\bar{\psi}(t)\rangle$ satisfait à l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien H . En déduire que la fonction $\lambda(t)$ n'a pas de signification physique.

1.2 Populations et cohérences de la matrice densité

a) Montrer que pour un système conservatif les populations sont constantes au cours du temps alors que les cohérences évoluent avec les fréquences de Bohr du système:

$$\begin{aligned} \frac{dD_{nn}}{dt} &= 0 \\ i\hbar \frac{dD_{np}}{dt} &= (E_n - E_p) D_{np} \end{aligned}$$

où $E_{n(p)}$ sont les énergies propres de l'hamiltonien.

b) Démontrer l'inégalité suivante entre les populations et les cohérences de deux états du système:

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

1.3

On considère un système d'opérateur densité $D(t)$ évoluant sous l'influence d'un hamiltonien $H(t)$. Montrer que la trace de D^2 ne varie pas au cours du temps. Conclusion: le système peut-il évoluer de façon à être successivement dans un état pur et un mélange statistique d'états ?

1.4

a) Soit un système global (1) + (2), composé de deux sous-systèmes (1) et (2). A et B désignent deux opérateurs agissant dans l'espace des états $\mathcal{E}_H^1 \otimes \mathcal{E}_H^2$. Montrer que les deux traces partielles $\text{Tr}_1 AB$ et $\text{Tr}_1 BA$ sont égales lorsque A (ou B) n'agit en fait que dans l'espace \mathcal{E}_H^1 .

b) Si l'opérateur H , hamiltonien du système global, est la somme de deux opérateurs n'agissant respectivement que dans \mathcal{E}_H^1 et dans \mathcal{E}_H^2 :

$$H = H(1) + H(2),$$

calculer la variation \dot{D}_1 de l'opérateur densité D_1 . Interprétation physique du résultat obtenu.

1.5 Matrice densité d'un spin $\frac{1}{2}$

Montrer que pour un mélange statistique, la matrice densité d'un spin $\frac{1}{2}$ peut s'exprimer sous la forme:

$$D = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \sigma,$$

où $\langle \mathbf{S} \rangle$ est la valeur moyenne du spin dans le mélange statistique et σ est la matrice de Pauli vectorielle.

1.6 Évolution d'un spin dans un champ aléatoire

On applique un champ magnétique \mathbf{B} à un spin $\frac{1}{2}$, appartenant à un mélange statistique. L'hamiltonien d'interaction est de type Zeeman

$$H = -2\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S},$$

où $\mu_B = -e\hbar/2mc$ est le magnéton de Bohr.

a) A l'aide du résultat de l'exercice précédent, montrer que si le champ est orienté selon \mathbf{z} , l'évolution temporelle de l'aimantation transverse moyenne obéit à l'équation du mouvement suivante

$$\frac{dM_\perp}{dt} = i\omega_0 M_\perp$$

où $M_\perp = \langle S_x \rangle + i\langle S_y \rangle$ et $\omega_0 = eB_0/mc$ est la fréquence de Larmor.

b) On suppose maintenant que le champ magnétique appliqué comporte des fluctuations *aléatoires*, à savoir gaussiennes dont la distribution normalisée (autour de sa valeur B_0 fixée de l'extérieur) est donnée par

$$\mathcal{P}(\{B\}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta B)^2}} e^{-\frac{(B-B_0)^2}{2(\Delta B)^2}}$$

où ΔB^2 sont les fluctuations du champ magnétique par rapport B_0 . Montrer que l'évolution temporelle devient alors

$$\langle M_\perp(t) \rangle_{\{B\}} = M_\perp(0) e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{1}{2}(\Delta B/B_0)^2 \omega_0^2 t^2}.$$

Décrivez physiquement l'évolution temporelle du spin.

c) En déduire par transformée de Fourier le spectre d'aimantation transverse

$$\langle M_\perp(\omega) \rangle_{\{B\}} = M_\perp(0) e^{-(\omega-\omega_0)^2/[2\omega_0^2(\Delta B/B_0)^2]}.$$

Interprétation physique.

d) On suppose maintenant que le champ magnétique appliqué comporte des fluctuations *aléatoires* autour de sa valeur fixée de l'extérieur. Ainsi, $B \rightarrow B(t)$, et la fréquence de Larmor varie de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne $\bar{\omega}$. Si on suppose que la distribution de probabilité de champs ou de fréquences est *gaussienne*, les valeurs moyennes d'une telle distribution obéiront à la propriété suivante

$$\int dt_1 \dots \int dt_n \langle \omega(t_1) \dots \omega(t_n) \rangle_\omega = (n-1)!! \left(\int dt \int dt' \langle \omega(t) \omega(t') \rangle_\omega \right)^{n/2}.$$

Montrer que l'évolution temporelle de l'aimantation transverse en présence de ce champ aléatoire est de la forme

$$M_\perp = M_\perp(0) \exp\left(i\bar{\omega}t - 1/2 \int_0^t \int_0^t dt' dt'' G(t' - t'')\right),$$

où $G(t' - t'') \equiv \langle \omega(t'') \omega(t') \rangle_\omega$ est la fonction d'autocorrélation de la fréquence de Larmor.

e) Si nous supposons que les fluctuations aléatoires sont telles que le temps de corrélation τ de la fréquence est court, de sorte qu'au temps t , $G(t \gg \tau) \approx 0$, montrer que l'aimantation transverse peut prendre la forme

$$M_\perp = M_\perp(0) \exp\left(i\bar{\omega}t - \frac{1}{2}\Gamma t\right),$$

où

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} G(s) ds,$$

est une constante positive. Interprétation physique.

1.7 Approximation du temps de relaxation et tenseur de conductivité

On se propose dans ce problème d'évaluer le tenseur de conductivité à l'aide de l'équation du mouvement de la densité réduite à un corps donnée en (1.25) pour un système de N électrons. Pour ce faire, nous allons supposer une expression approchée pour le terme de collisions qui sera traité en *approximation du temps de relaxation*, à savoir

$$\left(\frac{\partial f_1(\mathbf{p})}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f_1(\mathbf{p}) - f^0(\mathbf{p})}{\tau_{\mathbf{p}}},$$

où $\tau_{\mathbf{p}}$ est un temps de relaxation qui favorise le retour à la distribution d'équilibre f^0 de la densité réduite. De plus, nous avons supposé qu'en régime stationnaire (indépendance temporelle), la densité réduite $f_1(\mathbf{p})$ est homogène c'est-à-dire, indépendant de \mathbf{r} .

a) Montrer qu'en présence d'un champ électrique \mathbf{E} , la densité réduite peut s'écrire sous la forme

$$f_1(\mathbf{k}) \approx f^0(\mathbf{k}) + \hbar^{-1} e \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^0(\mathbf{k}) + \mathcal{O}(\tau_{\mathbf{k}}^2),$$

au premier ordre en $\tau_{\mathbf{k}}$.

b) En admettant sans démonstration que la distribution d'équilibre de notre système électronique obéit à la statistique de Fermi-Dirac

$$f^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F)} + 1},$$

où $\epsilon(\mathbf{k}) = \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}$ avec m_i la masse de l'électron selon chaque direction de l'espace et ϵ_F comme énergie de Fermi (on néglige dans ce problème la dépendance sur le spin)⁴, montrer qu'à basse température ($T \ll \epsilon_F$), la densité de courant peut être mise sous la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -\frac{e}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} f_1(\mathbf{k}) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \\ &= \sigma \mathbf{E}, \end{aligned}$$

⁴ On notera que $f_1(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$ telle qu'introduite en (1.19) et sv., nous donne la densité (homogène) de particules avec une quantité de mouvement \mathbf{p} . Maintenant, comme $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, alors $(2\pi)^{-3} \hbar^3 f_1(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$ nous donne la densité de particules avec le vecteur d'onde \mathbf{k} . En redéfinissant la densité réduite $\hbar^3 f_1 \rightarrow f_1$, celle-ci devient sans unités. Cette redéfinition est implicite pour la distribution de Fermi-Dirac introduite ci-dessus.

où σ est le tenseur (matrice) de conductivité donné par

$$\sigma = \frac{e^2}{(2\pi)^3 \hbar} \int \tau_{\mathbf{k}} \frac{[\mathbf{v} \times \mathbf{v}]}{|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|} dS_F.$$

Ici $[\mathbf{v} \times \mathbf{v}]$ est le tenseur du produit des vitesses qu'on explicitera et l'intégrale s'effectue sur la surface de Fermi.

c) Si nous avons affaire à un système électronique isotrope, montrer que la conductivité se réduit à un scalaire et devient

$$\sigma = \frac{e^2}{24\pi^3 \hbar} \int |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}| \tau_{\mathbf{k}} dS_F,$$

qui coïncide avec la conductivité de Drude lorsque $\tau_{\mathbf{k}}$ et $|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|$ ne varient pas à la surface de Fermi.

Ensembles statistiques

Pour un système macroscopique, nous avons vu que le très grand nombre de degrés de liberté rend inaccessible la connaissance du microétat précis du système en fonction du temps, l'*information manquante* étant à un poids statistique de ces microétats. Lorsque combinée aux “grands nombres” en jeu, elle conduit en fait à des prédictions extrêmement précises sur les quantités macroscopiques mesurables¹. C’est le concept *d’entropie statistique* qui permet de quantifier l’information manquante. L’entropie est un ingrédient essentiel entrant dans la description d’objets macroscopiques à l’équilibre à l’aide des *ensembles statistiques*.

2.1 Entropie en mécanique statistique

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

$$S \equiv -k_B \sum_{\lambda=1}^M q_\lambda \ln q_\lambda, \quad (2.1)$$

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

$$S = -k_B \text{Tr } D \ln D \quad (2.2)$$

comme définition équivalente de S .

Voici quelques autres propriétés de l’entropie:

- (i) *Positivité*. S est définie positive: $S \geq 0, \forall \{q_\lambda\}$.

¹ A titre d’exemple sur l’efficacité de la loi des grands nombres, mentionnons le temps de demi-vie d’un noyau instable comme le ¹⁴C, qui est une donnée très précise d’un corps macroscopique et ce, malgré l’imprévisibilité complète des désintégrations individuelles au niveau microscopique.

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

$$S \leq k_B \ln M. \quad (2.3)$$

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

$$\boxed{S \leq -k_B \text{Tr} (D \ln D')} \quad (2.4)$$

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

$$\begin{aligned} S &\leq -k_B \sum_{\lambda} \langle \phi_\lambda | D \ln D_0 | \phi_\lambda \rangle \\ &\leq k_B \ln M \sum_{\lambda} \langle \phi_\lambda | D | \phi_\lambda \rangle \\ &\leq k_B \ln M, \end{aligned}$$

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

- (iii) *Additivité.* Soit l'opérateur densité $D = D_1 \otimes D_2$ dans $\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^1 \otimes \mathcal{E}_H^2$ qui est produit tensoriel (corrélations nulles) de deux opérateurs densité D_1 et D_2 , agissant respectivement dans \mathcal{E}_H^1 et \mathcal{E}_H^2 . Alors, d'après (2.2), $S = S_1 + S_2$ et l'entropie devient additive.
- (iv) *Sous-additivité.* En présence de corrélations, $D \neq D_1 \otimes D_2$, et à partir de (2.4), on démontre sans difficulté l'inégalité $S \leq S_1 + S_2$ qui souligne bien l'idée intuitive que les corrélations diminuent l'entropie.
- (v) *Concavité.* Soit un ensemble d'opérateurs densité D_j ayant une pondération μ_j ($\sum_j \mu_j = 1$). Lorsqu'on les réunit pour former un mélange statistique unique, l'entropie correspondante satisfait à l'inégalité de concavité

$$S\left(\sum_j \mu_j D_j\right) \geq \sum_j \mu_j S(D_j), \quad (2.5)$$

laquelle se démontre aisément à l'aide de (2.4). L'incertitude sur la réalisation des hamiltoniens H_j (c.f. eq.(1.9)), pour un même ensemble, augmente le manque d'information par rapport au cas où chaque réalisation est considérée séparément.

2.2 Équilibre et principe ergodique

2.2.1 Équilibre

Les quantités macroscopiques moyennes (aimantation, densité...) que l'on cherche à calculer, le sont à partir de *l'état d'équilibre* du système. Ce dernier se caractérise par les données certaines ou statistiques des “constantes du mouvement” (énergie, nombre de particules, etc.). Ces grandeurs sont stationnaires à l'équilibre et n'évoluent plus au niveau macroscopique en fonction du temps. Au niveau microscopique cependant, tel n'est pas le cas. Il persiste en effet une dynamique entre les divers microétats possibles de l'opérateur densité. L'origine de cette dynamique vient de l'hamiltonien H du système qui, en fait, n'est pas connu parfaitement. On ne peut prétendre à sa forme exacte, il subsistera toujours un ensemble de perturbations aléatoires, même infimes ($\{\delta H_j\} \ll H$), qui induiront ces transitions entre microétats qui ne sont pas en toute rigueur des états propres de H_{tot} . A titre d'exemple, considérons un cristal paramagnétique dont chacun des atomes du réseau porte un spin $\frac{1}{2}$ localisé et qui est plongé dans un champ magnétique externe uniforme. Un hamiltonien d'interaction $H_Z = -\mu \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_i$ (terme Zeeman) pour le système de spins favorisera donc l'orientation des spins dans la direction du champ. Maintenant, supposons que l'énergie totale du système de spins¹ soit fixée à E , on pourra ainsi définir un ensemble de microétats $\{|s_1 \dots s_N\rangle\}$ à N spins satisfaisant cette contrainte mécanique. Si à un instant donné, le système est dans un microétat particulier d'énergie E (état propre de H_Z), il suffira d'attendre suffisamment longtemps pour qu'à l'aide d'infimes perturbations (influence du réseau par le biais des phonons, inhomogénéités du champ magnétique local par l'intermédiaire soit des défauts du réseau, des couches électroniques internes, de l'interaction hyperfine avec le noyau...etc.), des transitions entre divers microétats de même énergie E se produisent. Ainsi, au bout d'un temps $t \rightarrow \infty$, le système aura fait *l'échantillonnage* de tous les microétats satisfaisant à l'ensemble des contraintes mécaniques.

Il est important de souligner ici que si le système est préparé dans un microétat donné au temps $t = 0$, ce sont ces mêmes transitions “lentes mais incessantes” qui, en fonction du temps, amènent le système vers l'équilibre thermique. Ainsi, la marche vers l'équilibre par ce mécanisme est *irréversible* et peut être vue comme une *fuite de l'information*, fixant du même coup le sens de l'écoulement du temps. C'est précisément ce que signifie l'inégalité de concavité (2.5) qui montre en fait que si les perturbations aléatoires δH_j introduisent une évolution mal connue de l'opérateur densité $D(t) = \sum_j \mu_j U_j(t) D(0) U_j^\dagger(t)$, avec $\sum_j \mu_j = 1$, nous avons bien $S(t) \geq S(0)$. Ainsi l'entropie augmente lorsque le système évolue de manière irréversible vers l'équilibre.

La marche vers l'équilibre peut parfois s'effectuer à l'aide de perturbations et d'interactions parfaitement connues (non aléatoires). Prenons par exemple, de deux enceintes de gaz différents dilués, séparées par une cloison. Si chacune des particules obéit soit aux équations du mouvement classiques où encore à l'équation de Schrödinger, la mémoire de l'état initial est donc préservé. Si on ouvre la cloison cependant, on constate qu'au bout d'un temps infini, rien ne distingue un tel système à l'équilibre de celui où des perturbations aléatoires seraient à l'origine du mélange. On dit que là aussi il y a perte d'information “apparente” vers des degrés de liberté inaccessibles². L'information ‘manquante’ est en fait contenue dans les *corrélations* entre les particules générées lors des collisions. Pour illustrer ce point, plaçons nous dans la limite semi-classique pour laquelle la dépendance temporelle de la fonction de distribution est

¹ La correction à cette énergie provenant des perturbations aléatoires est ici négligeable.

² Pour des objets parfaitement discernables comme des spins nucléaires localisés, le renversement du temps et le recouvrement de l'information initiale sur la configuration des spins est possible par un renversement du champ magnétique menant à *l'écho de spin*.

régie par l'équation du mouvement (1.26) de § 1.2.2. Nous avons vu en effet que les collisions introduisaient des corrélations, lesquelles sont présentes à travers les densités en phase réduites $f_{n \geq 2}$. Comme cette équation du mouvement a été obtenue à partir de l'équation de Liouville qui est *réversible*, l'information (corrélations) sur les positions et quantités de mouvement se trouve *transférée* sur l'ensemble des $f_{n \geq 2}$ de la hiérarchie BBGKY mais qui est en pratique inaccessible, c.-à-d. non mesurable. L'hypothèse avancée par Boltzmann, appelée "Stosszahlansatz" (chocs aléatoires ou chaos moléculaire), revient à négliger pour chaque collision la 'mémoire' provenant des collisions précédentes. Ainsi en posant $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}') \rightarrow f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p})f_1(\mathbf{r}', \mathbf{p}')$ dans le terme de collision en (1.26), les corrélations sont négligées et l'équation de Boltzmann qui en résulte traduit dès lors une *irréversibilité*. La quantité

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

introduite par Boltzmann et qui est en fait $-k_B S_B$, permet de montrer que \mathbb{H} évolue en fonction de t vers un minimum ($d\mathbb{H}/dt \leq 0$), soit un maximum pour S_B ($dS_B/dt \geq 0$) à l'équilibre. C'est le contenu du fameux 'théorème- \mathbb{H} '³. Ainsi l'observation de la marche vers l'équilibre pour le gaz dilué traduit bien une augmentation apparente du désordre qui est bien décrite par l'entropie de Boltzmann S_B via le théorème-H. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que l'entropie exacte qui résulte de la hiérarchie complète BBGKY et dont une partie de l'information est inaccessible demeure quant à elle, constante au cours du temps⁴.

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

2.2.2 Hypothèse ergodique

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

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \mathcal{A}(t) dt \\ &= \sum_{\lambda} \mathcal{P}_{\lambda} A_{\lambda} \equiv \langle A \rangle, \end{aligned} \tag{2.6}$$

tel que donné en (1.9). Ainsi, le nombre de systèmes N_{λ} , dans le microétat $|\psi_{\lambda}\rangle$ nous conduit à la probabilité de préparation $\mathcal{P}_{\lambda} = \lim_{N \rightarrow \infty} N_{\lambda}/N \equiv q_{\lambda}$, laquelle coïncide dans la limite N grand avec le poids statistique des microétats de l'opérateur densité en (1.4). Le concept d'ensemble statistique nous permet donc de nous affranchir de la dépendance temporelle pour toute valeur moyenne même si elle est implicite dans un macroétat d'équilibre.

³ Boltzmann (1872).

⁴ Il est à noter qu'à l'aide de l'équation maîtresse, irréversible par construction, on pourrait montrer que le théorème- \mathbb{H} se généralise à tout système statistique à l'approche de l'équilibre.

2.3 Ensembles

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

2.3.1 Ensemble microcanonique

Considérons un système macroscopique où l'énergie totale est fixée à $E + \delta E$ où δE est l'incertitude supposée faible ($\delta E \ll E$). Dans ce cas, il n'y a donc rien qui privilégie un microétat plutôt qu'un autre puisque tous satisfont à la contrainte. Il y a donc équiprobabilité et dès lors, $q_1 = q_2 \dots q_M = 1/M$. Selon (2.3),

$$S = k_B \ln M, \quad (2.7)$$

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

$$D = \frac{1}{M} \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|. \quad (2.8)$$

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

$$M = \rho(E) dE. \quad (2.9)$$

L'entropie pourra donc s'écrire

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega(E) + k_B \ln (dE/\delta E) \\ &\rightarrow k_B \ln \Omega(E) \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

L'entropie nous permet de définir la quantité suivante:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}, \quad (2.11)$$

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

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

$$\ln \Omega(E_I) + \ln \Omega(E_{II}) = \max \quad (2.12)$$

ou encore

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I)}{\partial E_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II})}{\partial E_{II}}, \quad (2.13)$$

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

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

$$\ln \Omega(E_I, V_I) + \ln \Omega(E_{II}, V_{II}) = \max, \quad (2.14)$$

ou

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I, V_I)}{\partial V_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II}, V_{II})}{\partial V_{II}}. \quad (2.15)$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V)}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{k_B T}, \quad (2.16)$$

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

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

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_I, V_I, N_I)}{\partial N_I} = \frac{\partial \ln \Omega(E_{II}, V_{II}, N_{II})}{\partial N_{II}}. \quad (2.17)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial N} &= - \frac{\mu}{k_B T} \\ &= \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

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

2.3.2 Ensembles canonique, isobare-isotherme et grand-canonique

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

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

Afin de déterminer les opérateurs densité pour ces deux ensembles de sous-systèmes, on doit, comme toujours, maximiser l'entropie S , mais en tenant compte des contraintes statistiques. À

celles-ci s'ajoute évidemment la condition de normalisation $\text{Tr } D = 1$. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, il nous faut chercher les extremums (maximums) de la fonction

$$F = S(D) - \sum_i \zeta_i \text{Tr } DA_i - \zeta_0 \text{Tr } D. \quad (2.19)$$

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

$$\text{Tr } \delta D [\ln D + \sum_i \zeta_i A_i + \zeta_0 + \mathbf{1}] = 0, \quad (2.20)$$

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

$$D = \frac{e^{-\sum_i \zeta_i A_i}}{Z}, \quad (2.21)$$

qui est la distribution de *Boltzmann-Gibbs*. On peut montrer facilement à l'aide de l'inégalité (2.4) que l'opérateur densité ainsi obtenu correspond bien au maximum d'entropie.

Comme $\text{Tr } D = 1$, (2.21) nous permet d'introduire une fonction très importante en mécanique statistique, la *fonction de partition*

$$\boxed{Z = \text{Tr } e^{-\sum_i \zeta_i A_i}} \quad (2.22)$$

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

$$\begin{aligned} \langle A_i \rangle &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \zeta_i} \\ &= Z^{-1} \text{Tr } A_i e^{-\sum_k \zeta_k A_k} \\ &= \text{Tr } DA_i. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Comme nous le verrons au prochain chapitre, les dérivées successives de Z permettent d'obtenir les fluctuations autour de la valeur moyenne et évidemment, les corrélations spatiales. En pratique cependant, pour les systèmes où les particules interagissent, il est rare que l'on puisse parvenir à un calcul exact de la fonction de partition. Les calculs se font donc à travers des schémas d'approximation que nous aurons l'occasion de discuter lors des applications (voir chapitres 4-7).

A partir de l'expression pour l'entropie statistique, on peut écrire

$$\begin{aligned} S &= -k_B \text{Tr } D \ln D \\ &= k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.24)$$

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

$$dS = k_B \sum_i \zeta_i d\langle A_i \rangle, \quad (2.25)$$

d'où

$$\frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} = k_B \zeta_i. \quad (2.26)$$

On en conclut que $\langle A_i \rangle$ et ζ_i sont conjuguées et par conséquent, (2.24) apparaît d'emblée comme une transformée de Legendre.

Ensemble canonique. Pour l'ensemble canonique, $\langle A \rangle = \langle H \rangle = E$ et selon (2.26) et (2.11), $\beta \equiv \zeta = (k_B T)^{-1}$ est proportionnel à l'inverse de la température. La fonction de partition devient

$$Z_c = \text{Tr} e^{-\beta H}. \quad (2.27)$$

L'entropie quant à elle, s'écrit comme

$$S = k_B \beta E + k_B \ln Z_c. \quad (2.28)$$

L'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$\begin{aligned} F &= F(T, V, N) \equiv -k_B T \ln Z_c \\ &= E - TS, \end{aligned} \quad (2.29)$$

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

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN - SdT - TdS \\ &= -PdV + \mu dN - SdT, \end{aligned} \quad (2.30)$$

où nous avons utilisé les relations thermodynamiques pour la pression $(\partial E / \partial V)_{S,N} = -P$ et le potentiel chimique $(\partial E / \partial N)_{S,V} = \mu$. On note ici que l'ajout de particules (dN) au système s'exprime comme un "travail" μdN . Suivant (2.30), on obtient les relations thermodynamiques suivantes:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} &= -P, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= -S. \end{aligned} \quad (2.31)$$

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

$$P = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}, \quad (2.32)$$

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

Ensemble isobare-isotherme. L'approche ci-dessus pour l'ensemble canonique se généralise aisément au cas où des paramètres (comme le volume V par exemple) deviennent statistiques ou même lorsque des champs extérieurs (magnétique, électrique...etc.) se couplent au système et effectuent un travail. En fait, chacun de ces termes peut être assimilé à un des éléments de la somme au second membre de droite dans (2.22). Maintenant, si l'on considère seulement le volume comme variable *statistique* supplémentaire, on peut écrire pour l'entropie

$$S = k_B \ln Z_I + \frac{E}{T} + k_B \zeta_P V, \quad (2.33)$$

et à partir de (2.16), on retrouve

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V} &= k_B \zeta_P \\ &= \frac{P}{T}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

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

$$G(T, P, N) \equiv -k_B T \ln Z_I(T, P, N) = E - TS + PV. \quad (2.35)$$

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

$$Z_I(T, P, N) = \int dV \operatorname{Tr} e^{-\beta(H+PV)}. \quad (2.36)$$

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

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.37)$$

d'où l'on tire

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} &= V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} &= \mu, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} &= -S, \end{aligned} \quad (2.38)$$

pour les dérivées du potentiel thermodynamique.

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

$$Z_G(T, \zeta_N, V) = \operatorname{Tr} e^{-\beta H - \zeta_N N}, \quad (2.39)$$

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

$$S = k_B \ln Z_G + k_B \beta E + k_B \zeta_N N. \quad (2.40)$$

Selon (2.26) et (2.18), nous avons

$$\frac{\partial S}{\partial N} = k_B \zeta_N = -\frac{\mu}{T} \quad (2.41)$$

et le *grand potentiel* thermodynamique A s'écrit

$$\begin{aligned} A(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_G \\ &= E - \mu N - TS \end{aligned} \quad (2.42)$$

et sa différentielle totale devient:

$$dA = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (2.43)$$

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

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

comme relations thermodynamiques du grand potentiel.

2.4 Ensembles en mécanique classique

2.4.1 Ensemble microcanonique classique

Nous avons vu précédemment que pour ce type d'ensemble, l'énergie totale E est fixée à δE près. Il en est de même des autres contraintes comme le volume, le nombre de particules, voire même certains paramètres externes. Pour un système de N particules, les $3N$ degrés de liberté satisfaisant à l'ensemble de ces contraintes définiront un domaine \mathcal{D} de l'espace des phases à $6N$ dimensions. Comme tous les points de \mathcal{D} sont équivalents, ils ont par conséquent la même probabilité. La condition de normalisation de la densité en phase pourra s'écrire

$$\int_{\mathcal{D}} \frac{1}{W} d\tau_N = 1, \quad (2.45)$$

où W est le nombre total d'états accessibles. Formellement, ce nombre est donné par

$$W = \delta E \int (N!)^{-1} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} \theta(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}, V, N) \delta[E - \mathcal{H}(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\})], \quad (2.46)$$

où la fonction $\theta(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}, V, N)$ est une fonction égale à l'unité lorsque l'ensemble $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$ satisfait aux contraintes (autres que l'énergie) et zéro autrement. Dans l'expression précédente, nous avons rappelé son obtention en présence de particules indiscernables. S'il s'agit de particules *discernables*, le facteur $N!$ n'apparaît pas. De plus, on notera que la constante h correspond en fait au volume minimal de l'espace des phases pour *un* degré de liberté.¹ Finalement, on remarquera que (2.46) donne l'expression de l'entropie $S = k_B \ln W$ pour cet ensemble microcanonique classique.

¹ Ceci en accord avec le principe de Heisenberg qui limite le produit px . De plus, ce volume s'accorde avec la limite semi-classique où la règle de Bohr-Sommerfeld confirme en effet que la variable action-angle $\oint pdq = nh$ contraint le volume d'un état quantique à h .

2.4.2 Ensembles canonique et grand-canonique en mécanique classique

Il est aisé de prendre la limite classique des expressions canonique et grand-canonique de la fonction de partition. A l'aide du principe de correspondance où les opérateurs \mathbf{R} et \mathbf{P} de H deviennent les variables classiques \mathbf{r} et \mathbf{p} de la fonction d'Hamilton $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, nous pouvons écrire à partir des expressions (1.16), (2.27) et (2.39):

$$Z_c = \int d\tau_N e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}, \quad (2.47)$$

et

$$Z_G = \sum_N e^{\beta\mu N} \int d\tau_N e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}, \quad (2.48)$$

pour les cas canonique et grand-canonique, respectivement. Maintenant, si les particules sont considérées comme discernables, nous avons les mêmes expressions en omettant cependant le facteur $N!$ dans la définition de $d\tau_N$.

Lorsque les particules n'interagissent pas entre elles,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}) = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.49)$$

nous avons affaire à la distribution *Maxwell-Boltzman* qui, dans le cas grand-canonique, s'écrit

$$Z_G = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_c, \quad (2.50)$$

où la composante canonique prend la forme habituelle

$$Z_c = \int d\tau_N e^{-\beta \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}}. \quad (2.51)$$

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le cas où les particules sont considérées comme discernables s'obtient immédiatement en omettant le facteur $N!$ dans l'élément de volume de l'espace des phases $d\tau_N$.

2.5 Limite thermodynamique

De ce qui précède, nous avons été amenés à introduire deux types de variables, à savoir celles de nature *extensive* comme V, S, E, N, M, \dots par opposition à celles de nature *intensives* qui sont conjuguées aux constantes du mouvement fixes ou statistiques, à savoir les multiplicateurs de Lagrange ζ_i . En mécanique statistique, on dira qu'un système macroscopique possède une *limite thermodynamique* si

$$\lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln Z = \mathcal{F}$$

existe, à savoir que \mathcal{F} soit finie pour V/N constant. Nous dirons alors qu'un système macroscopique a atteint la limite thermodynamique lorsque sa taille limite les fluctuations de variables internes (énergie, volume, nombre de particules, aimantation, etc.) de sorte que les écarts des variables internes statistiques par rapport à leurs valeurs moyennes soient négligeables. Dans cette limite donc, il est clair qu'il y aura équivalence entre les divers ensembles statistiques.

2.6 Fluctuations statistiques d'une variable interne

Nous avons vu à la section 2.3 que pour l'ensemble canonique, l'énergie E n'était plus considérée fixée comme pour un système parfaitement isolé (microcanonique) mais devenait une *variable interne* qui fluctue en raison des échanges d'énergie avec le thermostat. On se propose dans cette section d'analyser ce type de fluctuations et de montrer que dans la limite thermodynamique, elles sont décrites en très bonne approximation par une distribution gaussienne, laquelle est centrée à l'énergie moyenne d'équilibre.

Pour un système macroscopique où les niveaux d'énergie sont infiniment rapprochés les uns des autres, on peut remplacer la trace de la fonction de partition canonique en (2.27) par une intégrale continue sur l'énergie, ce qui donne

$$\begin{aligned} Z_c &= \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &\rightarrow \int \rho(E) e^{-\beta E} dE, \end{aligned} \quad (2.52)$$

où les E_n sont les énergies propres et $\rho(E)dE$ représente dans la limite du continuum, le degré de dégénérescence pour un microétat d'énergie E . La condition de normalisation des probabilités $\text{Tr} D = 1$ pourra alors s'écrire

$$\frac{1}{Z_c} \int \rho(E) e^{-\beta E} dE = 1. \quad (2.53)$$

On est ainsi amené à introduire une *densité de probabilité continue* pour la variable interne E :

$$\boxed{\mathcal{W}_c(E) = \frac{1}{Z_c} \rho(E) e^{-\beta E}} \quad (2.54)$$

Afin de connaître la forme asymptotique de cette expression dans la limite thermodynamique, il est utile de prendre le logarithme de chaque côté de cette équation pour obtenir

$$\ln \mathcal{W}_c(E) = \ln \rho(E) - \ln Z_c - \frac{E}{k_B T}, \quad (2.55)$$

On note donc que cette expression est d'ordre N (ou V) car E et $\ln Z_c$ sont des quantités extensives. Maintenant, en développant autour de la valeur d'équilibre $E_0 \equiv \langle H \rangle$, on peut écrire

$$\ln \mathcal{W}_c(E) = \ln \mathcal{W}_c(E_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{W}_c}{\partial E^2} \right)_{E_0} (E - E_0)^2 + \dots, \quad (2.56)$$

où

$$\ln \mathcal{W}_c(E_0) = \ln \rho(E_0) - \ln Z_c - \frac{E_0}{k_B T} \quad (2.57)$$

et

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{W}_c}{\partial E^2} \right)_{E_0} &= \left(\frac{\partial^2 \ln \rho}{\partial E^2} \right)_{E_0} \\ &\equiv - (\Delta E)^{-2}. \end{aligned}$$

La distribution de probabilité de la variable interne sera donc de forme gaussienne:

$$\mathcal{W}_c(E) = \mathcal{W}_c(E_0) \exp[-(E - E_0)^2 / 2(\Delta E)^2], \quad (2.58)$$

avec

$$\mathcal{W}_c(E_0) = \frac{1}{Z_c} \exp[-\beta E_0 + \ln \rho(E_0)], \quad (2.59)$$

Ainsi, ΔE est l'écart quadratique moyen des fluctuations en énergie, à savoir

$$\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - E_0^2}.$$

Comme $(\ln \rho) \propto N$, alors $\Delta E \propto \sqrt{N}$, ce qui implique

$$\frac{\Delta E}{E_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (2.60)$$

d'où l'on tire la conclusion importante que dans la limite thermodynamique, les *fluctuations relatives* de l'énergie sont négligeables, de sorte que la distribution de probabilité $\mathcal{W}_c(E)$ est fortement piquée à E_0 . Dans cette limite, l'énergie du système coïncide avec sa valeur la plus probable E_0 , et l'ensemble canonique devient équivalent à l'ensemble microcanonique.

Il nous reste donc à montrer que les termes d'ordres supérieurs dans le développement (2.56) deviennent négligeables dans la limite thermodynamique. En fait, comme les termes d'ordre n font intervenir des écarts d'énergie $(E - E_0)^n \sim (\Delta E)^n \sim N^{n/2}$, on voit immédiatement que si $\ln \mathcal{W}_c \sim N$, alors le terme quadratique est $\mathcal{O}(1)$, alors que les termes d'ordre $n > 2$ seraient $\mathcal{O}(N^{1-n/2})$, lesquels sont effectivement négligeables dans la limite thermodynamique.

2.6.1 Généralisation pour une variable interne quelconque

On peut aisément généraliser l'approche canonique précédente au cas où il y aurait une variable interne en plus de l'énergie, disons M qui présente des fluctuations statistiques. Il peut s'agir du volume comme dans le cas de l'ensemble isobare-isotherme ou encore de l'aimantation pour un système possédant des degrés de liberté magnétiques, etc. Dans ce cas, la distribution de probabilité de la variable statistique qu'on notera M prend la forme

$$\mathcal{W}_c(M) = \frac{1}{Z_c(T, \zeta)} \sum_n^* e^{-\beta E_n}, \quad (2.61)$$

où la sommation s'effectue sur les microétats de $\mathcal{E}_H(M)$ d'énergie E_n pour une configuration de M donnée. Ici ζ est le multiplicateur de Lagrange associé à la variable interne M . Pour un système macroscopique, la sommation discrète devient une intégrale dans le continuum d'énergie:

$$\mathcal{W}_c(M) = \frac{1}{Z_c(T, \zeta)} \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E, M) e^{-\beta E} dE, \quad (2.62)$$

où $\rho(E, M)$ est la densité d'états d'énergie E pour une configuration M de la variable interne. À noter que la borne inférieure E_0 indique simplement que l'énergie d'un microétat quantique est bornée inférieurement. Cette distribution de probabilité de la variable M est évidemment normalisée:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{W}_c(M) dM = 1, \quad (2.63)$$

ce qui permet d'introduire d'introduire la fonction de partition

$$Z_c(T, \zeta, M) = \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E, M) e^{-\beta E} dE, \quad (2.64)$$

pour une configuration de la variable M . On peut donc écrire

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_c(M) &= \exp\left(\ln Z_c(T, \zeta, M) - \ln Z_c(T, \zeta)\right) \\ &\propto \exp\left(-\beta F_c(T, \zeta, M)\right),\end{aligned}\tag{2.65}$$

où $F_c(T, \zeta, M) = -k_B T \ln Z_c(T, \zeta, M)$ est l'énergie libre pour une configuration de la variable statistique M .

On vérifie immédiatement que la valeur la plus probable (à l'équilibre) M_0 , telle que déterminée par la condition $d\mathcal{W}_c(M)/dM = 0$, revient en fait à la condition de *minimisation de l'énergie libre*

$$\boxed{\left(\frac{\partial F_c(T, \zeta, M)}{\partial M}\right)_{M=M_0} = 0}\tag{2.66}$$

On en conclut que pour l'obtention de la valeur d'équilibre d'une variable statistique interne, la maximisation de l'entropie ou la minimisation de l'énergie libre par rapport à cette variable sont en fait équivalents et conduisent à la même valeur M_0 .

Si on développe l'énergie libre autour de M_0 , à savoir

$$F_c(T, \zeta, M) \simeq F_c(T, \zeta, M_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_c(T, \zeta, M)}{\partial M^2}\right)_{M_0} (M - M_0)^2 + \dots,\tag{2.67}$$

alors, dans la limite thermodynamique, la distribution

$$\mathcal{W}_c(M) = \mathcal{W}_c(M_0) \exp\left(-\frac{(M - M_0)^2}{2(\Delta M)^2}\right)\tag{2.68}$$

devient une gaussienne avec

$$(\Delta M)^2 \equiv k_B T \left(\frac{\partial^2 F_c(T, \zeta, M)}{\partial M^2}\right)_{M_0}^{-1},\tag{2.69}$$

comme écart quadratique moyen de la variable interne. Comme M est une variable extensive, alors

$$\frac{\Delta M}{M_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},\tag{2.70}$$

et les fluctuations relatives de M deviennent négligeables dans la limite thermodynamique. C'est dans cette même limite que les termes "anharmoniques" dans le développement de l'énergie libre en (2.67), peuvent être ignorés⁵.

⁵ Nous verrons cependant qu'à l'approche d'une transition de phase, les termes anharmoniques jouent un rôle fort important dans le traitement des fluctuations du *paramètre d'ordre*, lesquelles divergent au *point critique* ($\Delta M \rightarrow \infty$).

2.6.2 Fluctuations d'une variable interne dans l'ensemble grand-canonique

Nous avons vu à la section 2.3.2, que pour l'ensemble grand canonique, le nombre de particules n'était plus fixé de l'extérieur et devenait une variable statistique interne. On peut donc s'attendre à ce que la distribution de probabilité du nombre de particules soit à son tour une gaussienne. En effet, si on récrit la condition de normalisation de l'opérateur densité grand-canonique de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \text{Tr } D &= \frac{1}{Z_G(T, \mu)} \text{Tr } e^{-\beta(H-\mu N)} = 1 \\ &= \sum_N \left(\frac{1}{Z_G} e^{\beta\mu N} \sum_n^* e^{-\beta E_n} \right) \\ &\equiv \sum_N \mathcal{W}_G(N), \end{aligned} \quad (2.71)$$

on peut alors introduire la distribution $\mathcal{W}_G(N)$ de la variable interne N . Ici, les microétats d'énergie E_n sont définis pour un nombre de particules N donné, de sorte qu'il est possible de définir

$$\begin{aligned} Z_c(T, N) &\equiv \sum_n^* e^{-\beta E_n} \\ &= \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E, N) dE e^{-\beta E} \end{aligned} \quad (2.72)$$

comme fonction de partition de type canonique pour une valeur de N . La distribution de probabilité prend donc la forme

$$\mathcal{W}_G(N) = \frac{1}{Z_G(T, \mu)} \exp(-\beta[F_c(T, N) - \mu N]), \quad (2.73)$$

avec $F_c(T, N) \equiv -k_B T \ln Z_c(T, N)$, l'énergie libre canonique pour une valeur de N donnée. La valeur la plus probable (à l'équilibre) N_0 est déterminée par la condition $d\mathcal{W}_G(N)/dN = 0$, ce qui conduit à l'équation pour N_0 :

$$\left(\frac{\partial F_c}{\partial N} \right)_{N_0} = \mu. \quad (2.74)$$

Le développement de l'argument de (2.73), autour de N_0 , donne la distribution

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_G(N) &= \frac{1}{Z_G} \exp\left(-\beta F_c(T, N_0) + \beta\mu N_0 - \frac{1}{2}(\Delta N)^{-2}(N - N_0)^2 + \dots\right) \\ &\propto \exp\left(-\frac{(N - N_0)^2}{2(\Delta N)^2}\right), \end{aligned} \quad (2.75)$$

qui, grâce à l'extensivité de F_c , tend vers une gaussienne dans la limite thermodynamique. L'écart quadratique est défini de façon usuelle, à savoir

$$(\Delta N)^2 = k_B T \left(\frac{\partial^2 F_c(T, N)}{\partial N^2} \right)_{N_0}^{-1}. \quad (2.76)$$

Dans la limite thermodynamique, nous pouvons écrire

$$\Delta N \sim \frac{1}{\sqrt{N_0}} \quad (2.77)$$

et les fluctuations relatives du nombre de particules deviennent dès lors négligeables. En définitive, lorsque $N_0 \rightarrow \infty$ l'ensemble grand-canonique devient équivalent à l'ensemble canonique et par conséquent, selon (2.60), à l'ensemble microcanonique. Il s'ensuit que pour un problème donné, sa solution dans la limite thermodynamique peut être conduite en utilisant l'un ou l'autre des ensembles. Le choix est habituellement guidé par la simplicité des calculs.

Il devient donc aisé à partir de ce qui précède de généraliser pour le cas d'une variable interne continue que l'on notera M dans l'ensemble grand-canonique. En écrivant par exemple la condition de normalisation de la distribution grand-canonique,

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{W}_G(M) dM = 1 \\ &= \frac{1}{Z_G} \int_{-\infty}^{\infty} dM \int_0^{\infty} dN \int_{E_0}^{\infty} dE \rho(E, N, M) e^{-\beta(E-\mu N)} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dM Z_G(T, \mu, M)}{Z_G(T, \mu, \zeta)}, \end{aligned} \quad (2.78)$$

où nous pouvons introduire $Z_G(T, \mu, M)$, la fonction de partition grand-canonique pour une configuration M de la variable statistique interne. La distribution de la variable M devient donc dans ce cas

$$\mathcal{W}_G(M) \propto \exp(-\beta F_G(T, \mu, M)), \quad (2.79)$$

où $F_G = -k_B T \ln Z_G(T, \mu, M)$ est l'énergie libre grand-canonique pour une configuration de M . La condition de minimisation $\partial F_G(T, \mu, M)/\partial M = 0$, conduit à la valeur d'équilibre M_0 la plus probable. Dans la limite thermodynamique, $F_G(T, \mu, M)$ peut être développée en puissances de $M - M_0$ pour donner à l'ordre quadratique:

$$F_G \simeq -k_B T \ln Z_G(T, \mu, M_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_G}{\partial M^2} \right)_{M_0} (M - M_0)^2 + \dots \quad (2.80)$$

Dans cette limite, la distribution statistique devient alors gaussienne:

$$\mathcal{W}_G(M) = \mathcal{W}_G(M_0) \exp\left(-\frac{(M - M_0)^2}{2(\Delta M)^2}\right), \quad (2.81)$$

où l'on reconnaît l'écart quadratique moyen des fluctuations de M , à savoir

$$(\Delta M)^2 \equiv k_B T \left(\frac{\partial^2 F_G}{\partial M^2} \right)_{M_0}^{-1}. \quad (2.82)$$

Comme précédemment, les fluctuations relatives

$$\frac{\Delta M}{M_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N_0}}, \quad (2.83)$$

deviennent négligeables dans la limite thermodynamique.

Problèmes

2.1 Potentiel thermodynamique d'un système magnétique

On s'intéresse dans ce problème au cas d'un système magnétique de N spins plongé dans un champ magnétique uniforme $\mathbf{B} = B\mathbf{z}$. L'hamiltonien total du système est de la forme:

$$H = H_0 - g\mu_B \sum_{i=1}^N BS_i^z$$

où les projections possibles du spin S_i selon \mathbf{z} sont $m_i = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$, avec S comme grandeur du spin et g comme facteur de Landé.

a) Généraliser l'approche de l'ensemble canonique en présence d'un champ magnétique et montrer que le potentiel thermodynamique ainsi que sa différentielle en présence d'un champ, sont respectivement donnés par:

$$F(T, B) = E - BM - ST$$

$$dF = -MdB - SdT,$$

où $M = g\mu_B \langle \sum_{i=1}^N S_i^z \rangle$ est l'aimantation moyenne (on a négligé ici les effets de pression et de volume). De cette manière, on peut donc faire une analogie avec l'ensemble isobare-isotherme, à savoir $V \rightarrow -M$ et $P \rightarrow B$.

Montrer que la susceptibilité magnétique à température T et en champ nul, définie comme $\chi(T) \equiv (\partial M / \partial B)_{T, B \rightarrow 0}$, prend la forme

$$\chi(T) = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \right)_{T, B \rightarrow 0}.$$

b) Montrer qu'il existe une transformation de Legendre permettant d'introduire le potentiel thermodynamique $\Gamma(T, M)$, ayant T et M comme variables naturelles. En déduire la relation suivante pour la susceptibilité:

$$\chi^{-1}(T) = \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial M^2} \right)_T.$$

c) Si nous supposons que les spins n'interagissent pas entre eux, de sorte que $H_0 = 0$ dans l'hamiltonien ci-dessus, alors montrer que la fonction de partition peut être obtenue explicitement:

$$Z = \left[\frac{\sinh\{(S + \frac{1}{2})x\}}{\sinh(x/2)} \right]^N,$$

où $x = g\mu_B B / k_B T$.

d) Montrer que l'aimantation moyenne est donnée par

$$M = M_0 B_S(Sx),$$

où

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right),$$

est la fonction de Brillouin et $M_0 = NgS\mu_B$ est l'aimantation totale à $T = 0\text{K}$. Quelle est la forme de la susceptibilité en champ nul ?

e) Pour le cas d'un spin $S = \frac{1}{2}$, donner le profil en température de la chaleur spécifique $C_B \equiv (\partial E / \partial T)_B$, en présence d'un champ magnétique B . Interprétation physique.

2.2 Opérateur densité pour une particule libre

On cherche à décrire dans ce problème les propriétés de l'opérateur densité pour une particule libre sans spin.

a) Montrer que l'opérateur densité non normalisé $U(\beta) = e^{-\beta H}$ pour un ensemble canonique satisfait à l'équation du 'mouvement':

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -HU$$

avec la condition initiale $U(0) = \mathbf{1}$. Pour une particule libre d'hamiltonien $H = \mathbf{P}^2/2m$ dans un volume V , montrer que la forme explicite de l'équation du mouvement en représentation $|\mathbf{r}\rangle$ est donnée par:

$$\frac{\partial U(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \beta)}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 U(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \beta)$$

b) Montrer que l'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante:

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp -[m |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 / (2\hbar^2\beta)].$$

c) Montrer que dans la limite classique, nous pouvons écrire

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \beta) \rightarrow \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Quelle est la longueur caractéristique du problème. Interprétation physique.

2.3 Entropie statistique

a) Démontrer l'expression (2.5) des notes de cours (inégalité de concavité pour l'entropie).

b) Montrer à l'aide de l'expression pour l'entropie donnée en (2.2) des notes de cours, que si l'hamiltonien d'un système est parfaitement connu (ne contient pas de parties aléatoires) alors, $\delta S/\delta t = 0$, à savoir que l'entropie demeure constante au cours du temps.

2.4 Dilatation thermique d'une cellule cristalline

a) On cherche à évaluer l'écart quadratique moyen normalisé du paramètre de maille élémentaire $\Delta a/a_0$ pour le sodium à température ambiante (300K supposé plus grand que la température de Debye) en considérant le volume V du système comme une variable statistique. En vous inspirant des résultats de § 2.6.1, montrer que dans la limite thermodynamique, la distribution de probabilité du volume de l'échantillon à température T prend la forme:

$$\mathcal{P}(V) = C e^{-B(V-V_0)^2/(2V_0 k_B T)}$$

où $B = V_0(\partial^2 F/\partial V^2)_{V_0}$ est le module de compressibilité, F l'énergie libre à température T pour une configuration de volume V donnée, V_0 le volume d'équilibre et finalement C une constante que l'on déterminera.

b) Si la compressibilité du sodium est

7×10^{10} ergs cm^{-3} , quelle est la valeur $\Delta a/a_0$? (Note: le sodium est un solide de type cubique corps centré avec $\frac{1}{2}a^3$ comme volume de maille).

2.5 Dipôle électrique à température T

On se propose dans ce problème d'étudier les propriétés en température d'un dipôle électrique \mathbf{p} couplé à un champ électrique \mathbf{E} . On considère $\mathbf{p} = p\hat{\mu}$ comme un vecteur classique de module p et orienté selon le vecteur unitaire $\hat{\mu}$. L'énergie de couplage du dipôle avec le champ électrique est donnée par le hamiltonien classique suivant:

$$\mathcal{H} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}.$$

Si le dipôle électrique est en contact thermique avec un réservoir à température T , la distribution d'équilibre de Boltzmann-Gibbs d'un tel système sera donnée par:

$$D(\hat{\mu})d^2\hat{\mu} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}d^2\hat{\mu}}{Z},$$

où Z est la fonction de partition du système, $\beta = (k_B T)^{-1}$ et $d^2\hat{\mu} = d\phi \sin\theta d\theta$.

a) Montrer que pour un champ électrique $\mathbf{E} = E\mathbf{z}$ orienté selon \mathbf{z} , la fonction de partition prend la forme:

$$Z(T, E) = 4\pi(\beta p E)^{-1} \sinh(\beta p E).$$

Quelle est la forme de l'énergie libre $F(T, E)$ correspondante ?

b) Montrer que la valeur moyenne du dipôle électrique $P \equiv \langle p_z \rangle$, à température T , est donnée par:

$$P = p[\coth(\beta p E) - (\beta p E)^{-1}].$$

En déduire la forme explicite de la susceptibilité électrique en champ nul $\chi(T, E \rightarrow 0) = (\partial P / \partial E)_{E \rightarrow 0}$.

c) Quelle serait la transformée de Legendre conduisant au potentiel de Gibbs $\Gamma(T, P)$ ayant T et P comme variables naturelles ? Montrer que dans la limite $E \rightarrow 0$ ($P \rightarrow 0$), on peut écrire

$$\Gamma(T, P \rightarrow 0) \rightarrow -k_B T \ln(4\pi) + 3P^2(\beta p^2)^{-1} - k_B T \ln\left(1 + \frac{3P^2}{2p^2}\right).$$

Retrouver à partir de $\Gamma(T, P \rightarrow 0)$, le résultat obtenu en b) pour $\chi(T, P \rightarrow 0)$

d) Montrer que de façon générale la susceptibilité électrique peut s'exprimer de la façon suivante:

$$\chi(T, E) = p^2 \beta [\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle],$$

Retrouver une fois de plus l'expression de $\chi(T)$ en champ électrique nul.

Méthodes d'approximation en mécanique statistique

Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises aux chapitres précédents, le calcul explicite de l'opérateur densité dans des cas concrets n'est en général pas direct en raison des interactions entre les particules. C'est ainsi qu'on a recours dans beaucoup de cas à des méthodes d'approximation qui permettent d'obtenir des solutions approchées qui, bien que non exactes, retiennent néanmoins les caractéristiques essentielles des systèmes macroscopiques étudiés. Ces méthodes apparaissent également comme des généralisations de celles couramment utilisées en mécanique quantique pour des états purs, comme c'est le cas par exemple pour la théorie des perturbations et la méthode variationnelle.

3.1 Théorie des perturbations

Pour l'hamiltonien H d'un système physique n'admettant pas de solution exacte, il est fréquent de pouvoir faire la séparation

$$H = H_0 + H_I, \quad (3.1)$$

entre une partie facilement diagonalisable H_0 et une autre H_I , ne commutant pas avec H_0 mais agissant comme une petite *perturbation* ($H_I \ll H_0$). Il peut s'agir des interactions entre particules d'un gaz dilué, de l'interaction d'un système de spins avec un faible champ magnétique extérieur, etc. Comme en mécanique quantique, nous sommes ainsi amenés à considérer la théorie des perturbations. En présence d'un mélange statistique, il nous faut donc reformuler celle-ci pour l'opérateur densité. Nous allons prendre l'exemple de l'ensemble canonique où notre système macroscopique est en contact thermique avec un thermostat à température T . Dans ce cas, l'opérateur densité selon (2.21), est donné par

$$D = \frac{e^{-\beta H}}{Z}. \quad (3.2)$$

Comme la fonction de partition Z apparaît ici comme un simple facteur de normalisation, nous allons concentrer la discussion sur l'opérateur

$$U(\beta) = e^{-\beta H}, \quad (3.3)$$

qui obéit d'emblée à l'équation du mouvement

$$\frac{dU}{d\beta} = -HU(\beta), \quad (3.4)$$

avec la “condition initiale” $U(0) = \mathbf{1}$. Maintenant, si H_I est une faible perturbation, il est clair que le nouvel opérateur $\tilde{U}(\beta) \equiv e^{\beta H_0} U(\beta)$ sera proche de l'identité $\mathbf{1}$. Pour cet opérateur, l'équation du mouvement devient

$$\frac{d\tilde{U}}{d\beta} = -e^{\beta H_0} H_I U(\beta), \quad (3.5)$$

avec $\tilde{U}(0) = \mathbf{1}$. Cette équation du mouvement fait intervenir la perturbation explicitement à sa droite. Elle peut être mise sous la forme d'une équation intégrale, à savoir

$$\tilde{U}(\beta) = \mathbf{1} - \int_0^\beta d\tau e^{\tau H_0} H_I U(\tau) \quad (3.6)$$

ou encore

$$U(\beta) = e^{-\beta H_0} - \int_0^\beta d\tau e^{-(\beta-\tau)H_0} H_I U(\tau). \quad (3.7)$$

Par itération, on obtient alors une série de perturbation en *puissances de H_I* :

$$\begin{aligned} U(\beta) = & e^{-\beta H_0} - \int_0^\beta d\tau e^{-(\beta-\tau)H_0} H_I e^{-\tau H_0} + \dots \\ & + (-1)^n \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \\ & \times e^{-(\beta-\tau_1)H_0} H_I e^{-\tau_1 H_0} e^{\tau_2 H_0} H_I e^{-\tau_2 H_0} \dots e^{\tau_n H_0} H_I e^{-\tau_n H_0}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

A partir de cette expression, nous sommes naturellement amenés à définir un opérateur de la forme

$$H_I(\tau) \equiv e^{H_0 \tau} H_I e^{-H_0 \tau}, \quad (3.9)$$

dépendant du “temps” $\tau \in [0, \beta]$. On constate alors que cela équivaut à la *représentation d'interaction* en physique statistique où le “temps” τ joue le même rôle que it/\hbar en mécanique quantique¹. L'opérateur *d'évolution* $U(\beta)$ prend alors la forme

$$U(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n e^{-\beta H_0} H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n).$$

Une expression équivalente peut être obtenue en étendant tous les domaines d'intégration sur l'intervalle $[0, \beta]$ en faisant appel à l'opérateur *d'ordre chronologique* T_τ , à savoir

$$U(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \dots \int_0^\beta d\tau_n e^{-\beta H_0} T_\tau [H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n)].$$

où

$$\begin{aligned} T_\tau [H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n)] &= H_I(\tau_1) H_I(\tau_2) \dots H_I(\tau_n), & \tau_1 > \tau_2 > \dots \tau_n \\ &= H_I(\tau_2) H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n), & \tau_2 > \tau_1 > \dots \tau_n \\ &\text{etc.} \end{aligned}$$

¹ En mécanique quantique, l'analogie de $U(\tau)$ est l'opérateur d'évolution $U(t) = e^{-itH/\hbar}$.

Suite à l'élargissement du domaine d'intégration à un ordre n donné, on doit introduire facteur $1/n!$, lequel prend en compte toutes les combinaisons possibles donnant une contribution identique. La fonction de partition peut s'écrire en représentation interaction comme un développement perturbatif:

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr } e^{-\beta H} \\ &= Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle_0, \end{aligned} \quad (3.10)$$

où

$$Z_0 = \text{Tr } e^{-\beta H_0} \quad (3.11)$$

et

$$\langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle_0 \equiv Z_0^{-1} \text{Tr } (e^{-\beta H_0} H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n)), \quad (3.12)$$

sont respectivement la fonction de partition et les valeurs moyennes non-perturbées. En utilisant l'opérateur de mise en ordre chronologique, une expression équivalente de la fonction de partition sera donnée par

$$Z = Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n \langle T_{\tau} H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle_0.$$

Cette expression peut également s'écrire sous la forme

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr } e^{-\beta H_0} T_{\tau} \exp \left\{ - \int_0^{\beta} H_I(\tau) d\tau \right\} \\ &= Z_0 \left\langle T_{\tau} \exp \left\{ - \int_0^{\beta} H_I(\tau) d\tau \right\} \right\rangle_0 \end{aligned}$$

L'énergie libre peut être également vue comme un développement perturbatif:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= F_0 - k_B T \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle_0 \right) \\ &= F_0 - k_B T \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n \langle T_{\tau} H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle_0 \right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Les valeurs moyennes macroscopiques elles aussi, peuvent s'écrire sous forme d'un développement perturbatif, à savoir

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= Z^{-1} \text{Tr } (e^{-\beta H} O) \\ &= \frac{Z_0}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) O \rangle_0, \end{aligned} \quad (3.14)$$

Cette même expression, exprimée à l'aide de l'opérateur chronologique, deviendra

$$\langle O \rangle = \frac{Z_0}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n \langle T_{\tau} H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) O \rangle_0.$$

3.2 Réponse linéaire

Dans cette section, on se propose d'exposer le formalisme des fonctions de réponse et de corrélation en théorie de la *réponse linéaire* (réponse à une faible perturbation externe). Nous le ferons en premier lieu pour le cas quantique qui est plus général, la limite classique ne posant pas ici de difficulté particulière.

Considérons un système macroscopique caractérisé par un hamiltonien

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_I \\ &= H_0 - \int d\mathbf{r} O(\mathbf{r})h(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.15)$$

où la perturbation H_I représente le couplage d'un *champ source externe* $h(\mathbf{r})$ avec une observable $O(\mathbf{r})$. Ce couplage linéaire en h et local (dépendance en \mathbf{r}) peut par exemple être assimilé au couplage Zeeman entre les spins et le champ magnétique appliqué $B(\mathbf{r})$ ou encore à un champ électrique $E(\mathbf{r})$ se couplant localement à la charge, etc. (afin d'alléger l'écriture, nous omettrons ici l'aspect vectoriel du couplage). Comme $h(\mathbf{r})$ est un scalaire, la perturbation devient en représentation d'interaction

$$H_I(\tau) = - \int d\mathbf{r} O(\mathbf{r}, \tau)h(\mathbf{r}). \quad (3.16)$$

En utilisant le développement perturbatif donnée en (3.13), on peut écrire au premier ordre en $h(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle &\simeq \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle_0 + \int d\mathbf{r}' \int_0^\beta d\tau' \langle O(\mathbf{r}, \tau) O(\mathbf{r}', \tau') \rangle_0 h(\mathbf{r}') \\ &\quad - \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle_0 \int d\mathbf{r}' \int_0^\beta d\tau' \langle O(\mathbf{r}', \tau') \rangle_0 h(\mathbf{r}') + \dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

Comme l'hamiltonien non perturbé H_0 est indépendant de h , la dérivée fonctionnelle de l'expression précédente par rapport à la source externe devient

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle}{\delta h(\mathbf{r}')} \right)_{T, N, h \rightarrow 0} &= \\ &= \int d\tau' \left\langle [O(\mathbf{r}', \tau') - \langle O(\mathbf{r}', \tau') \rangle_0] [O(\mathbf{r}, \tau) - \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle_0] \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Par invariance cyclique de la trace, on peut poser $\tau = 0$ de part et d'autre de cette relation, ce qui revient à supposer l'invariance par translation du "temps" τ . Dès lors, nous pouvons introduire la *fonction de corrélation spatiale* de l'observable O dans l'état non perturbé telle que décrite statistiquement par Z_0 , à savoir

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) &\equiv \left(\frac{\delta \langle O(\mathbf{r}) \rangle}{\delta h(\mathbf{r}')} \right)_{T, N, h \rightarrow 0} \\ &= \int_0^\beta d\tau' \left\langle [O(\mathbf{r}', \tau') - \langle O(\mathbf{r}', \tau') \rangle_0] [O(\mathbf{r}, 0) - \langle O(\mathbf{r}, 0) \rangle_0] \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Comme le système non-perturbé est supposé invariant par translation, la dépendance spatiale de la fonction de corrélation est restreinte à la différence des coordonnées $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$. On voit d'après

l'expression pour \mathcal{G}^0 , que la fonction rend compte des corrélations spatiales (entre \mathbf{r}' et \mathbf{r}) des fluctuations de O par rapport à la valeur moyenne $\langle O \rangle_0$. On peut également définir à partir de l'expression précédente une autre fonction de corrélation qui sera cette fois, spatio-temporelle:

$$\boxed{\mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) \equiv \langle [O(\mathbf{r}, \tau) - \langle O(\mathbf{r}, \tau) \rangle_0] [O(0, 0) - \langle O(0, 0) \rangle_0] \rangle_0} \quad (3.20)$$

De plus, il est fréquent que la valeur moyenne d'observables dans l'état non-perturbé soit nulle. Ainsi lorsque $\langle O(\mathbf{r}) \rangle_0 = 0$, $\forall \mathbf{r}$, on a alors

$$\boxed{\mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) = \langle O(\mathbf{r}, \tau) O(0, 0) \rangle_0} \quad (3.21)$$

On peut également définir une fonction de réponse 'ordonnée chronologiquement':

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) = \langle T_\tau O(\mathbf{r}, \tau) O(0, 0) \rangle_0.$$

Il est commode d'introduire les *transformées de Fourier* spatiales des fonctions de corrélations. Ainsi, on est amené à définir

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \tau) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.22)$$

où $\mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \tau)$ est la composante de Fourier d'espace de la fonction de corrélation au vecteur d'onde \mathbf{q} et au temps τ . La transformée inverse devient donc

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \tau) = \int d\mathbf{r} \mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.23)$$

Comme la coordonnée $\tau \in [0, \beta]$, on peut définir également une transformée de Fourier spatio-"temporelle", à savoir

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) \equiv \frac{1}{\beta V} \sum_{\mathbf{q}, \omega_m} \mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \omega_m) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega_m \tau}, \quad (3.24)$$

où $\beta = 1/k_B T$ joue le rôle d'une longueur pour la dimension "temporelle". Comme cette longueur est finie à température finie, il est clair que les "fréquences" $\omega_m = 2\pi m k_B T$ seront discrètes avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ². De la même manière, la transformée de Fourier spatio-temporelle inverse de la fonction de corrélation pourra s'écrire

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \omega_m) = \int d\mathbf{r} \int_0^\beta d\tau \mathcal{G}^0(\mathbf{r}, \tau) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + i\omega_m \tau}. \quad (3.25)$$

C'est ainsi que nous pouvons introduire la *fonction de réponse* $\mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \omega_m)$. La fonction de réponse, aussi appelée *susceptibilité*, traduit la réponse (variation) de la valeur moyenne $\langle O \rangle$ face à une variation infinitésimale à la composante de Fourier (\mathbf{q}, ω_m) du champ source h . Il est important de noter que le calcul explicite de cette fonction est en mesure de rendre compte de la dynamique des corrélations ou des fluctuations de longueur d'onde $2\pi q^{-1}$. On rappelle ici que

² Ces fréquences sont habituellement appelées *fréquences de Matsubara*.

l'existence d'un “temps” de Matsubara est liée à la non-commutativité de H_0 et H_I dans (3.1) et donc, à la nature quantique du problème³. Nous verrons plus loin qu'il est possible d'obtenir une fonction de réponse dynamique *en temps réel*. Cette dernière est en fait intimement liée à celle définie ci-haut⁴

Il est fréquent d'avoir à traiter des perturbations pour lesquelles $[H_0, H_I] = 0$. Dans ce cas, il est clair selon (3.9), que $H_I(\tau) = H_I$ et devient donc indépendant du “temps”. Il en sera évidemment de même pour toutes les observables $O(\mathbf{r}, \tau) = O(\mathbf{r})$. Ce cas devient donc intrinsèquement statique, il n'y a plus d'effets quantiques pour les fonctions de réponse. En effet, selon (3.20) et (3.21), la fonction de réponse devient statique:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^0(\mathbf{q}, \omega_m = 0) &= \beta \int d\mathbf{r} \mathcal{G}^0(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &\equiv \chi(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (3.26)$$

où $\chi(\mathbf{q})$ est le symbole couramment utilisé pour la susceptibilité statique de vecteur d'onde \mathbf{q} . La composante statique et uniforme de la fonction de réponse est quant à elle donnée par

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q} = 0) &= \beta \int d\mathbf{r} \mathcal{G}^0(\mathbf{r}) \\ &= \beta \mathcal{G}^0(\mathbf{q} = 0) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Dans ce cas statique, on établit ainsi une relation dite de *fluctuation-dissipation* entre la fonction de corrélation \mathcal{G}^0 et la fonction de réponse ou susceptibilité χ .

3.3 Perturbations dépendantes du temps

Dans cette section, nous allons considérer l'influence de perturbations ayant une dépendance explicite sur le temps réel t . À l'aide de la dérivation des fonctions de réponse dynamiques, nous établirons une relation très importante en mécanique statistique quantique entre les fluctuations proches de l'équilibre et la dissipation (absorption) dans un système macroscopique. C'est le contenu du *théorème de fluctuation-dissipation*.

3.3.1 Théorème de fluctuation-dissipation

Soit l'hamiltonien d'interaction d'un champ source externe $h(\mathbf{r}, t)$, dépendant de \mathbf{r} et du temps t (réel), avec une observable O :

$$H_I(t) = - \int d\mathbf{r} O(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}, t). \quad (3.28)$$

On définit les transformées de Fourier de la source externe et de l'observable de la façon suivante:

$$h(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi V}} \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega h(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.29)$$

³ En mécanique quantique, c'est précisément la non-commutativité d'une observable avec l'hamiltonien H qui est responsable de la dynamique intrinsèque (quantique) de la valeur moyenne de cette observable.

⁴ Il est en effet possible de faire une rotation de Wick $\tau \rightarrow it$ où t est la variable de temps réel.

et

$$O(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} O(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.30)$$

Dans l'espace de Fourier, l'hamiltonien d'interaction est donc de la forme

$$H_I(t) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega O(-\mathbf{q}) h(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t}. \quad (3.31)$$

Nous sommes intéressés au calcul de la dépendance temporelle de la valeur moyenne

$$\langle O(\mathbf{r}) \rangle(t) = \text{Tr} DO(\mathbf{r}), \quad (3.32)$$

où l'opérateur D est régi par l'équation de Liouville-von-Neumann

$$\frac{dD}{dt} = (i\hbar)^{-1} [H, D]. \quad (3.33)$$

Comme la source externe est une perturbation infinitésimale, D sera proche de sa configuration d'équilibre D_0 et pourra donc être calculé à $\mathcal{O}(\mathbf{h})$ (réponse linéaire). Il est ainsi utile de définir l'opérateur suivant

$$\tilde{D}(t) \equiv e^{iH_0 t/\hbar} D e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (3.34)$$

Son équation d'évolution sera donnée par

$$\frac{d\tilde{D}}{dt} = (i\hbar)^{-1} [e^{iH_0 t/\hbar} H_I(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \tilde{D}]. \quad (3.35)$$

L'intégration de cette équation nous conduit à

$$\tilde{D}(t) = \tilde{D}(-\infty) - (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t dt' [\tilde{D}, e^{iH_0 t'/\hbar} H_I(t') e^{-iH_0 t'/\hbar}], \quad (3.36)$$

où $\tilde{D}(-\infty) = D_0$, à savoir qu'à $t \rightarrow -\infty$, la perturbation n'a pas d'effet et la distribution coïncide avec celle d'équilibre (branchement adiabatique). C'est une équation intégrale et au premier ordre d'itération, en posant $D \simeq D_0$ dans (3.33) et à l'aide du changement de variable $t' - t \rightarrow t'$, on peut écrire à l'ordre H_I

$$D \simeq D_0 - (i\hbar)^{-1} \int_0^\infty dt' [D_0, e^{-iH_0 t'/\hbar} H_I(t-t') e^{iH_0 t'/\hbar}], \quad (3.37)$$

En utilisant la forme explicite de H_I en (3.28), nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle O(\mathbf{r}) \rangle(t) &= \langle O(\mathbf{r}) \rangle_0 \\ &+ (i\hbar)^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \text{Tr} \{ D_0 [O(-\mathbf{q}, -t'), O(\mathbf{r})] \} \\ &\quad \times h(\mathbf{q}, \omega) e^{i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

où de la même manière qu'en (3.33), nous avons défini

$$O(-\mathbf{q}, -t') = e^{-iH_0 t'/\hbar} O(-\mathbf{q}) e^{iH_0 t'/\hbar}.$$

En utilisant (3.30) et l'invariance cyclique de la trace, l'expression peut également s'écrire dans l'espace de Fourier:

$$\begin{aligned} \langle O(\mathbf{q}) \rangle(t) &= \langle O(\mathbf{q}) \rangle_0 \\ &+ (i\hbar)^{-1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\mathbf{q}'} \int_0^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \operatorname{Tr}\{D_0[O(-\mathbf{q}'), O(\mathbf{q}, t')]\} \delta_{\mathbf{q}', \mathbf{q}} \\ &\quad \times h(\mathbf{q}', \omega) e^{i\omega(t'-t)} \end{aligned} \quad (3.39)$$

où l'égalité $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ résulte de la propriété d'invariance sous translation de D_0 . Comme $\langle O(\mathbf{q}) \rangle_0$ est une valeur moyenne d'observable à l'équilibre, on considérera la variation $\delta\langle O(\mathbf{q}) \rangle(t) \equiv \langle O(\mathbf{q}) \rangle(t) - \langle O(\mathbf{q}) \rangle_0$ et sa transformée de Fourier

$$\delta\langle O(\mathbf{q}) \rangle(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \delta\langle O(\mathbf{q}, \omega) \rangle e^{-i\omega t}. \quad (3.40)$$

De cette manière, la fonction de réponse en vecteur d'onde et en fréquence prend la forme

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\delta\langle O(\mathbf{q}, \omega) \rangle}{\delta h(\mathbf{q}, \omega)} \\ &= - (i\hbar)^{-1} \int_0^{+\infty} dt \langle [O(\mathbf{q}, t), O(-\mathbf{q})] \rangle_0 e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

De cette relation, on remarque que l'intégrale ne contient que les valeurs positives de t , ce qui exprime la propriété de *causalité* dans la réponse à un champ externe. Ce type de fonction de réponse est aussi appelée *retardée*. Il est également courant de l'exprimer sous la forme

$$\boxed{\chi(\mathbf{q}, \omega) = - (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(t) \langle [O(\mathbf{q}, t), O(-\mathbf{q})] \rangle_0 e^{i\omega t}} \quad (3.42)$$

où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside.

Afin d'établir un lien plus étroit entre la réponse et la fonction de corrélation, on peut vérifier dans un premier temps la propriété suivante

$$\chi^0(-\mathbf{q}, -\omega) = \chi^{0*}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.43)$$

pour la fonction de réponse. Dans un deuxième temps, considérons la fonction suivante:

$$f(\mathbf{q}, \omega) = - (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [O(\mathbf{q}, t), O(-\mathbf{q})] \rangle_0 e^{i\omega t}. \quad (3.44)$$

En utilisant la propriété d'invariance cyclique de la trace, le deuxième terme du commutateur devient

$$\begin{aligned} &- (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle O(-\mathbf{q}) O(\mathbf{q}, t) \rangle_0 e^{i\omega t} = \\ &\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{i\hbar} \int_{-\infty-i\hbar\beta}^{+\infty-i\hbar\beta} dt \langle O(\mathbf{q}, t) O(-\mathbf{q}) \rangle_0 e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Comme l'intégrand est supposé analytique dans le plan inférieur, on peut déformer le parcours d'intégration et ainsi le ramener sur l'axe réel. En combinant le résultat avec le premier terme du commutateur en (3.44), on obtient

$$f(\mathbf{q}, \omega) = -(i\hbar)^{-1}(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle O(\mathbf{q}, t)O(-\mathbf{q}) \rangle_0 e^{i\omega t}. \quad (3.46)$$

Or, on peut montrer

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}, \omega) &= \chi^0(\mathbf{q}, \omega) - \chi^0(-\mathbf{q}, -\omega) \\ &= 2i \Im \chi^0(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (3.47)$$

où $\Im \chi^0$ est la partie imaginaire de la fonction de réponse retardée. Il en découle la relation de fluctuation-dissipation suivante

$$\boxed{\Im \chi^0(\mathbf{q}, \omega) = (2\hbar)^{-1}(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle O(\mathbf{q}, t)O(-\mathbf{q}) \rangle_0 e^{i\omega t}} \quad (3.48)$$

entre la fonction de réponse retardée et la transformée de Fourier de la fonction de corrélation. Elle peut également être réécrite entièrement dans l'espace de Fourier pour donner

$$\boxed{\Im \chi^0(\mathbf{q}, \omega) = -i\pi(1 - e^{-\beta\hbar\omega})G^0(\mathbf{q}, \omega)} \quad (3.49)$$

où

$$G^0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt G^0(\mathbf{q}, t) e^{i\omega t} \quad (3.50)$$

est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle

$$G^0(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{i}{\hbar} \langle O(\mathbf{q}, t)O(-\mathbf{q}) \rangle_0 \quad (3.51)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation stipule donc que les pôles de la fonction de corrélation sont automatiquement présents dans la partie imaginaire de la fonction de réponse, laquelle est liée à l'absorption. Ainsi, comme les pôles en fréquence sont reliés aux résonances (modes propres) du système, il y aura alors absorption résonante aux énergies correspondantes. A titre d'exemples, mentionnons ici les cas d'absorption résonante d'énergie par les phonons, les ondes de spin, etc., lors de la diffusion de neutrons.

3.3.2 Formule de Kubo pour le tenseur de conductivité

Nous avons dérivé au premier chapitre (cf. problème 1.3) l'expression du tenseur de conductivité dans le cadre semi-classique de l'approximation du temps de relaxation. Dans cette section, nous établirons une expression générale pour cette importante quantité, laquelle sera valable dans le cas quantique.

Considérons un système de N particules chargées en présence d'un champ électrique \mathbf{E} uniforme et oscillant à la fréquence ω . L'hamiltonien de couplage de la polarisation au champ électrique est de la forme

$$H_I(t) = -e^{-i\omega t} \sum_{i=1}^N e\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{E}, \quad (3.52)$$

où \mathbf{R}_i est l'observable position de la particule i . À partir de l'opérateur densité de *courant* défini par

$$\mathbf{J} = V^{-1} \sum_{i=1}^N e \dot{\mathbf{R}}_i,$$

où $\dot{\mathbf{R}}_i = d\mathbf{R}_i/dt$, l'expression de sa valeur moyenne en théorie de la réponse linéaire où \mathbf{E} est considéré comme faible, est donnée par

$$\langle J_\mu \rangle = \sum_\nu \sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q} = 0, \omega) E_\nu, \quad (3.53)$$

avec le tenseur de conductivité $\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q} = 0, \omega)$ ($\mu, \nu = x, y, z$) que l'on cherche à évaluer. Utilisant l'opérateur densité (3.37), la valeur moyenne de l'opérateur courant près de l'équilibre s'écrit

$$\begin{aligned} \langle J_\mu \rangle(t) &= \text{Tr} D J_\mu \\ &= \frac{e}{i\hbar} \sum_i \sum_\nu \int_0^\infty dt' \text{Tr} [D_0, e^{-iH_0 t'/\hbar} R_{\nu,i} e^{iH_0 t'/\hbar}] J_\mu e^{i\omega t'} E_\nu e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

où, $\langle J_\mu \rangle_0 = 0$, à l'équilibre. En comparant avec (3.53), le tenseur de conductivité est donc de la forme

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{e}{i\hbar} \sum_i \int_0^\infty dt' \text{Tr} [D_0, e^{-iH_0 t'/\hbar} R_{\nu,i} e^{iH_0 t'/\hbar}] J_\mu e^{i\omega t'}. \quad (3.55)$$

Par invariance cyclique de la trace, le tenseur de conductivité devient

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{e}{i\hbar} \sum_i \int_0^\infty dt' \text{Tr} [D_0, R_{\nu,i}] J_\mu(t') e^{i\omega t'}, \quad (3.56)$$

où

$$J_\mu(t') = e^{iH_0 t'/\hbar} J_\mu e^{-iH_0 t'/\hbar}. \quad (3.57)$$

Bien que (3.56) soit une expression formelle du tenseur de conductivité, il est possible, à l'instar de (3.48) pour la susceptibilité généralisée, de relier directement le tenseur à la fonction de corrélation courant-courant. Il nous faut donc exprimer le commutateur dans (3.56) en fonction de l'opérateur courant. Pour ce faire, on observe que pour toute observable A , nous pouvons établir l'identité suivante

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \{e^{\tau H_0} [A, e^{-\tau H_0}]\} &= [H_0, A(-i\hbar\tau)] \\ &= -i\hbar \frac{dA}{d(-i\hbar\tau)} \\ &\equiv -i\hbar \dot{A}(-i\hbar\tau), \end{aligned} \quad (3.58)$$

où la seconde ligne découle de l'équation du mouvement d'un opérateur en représentation interaction. L'intégration de cette identité sur l'intervalle $[0, \beta]$ permet d'écrire

$$[D_0, R_{\nu,i}] = i\hbar D_0 \int_0^\beta d\tau \dot{R}_{\nu,i}(-i\hbar\tau). \quad (3.59)$$

Le tenseur de conductivité $\sigma_{\mu\nu}(\omega) \equiv V^{-1} \sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q} = 0, \omega)$ devient alors

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \int_0^\infty dt' \int_0^\beta d\tau \langle J_\nu(-i\hbar\tau) J_\mu(t') \rangle_0 e^{i\omega t'}. \quad (3.60)$$

Si on s'intéresse à la partie réelle du tenseur, à savoir $\Re\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{2}(\sigma_{\mu\nu}(\omega) + \sigma_{\nu\mu}^*(\omega))$, on peut établir

$$\Re\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_0^\beta d\tau \langle J_\nu(0) J_\mu(t' + i\hbar\tau) \rangle_0 e^{i\omega t'}. \quad (3.61)$$

En effectuant le changement de variable $t = t' + i\hbar\tau$, nous obtenons

$$\Re\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty+i\hbar\tau}^{+\infty+i\hbar\tau} dt \int_0^\beta d\tau \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle_0 e^{-i\omega t - \hbar\omega\tau}. \quad (3.62)$$

La fonction de corrélation courant-courant étant supposée régulière dans le plan complexe et s'annulant plus rapidement qu'en $1/|t|$ lorsque $t \rightarrow \pm\infty$, le parcours d'intégration peut être ramené sur l'axe réel, de sorte que l'intégrale sur le "temps" τ conduit au résultat suivant:

$$\boxed{\Re\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{2\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle J_\nu(0) J_\mu(t) \rangle_0 e^{-i\omega t}} \quad (3.63)$$

qui est connue sous le nom de *formule de Kubo de la conductivité*. Elle relie le tenseur de conductivité à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation courant-courant.

3.3.3 Relations Kramers-Kronig

Dans cette sous-section, nous allons illustrer une conséquence fondamentale de la causalité en théorie de la réponse linéaire. En fait, on peut montrer que la causalité permet d'établir des relations très générales pour les fonctions de réponse *retardées*, lesquelles trouvent de nombreuses applications en physique théorique. Ces relations sont appelées *relations de Kramers-Kronig*.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, nous avons vu à la section 3.3 (cf. 3.42) que la causalité faisait apparaître une fonction de corrélation causale de la forme

$$G^R(\mathbf{q}, t) \equiv \theta(t) \frac{i}{\hbar} \langle [O(\mathbf{q}, t), O(-\mathbf{q})] \rangle, \quad (3.64)$$

qui était non nulle seulement pour $t > 0$. En transformée de Fourier, nous avons

$$G^R(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (3.65)$$

où évidemment $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ coïncide⁵ avec (3.42). Si nous considérons ω comme une variable complexe et que pour $\omega \rightarrow \infty$, on pose $\chi(\mathbf{q}, \infty) = 0$, alors l'intégrale sur les fréquences ci-dessus pour $t < 0$ peut être effectuée à l'aide d'un contour d'intégration fermé dans le plan supérieur. Or, selon la théorie de l'intégration dans le plan complexe, l'intégrale sera nulle si et seulement si $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ est *analytique dans le plan supérieur*. Au contraire, elle sera non nulle si $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ a des pôles ou encore des points de branchement. Cependant, comme $t < 0$, la causalité impose $G^R(\mathbf{q}, t < 0) = 0$ et il en découle la propriété fort importante que la fonction de réponse retardée $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ est nécessairement analytique dans le plan supérieur de la variable complexe ω .

Maintenant si on examine l'intégrale suivante

$$\oint \frac{\chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = 0, \quad (3.66)$$

⁵ Nous ometterons ici l'indice "0" sur les diverses quantités.

où le parcours fermé parcourt l'axe réel et contourne le pôle simple en $\omega' = \omega$ (à l'aide d'un demi-cercle de rayon $\epsilon \rightarrow 0$), de sorte que le parcours n'englobe aucun pôle. Selon le théorème des résidus, l'intégrale est donc nulle. Plus explicitement, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' &= -i \int_{\pi}^0 d\theta \chi(\mathbf{q}, \omega + \epsilon e^{i\theta}) \\ &= i\pi\chi(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \quad (3.67)$$

où le symbole P donne la partie principale de l'intégrale. Maintenant comme la fonction de réponse possède une partie réelle et imaginaire, à savoir

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \Re\chi(\mathbf{q}, \omega) + i\Im\chi(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.68)$$

alors, de l'égalité (3.67), on peut déduire les deux relations suivantes:

$$\begin{aligned} \Re\chi(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im\chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \Im\chi(\mathbf{q}, \omega) &= -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Re\chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \end{aligned} \quad (3.69)$$

connues sous le nom de relations de Kramers-Kronig. Elles sont d'un grand intérêt en physique théorique. Si on connaît par exemple la structure analytique de $\Re\chi$, alors on peut déduire $\Im\chi$ et vice versa. Elle peuvent aussi servir à transformer les données expérimentales comme par exemple en résonance paramagnétique électronique (RPE) ou encore en résonance magnétique nucléaire (RMN), où l'intégrale en fréquence de la puissance absorbée (qui est proportionnelle à $\Im\chi(\mathbf{q} = 0, \omega)$) près de la résonance, nous conduit directement à $\Re\chi(\omega)$ et donc à la susceptibilité statique ($\omega = 0$) et uniforme des électrons ou des spins nucléaires.

3.4 Approche variationnelle

Comme nous l'avons souligné au début de ce chapitre, la difficulté qu'entraîne le calcul explicite de la fonction de partition ou de l'opérateur densité nous oblige la plupart du temps à avoir recours à des méthodes d'approximation. La théorie de perturbation, nous l'avons vue, est une approche systématique à cette fin. Cependant, elle est parfois d'un intérêt limité, en particulier si on est obligé d'effectuer des sommations infinies de termes afin d'obtenir une solution satisfaisante. Dans cette section, on se propose de discuter d'une autre approche qui, bien que moins systématique, a le mérite de faire appel à l'intuition physique. C'est *l'approche variationnelle* qui, à l'instar de celle couramment utilisée en mécanique quantique, peut être vue comme une approche *non perturbative*, c.-à-d. qu'en la comparant avec l'approche perturbative pour un problème précis, elle correspondrait la plupart du temps à une sommation infinie de termes de perturbation.

Si l'on se reporte à l'obtention de l'opérateur densité en (2.21), D était tel qu'il correspondait à un extremum de l'entropie statistique. Cet extremum est en fait bien un maximum. Il est possible de le montrer en utilisant l'inégalité (2.4) pour un opérateur densité $D_E \neq D$, à savoir

$$S(D_E) < -k_B \text{Tr} D_E \ln D. \quad (3.70)$$

En utilisant (2.21), l'inégalité devient

$$S(D_E) < k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \text{Tr } D_E A_i. \quad (3.71)$$

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

$$\begin{aligned} S(D_E) &< k_B \ln Z + k_B \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle \\ &< S(D), \end{aligned} \quad (3.72)$$

et il en découle que l'entropie statistique pour tout autre opérateur densité D_E est nécessairement plus petite que $S(D)$, telle que donnée en (2.24) et ce, même si D_E est choisi de façon à satisfaire aux contraintes statistiques (2.23). Néanmoins, comme la fonction de partition Z ou le potentiel thermodynamique $-k_B T \ln Z$ ont un grand intérêt et qu'en pratique, la trace de la fonction de partition est souvent difficile à calculer, on est souvent obligé à remplacer D par un opérateur densité *d'essai* D_E , tel que Z devienne calculable. En pratique, on choisira une classe d'opérateurs D_E , guidée par l'intuition physique et qui dépendra d'un *paramètre variationnel*. Le "meilleur D_E " sera obtenu à partir de l'inégalité (3.72), en maximisant le premier membre de l'expression suivante

$$S(D_E) - k_B \sum_i \zeta_i \text{Tr } D_E A_i < k_B \ln Z, \quad (3.73)$$

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

$$\mathcal{F}_E \equiv k_B T \sum_i \zeta_i \langle A_i \rangle_E - TS(D_E) > F(D) \quad (3.74)$$

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

Problèmes

3.1 Dipôle induit pour un oscillateur chargé couplé à un champ électrique et à un réservoir à température T

Considérons un système composé d'un oscillateur linéaire (unidimensionnel) de charge e , en contact thermique avec un réservoir et couplé à un champ électrique E . L'hamiltonien correspondant à un tel système est de la forme:

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2 - eEX,$$

où m est la masse et ω est la fréquence caractéristique de l'oscillateur. On s'intéresse dans ce problème à la valeur moyenne statistique de la *polarisation* $P \equiv e\langle X \rangle$, induite par le champ électrique.

a) Si on suppose que E soit faible, montrer qu'en théorie de la réponse linéaire, on peut écrire

$$P = \chi_e(T)E,$$

où $\chi_e(T)$ est la *susceptibilité électrique* du système en absence de champ. Donner l'expression formelle de la fonction de corrélation $\mathcal{G}(\tau)$ en fonction du "temps" τ , laquelle est reliée au calcul de $\chi_e(T)$.

b) A l'aide d'un calcul explicite, montrer que

$$\mathcal{G}(\tau) = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2} \cosh(\hbar\omega\tau)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)} + e^{-\tau\hbar\omega} \right).$$

c) En déduire l'expression suivante pour la susceptibilité électrique:

$$\chi_e(T) = \frac{e^2}{m\omega^2}$$

d) Utiliser les approches classiques ($T \rightarrow \infty$) et quantique ($T = 0$) au calcul de P et χ_e et comparer les résultats avec celui obtenu en c). Interprétation physique.

3.2 Susceptibilité dynamique d'un système de N spins en champ transverse

Soit un système de N spins $\frac{1}{2}$ plongé dans un champ magnétique croisé décrit par l'hamiltonien suivant:

$$H = -g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z B^z - g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^x B^x,$$

où les amplitudes des champs magnétiques appliqués sont telles que $B^x \rightarrow 0^+$ alors que B^z prend une valeur finie.

a) Montrer que la susceptibilité magnétique statique et uniforme selon $\hat{\mathbf{x}}$ est donnée par

$$\begin{aligned} \chi_x(T) &= \left(\frac{dM^x}{dB^x} \right)_{B^x \rightarrow 0} \\ &= \int_0^\beta d\tau \mathcal{G}_x(\tau), \end{aligned}$$

où la fonction de corrélation spin-spin selon $\hat{\mathbf{x}}$ et en temps "imaginaire" est de la forme:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_x(\tau) &= Ng^2\mu_B^2 \langle S_i^x(\tau) S_i^x(0) \rangle_0 \\ &= \frac{Ng^2\mu_B^2 \cosh[\frac{1}{2}g\mu_B B^z(\beta - 2\tau)]}{4\cosh(\beta\frac{1}{2}g\mu_B B^z)}. \end{aligned}$$

b) En déduire la fonction de réponse dynamique suivante

$$\mathcal{G}_x(\omega_m) = \frac{Ng^2\mu_B^2 (\frac{1}{2}g\mu_B B^z) \tanh(\beta\frac{1}{2}g\mu_B B^z)}{\omega_m^2 + (g\mu_B B^z)^2}.$$

c) À l'aide du profil en température de $\chi_x(T)$, identifier en fonction de T , les régions quantique et classique de corrélations de spins. Quelle est la forme de la susceptibilité dans la limite $B^z \rightarrow 0$?

d) Refaire l'évaluation de $\mathcal{G}_x(\omega_m)$ à l'aide de $\mathcal{G}_x(\tau)$ en temps ordonné. Effectuer la continuation analytique $i\omega_m \rightarrow \omega + i0^+$ où ω est une fréquence réelle, interpréter physiquement les possibilités de résonance.

3.3 Fluctuations de variables internes et fonctions de réponse

Dans ce problème, on cherche à établir un lien entre les fluctuations de variables internes et les fonctions de réponse.

a) Soit un système de N particules en contact avec un réservoir à température T et à pression P . Montrer que la compressibilité isotherme définie par $\kappa(T) = -V_0^{-1}(\partial V/\partial P)_{T,N}$, s'exprime à l'aide des fluctuations de volume:

$$\kappa(T) = \frac{1}{k_B T V_0} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2).$$

b) Si on considère un système avec degrés de liberté de spin \mathbf{S}_i (sur chacun des sites i), en contact avec un réservoir à température T et dans un champ magnétique B uniforme orienté selon \mathbf{z} . Le couplage entre les spins et le champ magnétique est contenu dans le terme Zeeman, de sorte que l'hamiltonien est de la forme:

$$H = H_0 - g\mu_B B \sum_{i=1}^N S_i^z.$$

Montrer que la susceptibilité magnétique par unité de volume V est donnée par:

$$\chi(T, B) = \frac{1}{k_B T V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2),$$

où M est la variable interne d'aimantation totale.

3.4 Système de deux particules à température T

Considérons un système composé de deux particules discernables confinées à se mouvoir à l'intérieur d'un certain volume fixe et en contact avec un réservoir à température T . Dans un modèle simplifié, on suppose que les particules n'interagissent avec une énergie $-\kappa < 0$ que s'ils se trouvent simultanément dans la moitié gauche ($r = -1$) ou droite ($r = +1$) de l'enceinte.

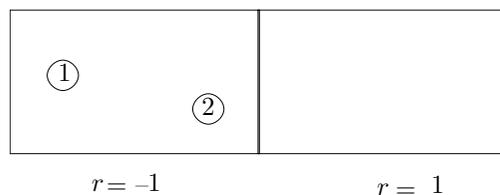


Figure 3.1. Enceinte de deux particules en contact avec un réservoir à température T .

Dans la base des microétats produit tensoriel $\{|r_1, r_2\rangle = |r_1\rangle \otimes |r_2\rangle\}$, l'énergie de l'hamiltonien modèle H dans cette base est donnée par:

$$\langle r_2, r_1 | H | r_1, r_2 \rangle = A_1 r_1 + A_2 r_2 - \kappa \delta_{r_1 r_2},$$

où r_1 et r_2 sont les valeurs propres (± 1) de l'opérateur position des particules "1" et "2". Ici, $A_{1,2} > 0$ est l'énergie de chaque particule prise isolément dans l'une ou l'autre partie du volume.

On se propose dans ce problème d'étudier les corrélations de position des particules en fonction de la température.

a) Montrer que la fonction de partition d'un tel système est donnée par

$$Z = 2 \left(e^{\beta \kappa} \cosh \beta (A_1 + A_2) + \cosh \beta (A_2 - A_1) \right).$$

b) Montrer que dans la limite où $A_1 \rightarrow A_2 = A$, la position statistique moyenne de chacune des particules est de la forme

$$\begin{aligned}\langle r_1 \rangle &= - \frac{e^{\beta\kappa} \sinh(2\beta A)}{e^{\beta\kappa} \cosh(2\beta A) + 1} \\ &= \langle r_2 \rangle.\end{aligned}$$

c) Analyser le résultat pour $\langle r_{1,2} \rangle$, en fonction de la température. A l'aide de la statistique des microétats, donner une interprétation physique des limites de haute et basse températures. Si dans un second temps, nous posons l'énergie de site $A = 0$, et que seule subsiste l'interaction entre particules $\kappa > 0$, interpréter de nouveau physiquement le résultat obtenu pour toutes les températures.

d) On s'intéresse maintenant à la fonction de corrélation $\langle r_1 r_2 \rangle$ pour la position des particules "1" et "2". Montrer que la limite $A_1 \rightarrow A_2 = 0$, on trouve

$$\langle r_1 r_2 \rangle = \tanh(\beta\kappa/2).$$

Interprétation physique.

e) Dans la même limite que d), montrer que la chaleur spécifique C en fonction de la température a la forme d'une "anomalie de Schottky":

$$C = \frac{k_B \beta^2 \kappa^2}{4 \cosh^2(\beta\kappa/2)}.$$

Quel est le lien physique entre la dépendance en température de la chaleur spécifique et la fonction de corrélation obtenue en d).

3.5 Oscillateur anharmonique à température T

Considérons un oscillateur anharmonique unidimensionnel dans une enceinte en contact avec un réservoir à température T . L'hamiltonien du système est donné par:

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2 + c X^3,$$

avec $c < 0$. Utiliser l'hamiltonien harmonique approché

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (X - a)^2,$$

et la méthode variationnelle pour montrer que la nouvelle valeur d'équilibre la plus susceptible de décrire l'oscillateur à température T est donnée par:

$$a = -3c\hbar(2m^2\omega^3)^{-1} \coth[\hbar\omega/(2k_B T)].$$

Discuter de la validité d'une telle approximation dans les limites classique et quantique.

3.6 Théorie de perturbation pour un modèle de spins en interaction

Soit un système de N spins $\frac{1}{2}$ localisés sur les sites d'un réseau.

a) Montrer que lorsqu'il n'y a aucune interaction entre les spins, à savoir que l'hamiltonien $H = 0$, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}\langle S_k^z S_l^z \rangle &= \langle (S_k^z)^2 \rangle \delta_{kl} \\ &= \frac{1}{4}\end{aligned}$$

pour la valeur moyenne statistique d'un produit deux spins sur les sites k et l .

b) Supposons maintenant que les spins interagissent à travers un hamiltonien d'échange de type Ising qui est de la forme:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z,$$

avec $J_{ij} = J > 0$, seulement pour des sites i et j plus proches voisins du réseau et zéro partout ailleurs. Montrer à l'aide d'un développement perturbatif, que dans la limite des hautes températures, la susceptibilité magnétique totale s'écrit

$$\chi(T) \simeq \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} \beta z J + \mathcal{O}(J^2) \right],$$

au premier ordre en J , où z est le nombre de plus proches voisins pour chacun des sites du réseau.

3.7 Propagateur de phonon libre

On cherche dans ce problème à expliciter la forme du propagateur (fonction de corrélation) de phonon libre à température finie.

a) Montrer dans un premier temps que l'expression de la fonction de partition des phonons libres est donnée par:

$$Z_{ph}^0 = \prod_q (e^{\frac{1}{2}\beta\omega_q} - e^{-\frac{1}{2}\beta\omega_q})^{-1},$$

où ω_q est la fréquence de phonon acoustique de vecteur d'onde q .

b) À l'aide de la définition de l'opérateur chronologique T_τ pour des opérateurs de bosons $b^{(\dagger)}$ en représentation d'interaction, à savoir

$$\begin{aligned} T_\tau b(\tau) b^\dagger(\tau') &= b(\tau) b^\dagger(\tau'), \quad \tau > \tau' \\ &= b^\dagger(\tau') b(\tau), \quad \tau' > \tau \end{aligned}$$

montrer que l'on peut écrire le propagateur de phonon de vecteur d'onde q et en "temps" imaginaire sous la forme:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^0(q, \tau - \tau') &= - [\langle b_q(\tau) b_q^\dagger(\tau') \rangle_0 + \langle b_q^\dagger(\tau) b_q(\tau') \rangle_0] \theta(\tau - \tau') \\ &\quad - [\langle b_q^\dagger(\tau') b_q(\tau) \rangle_0 + \langle b_q(\tau') b_q^\dagger(\tau) \rangle_0] \theta(\tau' - \tau). \end{aligned}$$

où $\langle (\dots) \rangle_0 = (Z_{ph}^0)^{-1} \text{Tr} e^{-\beta H_{ph}} (\dots)$ est la valeur moyenne effectuée sur la distribution des phonons libres et $\theta(\tau)$ est la fonction de Heaviside.

c) Montrer que pour tout élément de matrice en représentation d'occupation, nous pouvons établir la relation suivante:

$$\begin{aligned} \langle \{n\} | b_q^{(\dagger)}(\tau) | \{n\}' \rangle &= e^{\mp\omega_q\tau} \langle \{n\} | b_q^{(\dagger)} | \{n\}' \rangle \\ \rightarrow b_q^{(\dagger)}(\tau) &= e^{\mp\omega_q\tau} b_q^{(\dagger)}. \end{aligned}$$

d) Utiliser les résultats précédents et montrer que:

$$\mathcal{D}^0(q, \tau - \tau') = - \left(e^{-\omega_q |\tau - \tau'|} + 2n_B(\omega_q) \cosh \omega_q (\tau - \tau') \right),$$

où $n_B(x) = (e^{\beta x} - 1)^{-1}$ est la fonction de distribution de Bose.

e) Effectuer la transformée de Fourier de l'expression obtenue en d) et montrer que dans l'espace $(q, \omega_m = 2\pi mT)$, nous avons:

$$\mathcal{D}^0(q, \omega_m) = \frac{-2\omega_q}{\omega_m^2 + \omega_q^2}.$$

3.8 Moyenne statistique de la chaîne harmonique (théorème de Wick)

On considère une chaîne d'atomes couplés élastiquement. La quantification des modes de vibration conduit à l'hamiltonien habituel de phonons libres à une dimension:

$$H = \sum_q \hbar \omega_q \left(b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2} \right)$$

où $b_q^{(\dagger)}$ est l'opérateur de destruction (création) de phonon de vecteur d'onde q . On cherche maintenant à évaluer la moyenne statistique suivante:

$$\sum_{q_1 \dots q_n} \langle (b_{q_1} + b_{-q_1}^\dagger) \dots (b_{q_n} + b_{-q_n}^\dagger) \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H} \sum_{q_1 \dots q_n} (b_{q_1} + b_{-q_1}^\dagger) \dots (b_{q_n} + b_{-q_n}^\dagger) \right\}.$$

Montrer que si les phonons sont indépendants, nous pouvons alors écrire

$$\sum_{q_1 \dots q_n} \langle (b_{q_1} + b_{-q_1}^\dagger) \dots (b_{q_n} + b_{-q_n}^\dagger) \rangle = (n-1)!! \left(\sum_{q_1, q_2} \langle (b_{q_1} + b_{-q_1}^\dagger)(b_{q_2} + b_{-q_2}^\dagger) \rangle \delta_{q_1, -q_2} \right)^{n/2}.$$

3.9 Corrélations spatiales de la chaîne harmonique à température nulle

On considère une chaîne constituée de $N = L/d$ atomes élastiquement couplés tel que décrit dans le modèle du problème précédent. On sait que l'hamiltonien peut également s'écrire sous la forme

$$H = \frac{\kappa}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2$$

où

$$\begin{aligned} u_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q u_q e^{iqnd} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_q}} (b_q + b_{-q}^\dagger) e^{iqnd}, \end{aligned}$$

est le déplacement par rapport à l'équilibre de l'atome n , κ est la constante élastique et M est la masse des atomes.

a) Montrer que l'écart quadratique moyen des déviations par rapport à l'équilibre pour deux atomes séparés d'une distance $x = md$ est donné par

$$\langle (u_n - u_{n+x/d})^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_q \frac{\hbar}{2M\omega_q} \left(1 + 2\langle b_q^\dagger b_q \rangle \right) (2 - 2\cos qx).$$

b) Montrer que pour un spectre de type Debye (continuum) pour les phonons, à savoir $\omega = v_s |q|$, nous avons à $T = 0$

$$\langle (u_n - u_{n+x/d})^2 \rangle = \frac{\hbar d}{2\pi M v_s} \ln \left(\frac{x^2 + \alpha^2}{\alpha^2} \right),$$

où $\alpha \approx d$ est une coupure imposée aux petites distances dans un modèle de Debye (continuum), en utilisant la relation suivante $\sum_q \rightarrow L/(2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha q} dq$ pour les sommations sur les vecteurs d'onde.

c) On cherche maintenant à évaluer la fonction de corrélation à temps égal

$$G(x) = \langle O(x_{n+x/d}) O(x_n) \rangle,$$

où $O(x_n) = e^{iq_0 x_n}$ est l'opérateur d'amplitude à $x_n = nd + u_n$, et où $q_0 = 2\pi/d$ est le vecteur d'onde associé au réseau. Utiliser les résultats précédents pour montrer qu'à $T = 0$

$$G(x) \rightarrow \alpha^\eta \frac{1}{x^\eta},$$

avec l'exposant $\eta = 2\pi\hbar/(dMv_s)$. Est-ce qu'un réseau unidimensionnel d'atomes est stable en présence de fluctuations quantiques ?

Introduction aux transitions de phase

La phénoménologie des transitions de phase représente un vaste domaine de la physique statistique qui n'échappe pas à notre quotidien. Il s'étend en effet de la fusion de la glace jusqu'à la supraconductivité de matériaux exotiques, en passant par la métallurgie et l'aimantation des boussoles... Bien qu'apparaissant sous de multiples formes, les transitions de phase présentent des propriétés très similaires. C'est le cas notamment des transitions du second ordre que nous aborderons plus en détail dans ce chapitre. Leur description théorique constitue une des percées les plus remarquables de la physique au cours des trente dernières années.

4.1 Aspects classiques de base

On distingue deux grandes classes de transitions de phase: les transitions *discontinues* ou de *premier ordre* et les transitions *continues* ou du *second ordre*. La transition du premier ordre se caractérise par l'existence d'une *chaleur latente*. Un exemple quotidien de ce type de transition est celle de l'eau, entre les états liquide et solide. À pression atmosphérique par exemple, lorsque l'on abaisse la température à partir de l'état liquide, on atteint la température de transition T_t où apparaît "brutalement" une quantité macroscopique de glace, laquelle peut être considérée en équilibre avec le liquide non condensée. Comme on le sait, l'agitation thermique des molécules de H_2O dans l'état liquide est telle que cet état ne présente pas de symétrie particulière. Cependant, H_2O solide est un cristal ordonné de symétrie cubique-face-centrée (cfc), impliquant la présence de liaisons cristallines (van der Waals et ponts hydrogènes). La formation discontinue de la glace à T_t libère alors cette énergie qu'est la chaleur latente, laquelle est associée aux liaisons cristallines. Le changement de symétrie cependant, n'est pas une condition nécessaire à l'existence d'une transition de premier ordre. La transition liquide-gaz peut également être du premier ordre même s'il n'y pas de différence de symétrie entre ces deux états de la matière. Par contre, une transition de nature magnétique, comme l'apparition d'une aimantation spontanée pour le Fe en dessous de 1042K, est du second ordre. Il en va de même des transitions métal-supraconducteur (Hg, Sn, ..., oxydes de cuivre, composés organiques, K_3C_{60} , etc.), liquide-suprafluide (4He et 3He), etc.

4.1.1 Transition de phase pour un fluide

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

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1 &= \mu_2, \end{aligned} \tag{4.1}$$

pour la température, la pression et le potentiel chimique de deux sous-systèmes (cf. §2.3.1). Il est clair que pour les transitions pouvant survenir entre ces trois phases, l'ensemble isobare-isotherme est le plus approprié. Dans ce dernier, le potentiel de Gibbs $G(T, P, N)$ (cf. eq. 2.35) qui est extensif, peut être mis sous la forme

$$G(T, P, N) = Ng(T, P), \quad (4.2)$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} &= \mu(T, P) \\ &= g(T, P), \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P), \quad (4.4)$$

relie alors T et P et permet donc de construire une *ligne d'équilibre* entre les deux phases considérées (fig.1). À la condition d'équilibre, l'égalité des différentielles totales $d\mu_1 = d\mu_2$, nous autorise à établir

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}} \quad (4.5)$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T(v_1 - v_2)}, \quad (4.6)$$

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

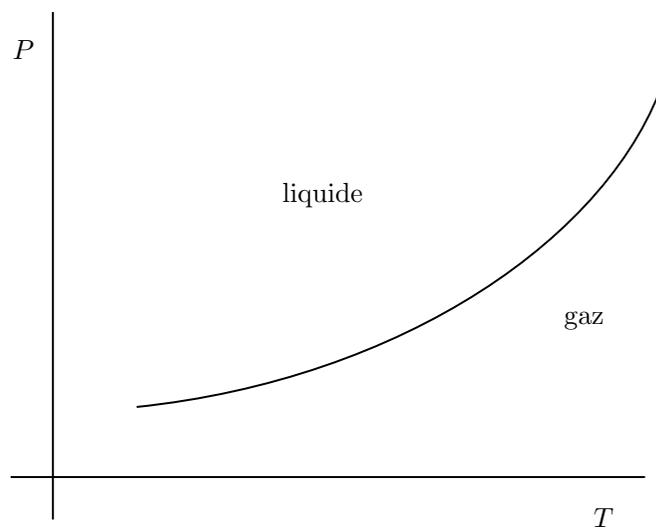


Figure 4.1. Ligne de transition de premier ordre liquide-gaz

Prenons la transition gaz-liquide, nous savons par expérience qu'en raison de l'agitation thermique, le volume par molécule ou par atome est supérieur pour le gaz que pour le liquide, ce qui implique $v_1 > v_2$. L'agitation thermique impose donc une incertitude plus grande sur la position de la particule, d'où une entropie plus importante pour le gaz que pour le liquide, à savoir $s_1 > s_2$. La chaleur latente est donc positive lorsque que l'on passe du gaz au liquide ($\Delta q > 0$) et il en découle un coefficient positif pour la ligne d'équilibre ($dP/dT > 0$, fig. 1).

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

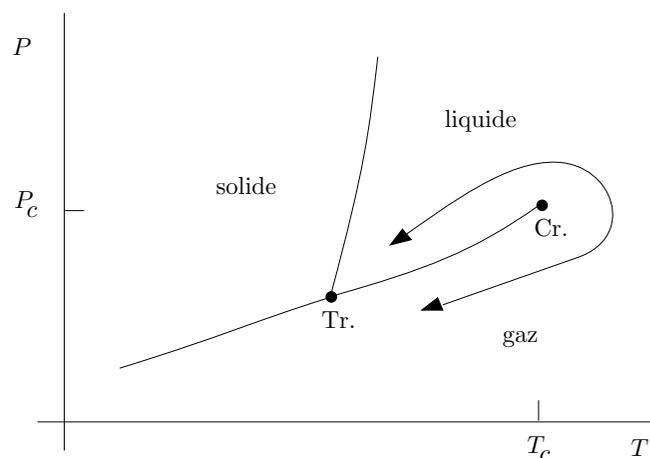


Figure 4.2. Diagramme (P, T) pour les phases solide, liquide et gazeuse. À noter que la ligne d'équilibre liquide-gaz se termine par un point critique du second ordre pouvant être contourné continûment.

Avant de clore cette sous-section, nous voudrions mettre en relief une caractéristique fort importante des transitions gaz-liquide, à savoir l'existence d'un *point critique*. En fait, l'application d'une pression de plus en plus grande le long de la ligne d'équilibre fera en sorte de comprimer les molécules dans un espace de plus en plus restreint et ce, plus rapidement pour le gaz que pour le liquide. Il s'ensuit que pour une pression critique P_c suffisamment grande, $v_1 = v_2$. Or, comme le liquide et le gaz possèdent les mêmes éléments de symétrie, lorsque $v_1 = v_2$, rien ne distingue le gaz du liquide. Dans ces conditions, $s_1 = s_2$ et il n'y a plus de chaleur latente à la température critique T_c . La transition devient donc *continue* ou du *second ordre*. Il est intéressant de noter que puisqu'à $T > T_c$, le liquide et le gaz cessent d'être discernables, nous pouvons passer continûment du liquide au gaz, sans qu'il y ait transition de phase et ce, en contournant le point critique (fig. 1). L'existence de ce point critique explique

par exemple pourquoi l'hélium ne peut se liquéfier qu'en dessous de $T_c = 5.2\text{K}$, peu importe la pression appliquée. De façon plus générale cependant, cela n'implique pas que toutes les transitions du second ordre soient précédées d'une ligne de transition du premier ordre. C'est le cas notamment des transitions *magnétiques*, *supraconductrices*, *suprafluides*, etc.

En terminant, comme à $T < T_c$, les volumes des phases liquide et vapeur ne sont pas égaux, il s'ensuit qu'à chaque valeur (P, T) de la ligne d'équilibre correspond deux densités $\rho_G = N_1/V_1$ et $\rho_L = N_2/V_2$ pour le gaz et le liquide dans le diagramme P vs ρ . On peut dès lors construire une *ligne de coexistence* (fig. 3, ligne en caractère gras) entre les deux phases à partir du point critique ρ_c . Sur la figure 1, nous pouvons également tracer les *isothermes*, que sont les courbes P vs ρ . On remarque alors qu'à très haute température, lorsque $T \gg T_c$, la pression varie linéairement avec ρ selon la relation bien connue pour les gaz parfaits que l'on peut déduire à partir de (2.32) et (2.51):

$$P = \rho k_B T / M. \quad (4.7)$$

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

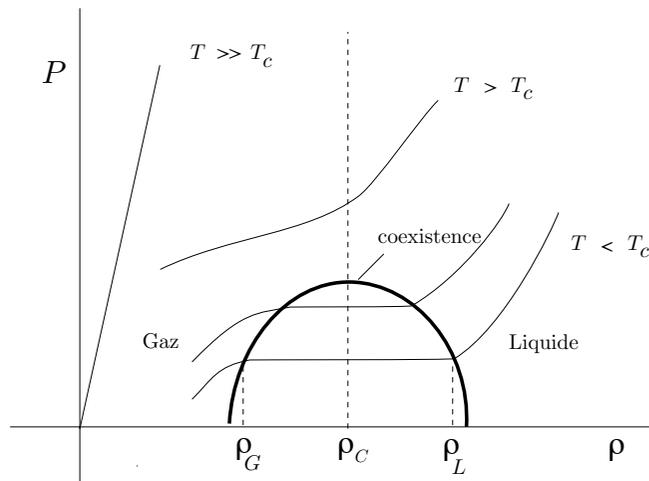
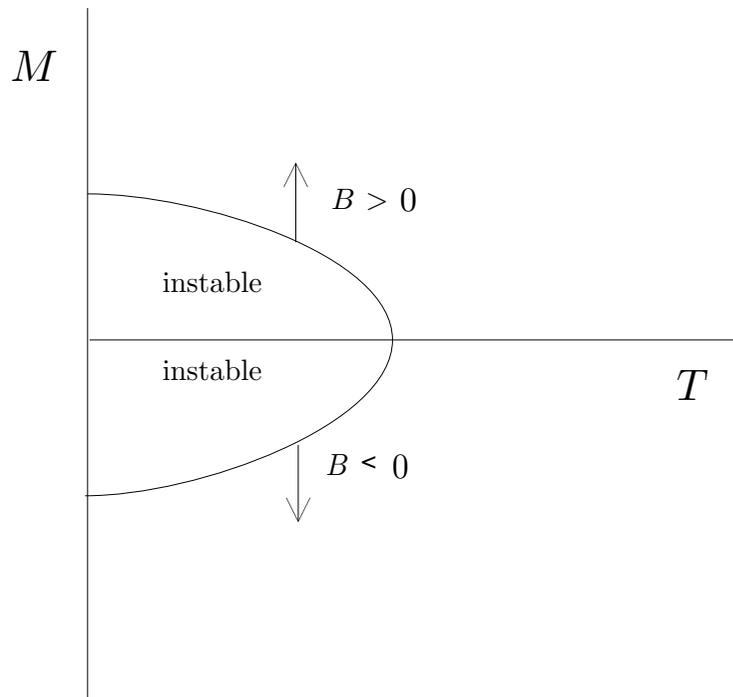


Figure 4.3. Isothermes de la transition gaz-liquide pour un fluide

4.1.2 Analogie magnétique

Les transitions ferromagnétiques sont également du second ordre et ne présentent pas de chaleur latente au point critique. À $T < T_c$, ce type de système présente une aimantation spontanée d'équilibre $M_0(T)$, en l'absence de champ magnétique appliqué. Cet état possède en champ nul une double dégénérescence $\pm M_0(T)$ puisque le système doit rester invariant sous renversement du temps. On constate en fait, que si nous appliquons un champ magnétique infinitésimal, l'aimantation s'oriente "en bloc" dans la direction du champ. Si le champ augmente en amplitude, le système présentera une aimantation M plus grande que celle d'équilibre $M_0(T)$ à $B = 0$. Maintenant, si on renverse la direction du champ, à savoir lorsque $B = 0^+ \rightarrow 0^-$, l'aimantation totale bascule, c.-à-d. $M_0(T) \rightarrow -M_0(T)$. Comme ces deux états sont dégénérés, il n'y a donc pas de chaleur latente (fig. 4.4). De la même manière que pour un fluide, nous pouvons tracer des isothermes de M vs B , où ici B est l'analogie de la pression et M la

Figure 4.4. Diagramme (M_0, T) en présence d'un champ magnétique.

variable extensive, analogue à la densité (cf. problème 2.1). On constate alors qu'à l'instar de la relation entre P et ρ , la relation entre M et B n'est plus linéaire au voisinage du point critique, soulignant ainsi l'importance des interactions entre spins individuels à l'approche de T_c .

4.2 Comportement critique à l'approche d'une transition du second ordre

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

$$\kappa(T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad (4.8)$$

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

$$\begin{aligned} \kappa(T) &\sim (T - T_c)^{-\gamma} & (T > T_c) \\ &(T_c - T)^{-\gamma'} & (T < T_c), \end{aligned} \quad (4.9)$$

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

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

$$\chi(T) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T, B \rightarrow 0}, \quad (4.10)$$

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

$$\begin{aligned} \chi(T) &\sim (T - T_c)^{-\gamma} & (T > T_c) \\ &\sim (T_c - T)^{-\gamma'} & (T < T_c). \end{aligned} \quad (4.11)$$

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

Dans la limite $B \rightarrow 0$ et pour $T < T_c$, l'intégration de (4.10) nous conduit à

$$M(T, B) = M_0(T) + \chi(T)B, \quad (4.12)$$

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

$$M_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad (4.13)$$

où β est un autre exposant critique de la transition. Les observations expérimentales montrent que pour des systèmes comme le Fe et le Ni, $\beta \simeq .35$. Il est intéressant de noter ici que pour l'analogie de l'aimantation spontanée pour la transition gaz-liquide, à savoir $\rho_L - \rho_G$, il existe une dépendance en température très similaire (ligne de coexistence de la fig. 4.5):

$$\rho_L - \rho_G \sim (T_c - T)^\beta. \quad (4.14)$$

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

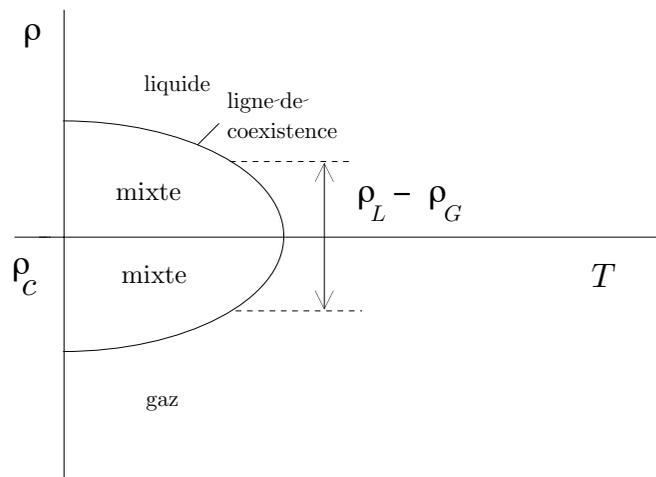


Figure 4.5. Variation de la différence de densité $\rho_L - \rho_G$ en fonction de la température à la ligne de coexistence pour un fluide.

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

$$\begin{aligned} C_{V(B)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V(B)} \\ &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V(B)}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

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

$$\Delta Q = \int_{T_c^-}^{T_c^+} C_{V(B)} dT. \quad (4.16)$$

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

$$\begin{aligned} C_{V(B)} &\sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c) \\ &\quad (T_c - T)^{-\alpha'} \quad (T < T_c), \end{aligned} \quad (4.17)$$

où α et α' sont les exposants critiques, alors (4.16) impose $\alpha^{(l)} < 1$. L'exposant de la chaleur spécifique est en général faible et figure parmi les plus difficiles à mesurer expérimentalement. En guise d'illustrations, mentionnons que pour la transition gaz-liquide de l' ^4He par ex., $\alpha \simeq .127$ et $\alpha' \simeq .159$, alors que pour la transition antiferromagnétique de FeF_2 , on observe $\alpha = \alpha' \simeq .112 \pm .044$. Pour la transition ferromagnétique du fer cependant, la chaleur spécifique ne diverge pas mais semble plutôt montrer un pic et correspond à $\alpha < 0$. Pour la transition métal-supraconducteur comme pour l'aluminium à $T_c \sim 1\text{K}$, il y a un *saut* de chaleur spécifique correspondant à $\alpha = 0$.

Strictement à T_c , nous avons vu que la croissance *non linéaire* de M avec B ou encore de $\rho_L - \rho_G$ avec $(P - P_c)$ nous renseigne sur les interactions entre les constituants (spins ou molécules). Il est en fait possible d'introduire un autre exposant critique, δ , lié à la non-linéarité des isothermes critiques, soit

$$M \sim B^{1/\delta}, \quad (T = T_c) \quad (4.18)$$

pour la transition ferromagnétique et

$$\rho_L - \rho_G \sim |P - P_c|^{1/\delta} \quad (T = T_c), \quad (4.19)$$

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

4.2.1 Paramètre d'ordre et corrélations

La description des transitions de phase se caractérise par l'existence d'une valeur moyenne statique macroscopique non nulle $\phi_0(T)$ à $T < T_c$, appelée le *paramètre d'ordre*. Pour une transition du second ordre sans chaleur latente, le paramètre d'ordre s'annule de façon *continue* lorsque $T \rightarrow T_c^-$, alors que pour celle de premier ordre, $\phi_0(T)$ passe *discontinûment* d'une valeur finie (macroscopique) à zéro (fig. 4.6). Ainsi, pour la transition gaz-liquide, le paramètre d'ordre est donné par $\phi_0 \equiv \rho_L - \rho_G$, alors que pour un ferromagnant, $\phi_0 \equiv M_0$. Comme ϕ_0 est une valeur moyenne d'ensemble, il y aura obligatoirement, en tant que variable interne (cf. §2.6), des *fluctuations* du paramètre d'ordre dans l'espace et dans le temps. Nous sommes donc amenés naturellement à considérer les *corrélations* spatiales (statiques), voire même temporelles (dynamiques). C'est en fait précisément l'objet de la théorie moderne des transitions de phase que d'étudier les fluctuations critiques de ϕ près de T_c , en tant que source des singularités observées au point critique, ainsi que de la similarité frappante des exposants critiques pour divers systèmes. C'est un défi qu'a relevé la physique statistique qui est parvenue à une description théorique unifiée de ces phénomènes.

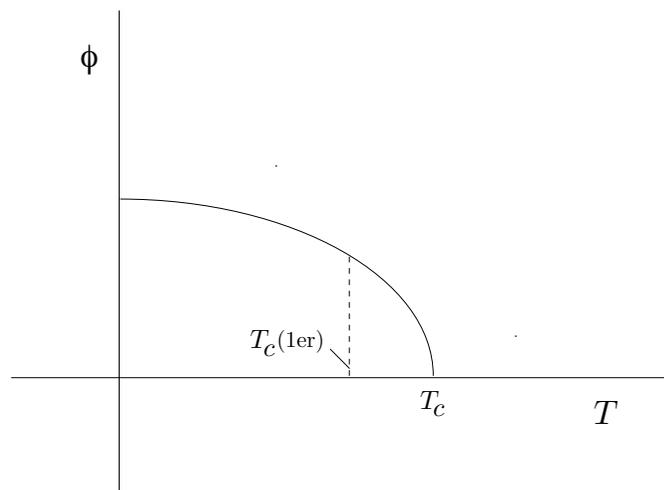


Figure 4.6. Variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier et du second ordre

Il est possible d'illustrer l'importance des corrélations à l'approche d'un point critique à l'aide d'un phénomène étonnant, connu depuis plus d'un siècle pour la transition liquide-gaz, qui est celui de *l'opalescence critique*. Lorsque pour la transition gaz-liquide, nous approchons à partir de la phase gazeuse le point critique en température, on observe l'apparition de fluctuations importantes de la densité qui se traduisent par la formation et la vaporisation incessantes au cours du temps de gouttelettes de liquide. Plus on se rapproche de T_c et plus la taille de ces gouttelettes augmentent pour finalement atteindre une taille macroscopique à T_c . D'un point de vue dynamique, le temps mis par les gouttelettes pour se vaporiser ou se former devient alors très grand, c'est ce qu'on appelle le *ralentissement critique*. Il indique tout simplement que l'équilibre entre gaz et liquide à T_c est long à réaliser. C'est ainsi que pour $T \rightarrow T_c$, la taille de nombreuses des gouttelettes devient suffisamment grande pour que la lumière

visible de longueur d'onde de l'ordre du micron soit diffusée de façon accrue par le système qui cesse par exemple d'être transparent et acquiert une apparence "laiteuse", d'où le phénomène d'opalescence critique¹.

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

Tableau 4.1 Tableau des principaux indices critiques statiques pour les systèmes magnétiques et fluides. $\epsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c}$

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

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

$$\begin{aligned} \xi &\sim (T - T_c)^{-\nu} & (T > T_c) \\ &\sim (T_c - T)^{-\nu'} & (T < T_c), \end{aligned} \quad (4.20)$$

ce qui permet d'introduire un autre exposant critique, ν , qui, en général est supposé égal à ν' . ξ donne donc l'échelle de longueur (maximum) sur laquelle les fluctuations du paramètre d'ordre sont corrélées entre elles. Pour des distances $r \gg \xi$, les corrélations deviennent négligeables. Empiriquement, l'ensemble des expériences (diffusion par ex.) montrent que dans de telles conditions, les corrélations sont exponentiellement amorties. Ainsi, à partir des résultats généraux du chapitre précédent sur les fonctions de corrélation, on peut donc écrire

$$\begin{aligned} G_\phi(r) &= \langle \phi(r)\phi(0) \rangle \\ &\sim e^{-r/\xi} & (T > T_c, r \gg \xi). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Comme à T_c , $\xi \rightarrow \infty$, alors on observe que les corrélations du paramètre d'ordre ont une *décroissance algébrique* ou en *lois de puissance*²:

$$G_\phi(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad (T = T_c), \quad (4.22)$$

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

¹ On a un phénomène de diffusion de la lumière similaire lorsque l'atmosphère devient chargée d'humidité et que la visibilité diminue sensiblement par la brume.

² Relation de Fisher.

La présence d'une loi de puissance pour la fonction de corrélation au point critique illustre la structure *fractale* des corrélations. Prenons l'exemple du ferroaimant, si l'on regarde l'amas ordonné de longueur $\xi \rightarrow \infty$, on constate qu'il est constitué d'amas légèrement plus petits mais pour lesquels les spins sont orientés dans la direction opposée. Localisons un de ces amas et regardons à l'intérieur de celui-ci, on constate alors que lui aussi est constitué d'amas légèrement plus petits mais de spins opposés. On pourrait ainsi continuer cette opération de "grossissement de l'échelle d'observation" et constater *l'invariance d'échelle* (fractale). Cette structure fractale persiste jusqu'au moment où l'échelle la plus petite, qui est celle des constituants microscopiques que sont les "amas à un spin", est atteinte. La structure fractale est en fait clairement exprimée mathématiquement par la propriété d'homogénéité de la loi de puissance en (4.22). En effet, si l'on effectue un changement d'échelle $r \rightarrow r's$ où $s > 1$ (contraction des longueurs), on a

$$\begin{aligned} G_\phi(r = r's) &= s^{2-d-\eta} G_\phi(r') \\ &\sim \frac{1}{r'^{d-2+\eta}}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

et $G_\phi(r')$ garde la même forme que $G_\phi(r)$.

Bien qu'à $T > T_c$, les fluctuations d'amas corrélés ont lieu sur une longueur maximale de l'ordre de ξ qui est *finie*, une structure fractale persiste *grosso modo* jusqu'à ξ . Ainsi, au lieu de (4.21) près du point critique, il est donc plus juste de poser

$$G_\phi(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}} \quad (T > T_c). \quad (4.24)$$

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

$$G_\phi(r) = \langle \phi(r)\phi(0) \rangle - \langle \phi \rangle^2 \quad (4.25)$$

où le carré du paramètre d'ordre à l'équilibre $\langle \phi \rangle^2$ est une constante uniquement fonction de la température.

4.2.2 Universalité

Nous avons souligné à maintes reprises la similarité frappante entre exposants critiques de substances dont les constituants microscopiques, voire même les interactions diffèrent. La figure 4.7 donne une autre illustration de ce phénomène pour l'exposant β lié à la condensation d'un grand nombre de substances ayant des températures critiques différentes. Lorsqu'on ramène les données de ρ vs T en fonction de la densité et de la température réduites, c.-à-d. en ρ/ρ_c vs T/T_c , tous les profils en température se superposent sur une même et unique courbe d'exposant $\beta \simeq .34$. Une superposition similaire peut également apparaître pour les ferroaimants, les alliages binaires, les supraconducteurs conventionnels, etc.

Cette *loi des états correspondants* suggère donc l'existence de *classes d'universalité* en phénomènes critiques dans lesquelles, des substances et des transitions différentes, présentent néanmoins des comportements critiques (exposants) similaires. Ce fut un des triomphes de la théorie moderne des phénomènes critiques d'avoir su donner une description théorique complète et quantitative de l'universalité observée dans les transitions de phase. Son origine tient en fait à la structure fractale des corrélations macroscopiques à T_c - elle-même universelle à toutes les corrélations critiques- qui, lorsque superposé à l'effet de la *dimension spatiale* et des

Figure 4.7. Loi des états correspondants pour un ensemble de transitions gaz-liquide.

degrés de liberté internes du paramètre d'ordre, fait disparaître à l'échelle de ξ toute espèce "d'individualité" microscopique. "Tout ce passe comme si" à l'échelle de $\xi \rightarrow \infty$, la nature particulière des constituants et des forces qui les relie perdent leur importance et que seules la dimensionnalité spatiale du système et le nombre de composantes du paramètre d'ordre restent pertinents dans la définition des classes d'universalité.

Les tableaux 4.1 et 4.2 récapitulent les principaux exposants statiques pour les transitions de phase de deuxième ordre.

Tableau 4.2 Tableau des principaux indices critiques statiques mesurés pour les transitions ferromagnétiques (Fe, Ni) et liquide-gaz (Xe).

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

4.3 Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique

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

Nous introduirons la théorie de champ moyen pour le cas de la transition ferromagnétique avec spins localisés. C'est l'hypothèse de Weiss³ pour l'existence d'un champ moléculaire macroscopique menant à la transition ferromagnétique. Elle repose sur la présence d'une majorité de spins pointant dans une certaine direction privilégiée en dessous de la température critique T_c . Dans cette région en température, il apparaît légitime de supposer l'existence d'un *champ macroscopique interne* qui tend à aligner les spins selon une direction donnée. Manifestement, ce champ macroscopique moléculaire est proportionnel à l'aimantation spontanée \mathbf{M} . On posera dans la théorie de Weiss:

$$\mathbf{B}_W = \lambda \mathbf{M}, \quad (4.26)$$

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

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

$$H_W = -g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}). \quad (4.27)$$

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

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta H_W} \\ &= \text{Tr} e^{\beta g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z (B + \lambda M)}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

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

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

³ 1907

où pour des spins $\frac{1}{2}$, le facteur de Landé $g \simeq 2$. L'énergie libre pour la configuration du champ moléculaire M devient⁴

$$F(\beta, B, M) = -k_B T \ln Z(\beta, B, M), \quad (4.29)$$

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

$$\begin{aligned} M &= - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_B \\ &= N \mu_B \tanh \beta \mu_B (B + \lambda M), \end{aligned} \quad (4.30)$$

qui est une équation d'état dont les solutions correspondent à l'aimantation d'équilibre qu'on notera $M_0(T)$. Cette équation "d'auto-cohérence" n'admet pas de solution analytique à toutes les températures. Pour la description de la transition ferromagnétique, il devient pertinent de regarder les solutions possibles en champ nul. On voit d'emblée que pour $T \rightarrow \infty$, la seule solution est pour $M_0 = 0$, alors que pour $T \rightarrow 0$, $\tanh(\pm\infty) \rightarrow \pm 1$ et $M \rightarrow M_0 = \pm N \mu_B$, atteignant sa valeur de saturation. Il existe donc une température intermédiaire où la solution de (4.30) cesse d'être triviale. Appelons cette température T_c . Au voisinage de cette dernière, $M_0(T) \ll M_0$, l'équation d'état (4.30) conduit alors à la condition pour T_c , à savoir $N \mu_B \beta_c \mu_B \lambda = 1$, d'où

$$T_c = C \lambda, \quad (4.31)$$

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

4.3.1 Exposants critiques en théorie de champ moyen

Près de T_c , il est possible d'obtenir une solution analytique pour l'aimantation d'équilibre. En effet, définissons $\bar{M} \equiv M / (N \mu_B)$ et $\bar{T} \equiv T / T_c$ et en développant le second membre de (4.30) à $\mathcal{O}(\bar{M}^3)$, on obtient

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}}{\bar{T}} - \frac{1}{3} \frac{\bar{M}^3}{\bar{T}^3} + \mathcal{O}(\bar{M}^5). \quad (4.32)$$

À $T \rightarrow T_c^+$, la solution est triviale ($\bar{M}_0 = 0$) alors qu'à $T \rightarrow T_c^-$:

$$\bar{M}_0(T) = \sqrt{3} \bar{T} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (4.33)$$

où $\beta = \frac{1}{2}$ est l'exposant critique du paramètre d'ordre en théorie de champ moyen.

Analysons à l'intérieur de cette théorie le comportement de la susceptibilité magnétique. Au-dessus du point critique, à $T > T_c$, nous avons à partir de (4.30):

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N \mu_B \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial B} \right)_T \\ &= C (T - T_c)^{-\gamma}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

où $\gamma = 1$ est l'exposant critique de la susceptibilité magnétique en champ nul au-dessus de T_c .

⁴ L'énergie libre, tout comme la fonction de partition, ont ici comme variables T (ou β), B et M . Il s'agit en fait de ces mêmes fonctions pour *une configuration* du champ moléculaire M (cf. eq. 2.64) et qu'un meilleur niveau d'approximation consisterait à tenir compte des *fluctuations* de M , en tant que variable interne.

À $T \rightarrow T_c^-$ et selon (4.33), $\bar{M}_0 \neq 0$, alors le développement de (4.30) à l'ordre $B\bar{M}_0^2$, nous conduit à

$$\chi(T) = \frac{1}{2}C(T_c - T)^{-\gamma'}, \quad (4.35)$$

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

Si on se place au point critique, c.-à-d. à $T = T_c$, lorsque B et M varient, il est possible d'extraire l'isotherme critique en champ moyen. Si on découple B de \bar{M} dans (4.30), on trouve

$$\tanh(\beta\mu_B B) = \frac{\bar{M} - \tanh(\bar{M}/\bar{T})}{1 - \bar{M}\tanh(\bar{M}/\bar{T})}, \quad (4.36)$$

d'où l'on tire sans difficultés en champ faible:

$$\bar{M} = \sqrt[3]{3\beta_c\mu_B} B^{1/\delta} \quad (T = T_c), \quad (4.37)$$

avec un exposant critique $\delta = 3$, en théorie de champ moyen. Ce résultat confirme donc la non-linéarité de M à T_c et ce, même en champ faible. Maintenant, si on s'éloigne de T_c , le développement de (4.36) en champ faible donne à son tour

$$\mu_B\beta B \simeq \bar{M}(1 - \bar{T}^{-1}) + \bar{M}^3\left[\frac{1}{3}\bar{T}^{-3} + \bar{T}^{-1}(1 - \bar{T}^{-1})\right] + \mathcal{O}(\bar{M}^5), \quad (4.38)$$

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

$$\bar{M} \simeq \mu_B\beta B, \quad (4.39)$$

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

$$\chi(T) = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \quad (T \gg T_c), \quad (4.40)$$

caractéristique d'un ensemble de N spins sans interaction. Afin de dériver l'expression de la chaleur spécifique près de T_c , nous avons besoin de l'expression de l'énergie libre dans cette gamme en température. En fait, on remarque que si la solution de (4.30) pour $M_0(T)$ est celle qui minimise une énergie libre de Gibbs pour la configuration \bar{M} , on peut écrire

$$\begin{aligned} 0 &= \bar{M}(1 - \bar{T}^{-1}) + \frac{1}{3}\frac{\bar{M}^3}{\bar{T}^3} + \mathcal{O}(\bar{M}^5) \\ &= \beta \frac{\partial \bar{\Gamma}}{\partial \bar{M}}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

L'intégrale de cette expression donne forme à l'énergie libre par spin:

$$\bar{\Gamma}(T, \bar{M}) \simeq \bar{\Gamma}^0 + a(T)\bar{M}^2 + b(T_c)\bar{M}^4 + \dots, \quad (4.42)$$

qui est appelée *développement de Landau*⁵. La constante d'intégration $\bar{\Gamma}^0$ est ici l'énergie libre sans interaction. Les paramètres de développement sont donnés par

$$\begin{aligned} a(T) &= a'(T - T_c) \\ b(T_c) &= \left. \frac{k_B T_c^3}{12T^2} \right|_{T=T_c}, \end{aligned} \quad (4.43)$$

⁵ De façon générale, la *théorie de Landau* (phénoménologique) des transitions de phase du second ordre revient à postuler l'existence d'un tel développement près de T_c .

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

$$\begin{aligned}\bar{M}_0 &= 0 & (T > T_c) \\ \bar{M}_0 &= \sqrt{-\frac{a(T)}{2b(T_c)}} & (T < T_c) \\ &= \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta,\end{aligned}\tag{4.44}$$

qui coïncide avec (4.33) près de T_c^- . Il est commode d'expliquer l'énergie libre par spin pour la configuration d'équilibre \bar{M}_0 , c.-à-d. en substituant (4.44) dans (4.42) pour donner

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma}_{eq} &= \bar{\Gamma}(\beta, \bar{M}_0) \\ &= \bar{\Gamma}^0 & (T > T_c) \\ &= \bar{\Gamma}^0 - \frac{a^2(T)}{4b(T_c)} & (T < T_c).\end{aligned}\tag{4.45}$$

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

$$\begin{aligned}C &= -T \left(\frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_{eq}}{\partial T^2} \right) \\ &= 0 & (T > T_c) \\ &= \frac{Ta'^2}{2b(T_c)} & (T < T_c).\end{aligned}\tag{4.46}$$

Il n'y a alors pas de divergence mais plutôt un saut de chaleur spécifique. Selon l'expression générale (4.17) pour les transitions de seconde espèce, nous avons $\alpha = \alpha' = 0$.

4.4 Approche microscopique à la théorie de champ moyen

Dans le cadre de la théorie de Weiss du ferromagnétisme de la section précédente, nous avons postulé l'existence d'un champ moyen par une approche dite *phénoménologique*. La structure microscopique du paramètre λ dans une telle théorie n'est pas spécifiée. On se propose dans ce qui suit d'en faire une justification microscopique à l'aide de la méthode variationnelle introduite en § 3.4. Il nous faut au départ spécifier la nature microscopique des interactions susceptibles de mener au ferromagnétisme. Nous nous placerons dans le cadre du "magnétisme localisé" où les constituants magnétiques élémentaires, à savoir les électrons avec spins, sont *localisés* sur chacun des sites du réseau cristallin considéré. De cette manière, tous les degrés de liberté orbitaux (structure de bande) des électrons sont considérés comme étant non pertinents et le système est en fait un isolant. Au chapitre suivant, nous discuterons de l'autre limite où le caractère *itinérant* des électrons est prononcé dans l'apparition du ferromagnétisme⁶. On supposera que

⁶ C'est ce qui est appelé ferromagnétisme itinérant.

c'est l'interaction d'échange J_{ij} , issue du recouvrement des orbitales atomiques périphériques, qui est responsable du couplage entre spins localisés. En raison de la portée réduite de ce recouvrement, on supposera qu'elle est non nulle que si i et j sont plus proches voisins. L'hamiltonien microscopique est donc du type Heisenberg⁷:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (4.47)$$

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

Nous imposerons une simplification supplémentaire à notre hamiltonien qui est celle de ne retenir qu'une composante de spin, la composante \mathbf{z} . Dans ce cas, l'hamiltonien est connue sous le nom d'hamiltonien d'Ising:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z - g\mu_B \sum_i B_i S_i^z, \quad (4.48)$$

où nous avons ajouté la présence d'un champ magnétique. Même sous cette forme simplifiée, la fonction de partition canonique de cet hamiltonien est loin d'être triviale. Elle ne peut être effectuée exactement qu'en dimensions un et deux. L'approximation variationnelle propose de chercher une classe d'hamiltoniens plus simples H_E , pour lesquels $Z_E = \text{Tr} e^{-\beta H_E}$ est calculable. On considèrera ici la classe d'hamiltoniens d'essai à un corps

$$H_E = - \sum_{i=1}^N S_i^z x_i, \quad (4.49)$$

où x_i est le paramètre variationnel. L'approche variationnelle consiste à maximiser l'entropie d'essai au premier membre de (3.72). On peut récrire en fait l'inégalité (3.72) de la manière suivante:

$$\begin{aligned} -TS(D_E) + \langle H \rangle_E &\geq -k_B T \ln Z \\ F_{CM} \equiv \langle H - H_E \rangle_E + F_E &\geq F, \end{aligned} \quad (4.50)$$

où $F_E = \langle H_E \rangle_E - TS(D_E)$. Il s'agit dès lors de minimiser le terme d'énergie libre de gauche qui est en fait équivalent à l'énergie libre d'essai en (3.74). La similitude entre notre hamiltonien et celui de Weiss en (4.27) nous suggère d'appeler notre énergie libre d'essai, l'énergie libre champ moyen F_{CM} . Ainsi, le meilleur champ moyen consiste à poser

$$F_{CM}(\beta, x_i^*) = \text{Min}[\langle H - H_E \rangle_E + F_E]_{x_i^*}, \quad (4.51)$$

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

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i B'_i S_i^z, \quad (4.52)$$

⁷ Historiquement cet hamiltonien nous vient de la physique moléculaire. Pour la molécule d'hydrogène par exemple, il y a abaissement d'énergie par effet d'échange si les deux spins sont antiparallèles et dans un état singulet. Dans un tel cas, $J_{1,2} < 0$, ce qui mène à l'état singulet de la molécule.

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

$$F_E = -k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i), \quad (4.53)$$

alors que la différence d'énergie interne s'écrit

$$\begin{aligned} \langle H - H_E \rangle_E &= - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} \langle S_i^z S_j^z \rangle_E - \sum_i (B'_i - x_i) \langle S_i^z \rangle_E \\ &= - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} \langle S_i^z \rangle_E \langle S_j^z \rangle_E - \sum_i (B'_i - x_i) \langle S_i^z \rangle_E, \end{aligned} \quad (4.54)$$

où le découplage de la seconde ligne résulte de la forme "à un corps" de Z_E . Il est aisé de montrer que

$$\langle S_i^z \rangle_E = \tanh \beta x_i, \quad (4.55)$$

alors, à l'aide de (4.53-4.55), nous avons

$$\begin{aligned} F_{CM}(\beta, B', \{x_i\}) &= - \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} (\tanh \beta x_i) (\tanh \beta x_j) - \sum_i (B'_i - x_i) \tanh \beta x_i \\ &\quad - k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta x_i). \end{aligned} \quad (4.56)$$

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

$$x_i^* = B'_i + 2 \sum_j J'_{ij} \tanh \beta x_j^* \quad (4.57)$$

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

$$\Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}_i\}) = F_{CM} + \sum_i B'_i \bar{M}_i, \quad (4.58)$$

où nous avons pour $x_i = x_i^*$:

$$\begin{aligned} \bar{M}_i &= - \frac{\partial F_{CM}}{\partial B'_i} \\ &= \tanh \beta x_i^*. \end{aligned} \quad (4.59)$$

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

$$x_i^* = \beta^{-1} \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \bar{M}_i}{1 - \bar{M}_i} \right). \quad (4.60)$$

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

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}_i\}) &= \Gamma^0 - \sum_{\langle i,j \rangle} \bar{M}_i J'_{ij} \bar{M}_j \\ &\quad + \beta^{-1} \sum_i \left(\frac{1 + \bar{M}_i}{2} \ln(1 + \bar{M}_i) + \frac{1 - \bar{M}_i}{2} \ln(1 - \bar{M}_i) \right) \end{aligned} \quad (4.61)$$

où $\Gamma^0 = -Nk_B T \ln 2$ est l'énergie libre en absence d'interaction. On remarque que la partie interactive de l'énergie libre contient un terme d'énergie interne où l'échange apparaît explicitement et un autre de type entropique.

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

$$-\sum_{\langle i,j \rangle} \bar{M}_i J'_{ij} \bar{M}_j \rightarrow \bar{M}^2 \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} = N \bar{M}^2 z J', \quad (4.62)$$

où nous avons supposé que l'échange était uniforme avec z comme nombre de coordination ou de plus proches voisins pour chaque site du réseau. Maintenant, près du point critique, on est en droit de poser que $\bar{M}_i \ll 1$. Ainsi, le développement de Taylor des logarithmes du terme entropique nous permet d'écrire pour l'énergie libre de Gibbs par site:

$$\bar{\Gamma}_{CM}(T, \bar{M}) \equiv N^{-1} \Gamma_{CM}(T, \bar{M}) = \bar{\Gamma}^0(T) + a(T) \bar{M}^2 + b(T_c) \bar{M}^4 + \dots, \quad (4.63)$$

qui coïncide avec le développement de Landau donné en (4.42) (voir figure 4.8). Les paramètres de développement sont donnés par

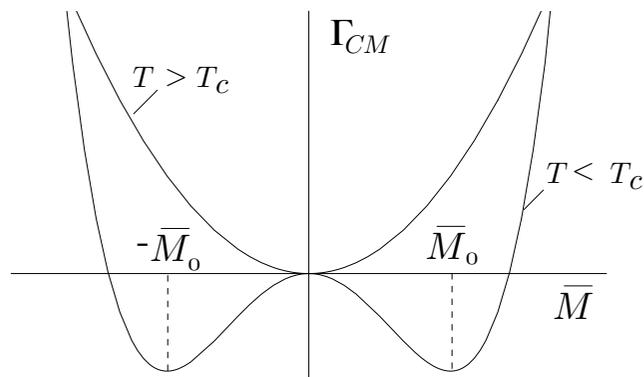


Figure 4.8. Développement de Landau pour l'énergie libre de Gibbs de part et d'autre de la température critique T_c .

$$\begin{aligned} a(T) &= a'(T - T_c) \\ b(T_c) &= \left. \frac{k_B T}{12} \right|_{T=T_c}, \end{aligned} \quad (4.64)$$

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

$$\boxed{T_c = k_B^{-1} 2z J'} \quad (4.65)$$

À partir de l'expression (4.31) de la théorie de Weiss, on déduit

$$\lambda = \frac{2z J'}{N \mu_B^2}, \quad (4.66)$$

pour la constante de couplage champ moyen phénoménologique. La condition d'équilibre $(\partial\bar{\Gamma}_{CM}/\partial\bar{M})(\mu_B)^{-1} = B$, en absence de champ externe, nous permet de reproduire une fois de plus (4.44) pour $\bar{M}_0(T)$. En champ non nul, mais au point critique, on réobtient ainsi l'isotherme critique (4.37)

$$\bar{M} = \sqrt[3]{3\beta_c\mu_B} B^{1/\delta} \quad (4.67)$$

avec $\delta = 3$ comme exposant critique.

Également, la substitution de $\bar{M}_0(T)$ dans (4.63) donne l'expression (4.45) pour l'énergie libre d'équilibre. La chaleur spécifique $C = -T(\partial^2\bar{\Gamma}_{CM}(\bar{M}_0)/\partial T^2)$ présentera donc un saut comme le montre (4.46). En dernier lieu, pour la susceptibilité:

$$\begin{aligned} \chi(T) &= N\mu_B \left(\frac{\partial\bar{M}}{\partial B} \right) \\ &= N\mu_B^2 \left(\frac{\partial^2\bar{\Gamma}_{CM}}{\partial\bar{M}^2} \right)^{-1} \\ &= N\mu_B^2 (2a(T) + 12b(T_c)\bar{M}_0^2(T) + \dots)^{-1}, \end{aligned} \quad (4.68)$$

d'où l'on vérifie sans difficultés l'obtention des expressions (4.34) et (4.35) au-dessus et en-dessous de T_c , respectivement.

La figure 4.9 résume de manière qualitative la différence entre les résultats de la théorie de champ moyen et ceux mesurés par l'expérience pour la transition ferromagnétique.

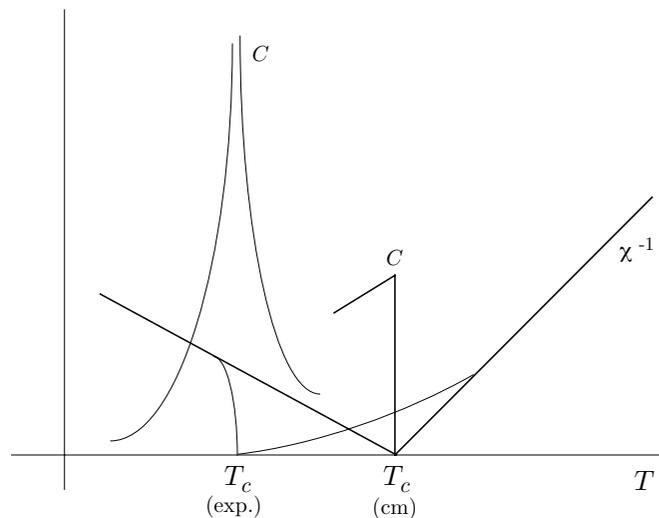


Figure 4.9. Chaleur spécifique (C) et inverse de la susceptibilité magnétique (χ^{-1}) résultant de la théorie de champ moyen (trait gras) et de l'observation.

4.4.1 Corrélations spatiales

Comme nous l'avons indiqué à la section précédente au niveau de l'approximation (4.62), le solution uniforme néglige par définition les corrélations et les variations spatiales du paramètre d'ordre. Si nous relaxons cette contrainte, l'utilisation de (4.61), nous permet alors d'avoir accès

à la longueur de corrélation ξ ainsi qu'à la fonction de corrélation $G_{ij} \equiv G(r_j - r_i)$ du paramètre d'ordre. Par définition de la fonction de corrélation, nous avons

$$\begin{aligned} (G^{-1})_{ij} &= \left(\frac{\partial B_i}{\partial M_j} \right) \\ &= (\mu_B^2)^{-1} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial M_i \partial M_j} \right). \end{aligned} \quad (4.69)$$

L'utilisation de (4.61) donne immédiatement

$$(G^{-1})_{ij} = (\mu_B^2)^{-1} (-2J'_{ij} + \beta^{-1} \delta_{ij} [1 + \bar{M}_i^2 + \dots]). \quad (4.70)$$

L'inversion de cette matrice n'étant pas immédiate, il est commode de travailler dans l'espace de Fourier en introduisant la transformée suivante

$$\begin{aligned} G^{-1}(\mathbf{q}) &= \sum_j G_{ij}^{-1} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\ &= (\mu_B^2)^{-1} (-2J'(\mathbf{q}) + \beta^{-1} [1 + \bar{M}_0^2(T)]), \end{aligned} \quad (4.71)$$

où la seule dépendance en vecteur d'onde apparaît dans la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange qui, pour un réseau cubique est donnée par

$$\begin{aligned} J'(\mathbf{q}) &= \sum_j J'_{ij} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\ &= 2J'(\cos q_x d_0 + \cos q_y d_0 + \cos q_z d_0), \end{aligned} \quad (4.72)$$

où d_0 est la constante de réseau. Au voisinage d'une transition ferromagnétique, les corrélations les plus importantes sont celles qui font intervenir des îlots de spins de taille plus grande que la maille élémentaire ($\sim d_0^3$). Dans l'espace de Fourier, cela correspond à des longueurs d'onde plus grandes que d_0 . Il est donc justifié d'étudier $G(\mathbf{q})$ à petits vecteurs d'onde, c.-à-d. pour $q d_0 \ll 1$. Dans cette limite et pour $T > T_c$, nous pouvons écrire

$$G(q) = \epsilon^{-1} \frac{\mu_B^2 \beta_c}{1 + \xi^2(T) q^2}, \quad (4.73)$$

où $\epsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$ et

$$\xi = \xi_0^+ \epsilon^{-\nu}, \quad (4.74)$$

est la longueur de corrélation avec l'exposant critique $\nu = \frac{1}{2}$. Ici $\xi_0^+ = d_0 \sqrt{2J'\beta_c}$ est appelée longueur de cohérence. Elle représente la plus petite longueur (microscopique) pour les corrélations de spins; elle est en générale de l'ordre de la portée des interactions. À l'aide de (4.65), on vérifie en effet que $\xi_0^+ \sim d_0$. $G(q)$ a donc la forme d'une Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est égale ξ^{-1} . C'est par le biais de l'intensité de diffusion neutronique près de T_c qu'il est possible de mesurer directement $G(q)$ et ainsi avoir accès à ξ . Nous avons vu également en 4.2.1 que par transformée de Fourier, la relation de Fisher (4.24) nous permettait d'introduire l'exposant η . Il s'agit donc de vérifier ici que la fonction de corrélation spatiale $G(r \equiv |r_i - r_j|)$ est bien de la forme (4.24). Par transformée de Fourier, nous avons en trois dimensions

$$\begin{aligned} G(r) &= \epsilon^{-1} \mu_B^2 \beta_c (2\pi)^{-3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{1 + \xi^2 q^2} \\ &= \epsilon^{-1} \mu_B^2 \beta_c \frac{1}{4\pi^2 r} \Im \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iqr} dq}{1 + \xi^2 q^2}. \end{aligned}$$

Cette dernière intégrale s'effectue aisément en la prolongeant dans le plan complexe avec un parcours en demi-cercle dans le plan supérieur entourant le pôle en $q = i\xi^{-1}$. Par le théorème des résidus, on obtient

$$G(r) = \mu_B^2 \beta_c (\xi_0^+)^{-2} (4\pi)^{-1} \frac{e^{-r/\xi}}{r}. \quad (4.75)$$

À partir de la forme générique (4.24), on en déduit qu'à dimension 3, la théorie de champ moyen donne $\eta = 0$ comme exposant critique pour la décroissance algébrique de la fonction de corrélation à T_c ($G(r) \sim 1/r$) ou à $T > T_c$ pour $r < \xi$.

Maintenant pour la région basse température à $T < T_c$, la substitution de l'aimantation d'équilibre (4.44) dans (4.71) nous conduit immédiatement à

$$G(q) = |\epsilon|^{-1} \frac{2\mu_B^2 \beta_c}{1 + \xi^2(T)q^2}, \quad (4.76)$$

avec cette fois

$$\xi = \xi_0^- \epsilon^{-\nu'}, \quad (4.77)$$

pour la longueur de corrélation. L'exposant $\nu' = \nu = \frac{1}{2}$, restant le même de part et d'autre de T_c . La longueur de cohérence $\xi_0^- = d_0 \sqrt{J' \beta_c}$ diffère de ξ_0^+ par le facteur numérique $\sqrt{2}$.

Près de T_c et en présence de corrélations spatiales, la fonctionnelle de Gibbs (4.61) devient, une fois complété le carré du terme d'énergie interne:

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}(\beta, \{\bar{M}(\mathbf{r})\}) = \Gamma^0 - \sum_{i, \hat{\mathbf{r}}} \frac{1}{2} J' (\bar{M}(\mathbf{r}_i) - \bar{M}(\mathbf{r}_i + d_0 \hat{\mathbf{r}}))^2 \\ + a(T) \bar{M}^2(\mathbf{r}_i) + b(T_c) \bar{M}^4(\mathbf{r}_i) + \dots, \end{aligned} \quad (4.78)$$

où $\bar{M}(\mathbf{r}_i) \equiv \bar{M}_i$ et $\hat{\mathbf{r}}$ étant le vecteur unité pour chaque voisin pour les trois directions de l'espace. Dans la limite continuum où seules les variations lentes du paramètre d'ordre sont pertinentes, nous pouvons effectuer la limite $d_0 \rightarrow 0$ dans l'expression précédente. En passant des sommes à l'intégrale, nous avons

$$\Gamma_{CM}[\bar{M}] = \Gamma^0 + \int \frac{d\mathbf{r}}{v_0} \left(c (\nabla_{\mathbf{r}} \bar{M}(\mathbf{r}))^2 + a(T) \bar{M}^2(\mathbf{r}) + b(T_c) \bar{M}^4(\mathbf{r}) \right), \quad (4.79)$$

qui est appelée *fonctionnelle de Landau-Ginzburg*. Elle diffère donc du développement de Landau en (4.42) par l'introduction d'un terme de "rigidité" du paramètre d'ordre $\sim c |\nabla M|^2$ qui en limite la variation spatiale. Les coefficients $a(T)$ et $b(T_c)$ sont donnés en (4.64), alors que le coefficient de rigidité est donné par

$$c = d_0^2 J'. \quad (4.80)$$

En utilisant la transformée de Fourier du paramètre d'ordre:

$$\bar{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \bar{M}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.81)$$

il est intéressant de récrire la fonctionnelle dans l'espace des vecteurs d'onde:

$$\begin{aligned} \Gamma_{CM}[\bar{M}] = \Gamma^0 + \sum_{\mathbf{q}} [a(T) + cq^2] \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \\ + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3), \end{aligned} \quad (4.82)$$

d'où l'on retrouve le 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

$$\begin{aligned}\mathcal{D}\bar{M} &= \prod_{\mathbf{q}}^* (2\pi)^{-1} d\bar{M}(\mathbf{q}) d\bar{M}(-\mathbf{q}) \\ &= \prod_{\mathbf{q}}^* (2\pi)^{-1} d\Re\bar{M}(\mathbf{q}) d\Im\bar{M}(\mathbf{q}),\end{aligned}\quad (4.87)$$

et où ⁸

$$\bar{G}^{-1}(q) = (a(T) + cq^2), \quad (4.88)$$

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

$$\begin{aligned}Z &= Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} e^{-\beta \sum_{\mathbf{q}}^* \bar{G}^{-1}(q) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})} \\ &= Z_0 \prod_{\mathbf{q}}^* \int \int (2\pi)^{-1} d\Re\bar{M}(\mathbf{q}) d\Im\bar{M}(\mathbf{q}) e^{-\beta \bar{G}^{-1}(q) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q})} \\ &= Z_0 \prod_{\mathbf{q}}^* Z_{\mathbf{q}},\end{aligned}\quad (4.89)$$

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:

$$\begin{aligned}F &= -k_B T \sum_{\mathbf{q}}^* \ln Z_{\mathbf{q}} \\ &= k_B T \frac{1}{2} \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d q \ln(2\beta[a(T) + cq^2]).\end{aligned}\quad (4.90)$$

La chaleur spécifique en d dimensions est donnée par

$$\begin{aligned}C &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \\ &= k_B T^2 \frac{V \Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^{q_0} q^{d-1} dq \frac{(\partial a(T)/\partial T)^2}{[a(T) + cq^2]^2} + (\text{t.m.s.}),\end{aligned}\quad (4.91)$$

⁸ Les symboles avec astérisque $\sum_{\mathbf{q}}^*$ et $\prod_{\mathbf{q}}^*$ 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

$$\bar{G}(\mathbf{q}) = \langle \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (4.95)$$

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:

$$\begin{aligned} & \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \\ & \approx Nb(T_c) \bar{M}_0^4(T) + 6b(T_c) \bar{M}_0^2(T) \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \\ & \quad + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\} \neq 0} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3). \end{aligned} \quad (4.96)$$

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

$$C_0^- = V c_d k_B (\xi_0^-)^{-d},$$

$$c_d = \frac{\Omega_d}{(2\pi)^d} \int_{0^+}^{\infty} \frac{x^{d-1} dx}{(1+x^2)^2}, \quad (4.99)$$

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. Dépendant 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).

où b_1, b_2, \dots sont des longueurs microscopiques (constante de réseau, portée de l'interaction, etc.). On s'intéressera à des valeurs de $\zeta = q\xi$ fixées et pour $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \rightarrow 0$. Un développement de Taylor pour les λ_i nous permet d'écrire:

$$\lim_{\lambda_{i=1,2,\dots} \rightarrow 0} f(\zeta, \lambda_1, \lambda_2, \dots) = \tilde{g}(\zeta) \lambda_1^{x_1} \lambda_2^{x_2} \dots, \quad (4.106)$$

avec $x_i \geq 0$. Si l'on pose $\tilde{g}(\zeta) = g(\zeta) b_1^{-x_1} b_2^{-x_2} \dots$, on peut alors écrire

$$G(q) = \xi^{-y} g(q\xi), \quad (4.107)$$

où $y = x_1 + x_2 + \dots$. Ainsi le fait d'exprimer $G(q)$ à l'aide d'une *fonction d'échelle* $g(\zeta)$ de la variable sans dimension $\zeta = q\xi$, fait ressortir une puissance de ξ comme la seule caractéristique critique de $G(q)$. Maintenant comme $G(q=0) = k_B T \chi(T)$, alors l'expression (4.11) nous permet d'établir:

$$\begin{aligned} G(0) &\propto |\epsilon|^{-\nu y} \\ &\propto |\epsilon|^{-\nu y}, \end{aligned} \quad (4.108)$$

avec

$$\nu y = \gamma. \quad (4.109)$$

À $T = T_c$, la transformée de Fourier de (4.22) est donnée par

$$\begin{aligned} G(q) &\propto q^{\eta-2} \\ &\propto \xi^y (q\xi)^{\eta-2} \\ &\propto \xi^{y+\eta-2} q^{\eta-2}, \end{aligned} \quad (4.110)$$

et comme $\xi \rightarrow \infty$ au point critique, la dépendance sur ξ devra être éliminée en imposant $y + \eta - 2 = 0$. En définitive, sachant que $\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}$, nous avons à partir de (4.109):

$$\boxed{(2 - \eta)\nu = \gamma}. \quad (4.111)$$

Cette équation qui relie les trois exposants statiques η , ν et γ entre eux est appelée *première loi d'échelle*.

On voit de ce qui précède que l'hypothèse d'échelle est directement liée à une analyse dimensionnelle où toutes les quantités sont dimensionnées à l'aide de ξ . Ainsi dans la transformée de Fourier de la fonction de corrélation

$$\begin{aligned} G(q) &= \int d^d r \langle (M(\mathbf{r}) - \langle M \rangle)(M(0) - \langle M \rangle) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \xi^{d+2d_M} \int d^d(\xi^{-1}r) \langle \xi^{-d_M} (M(\mathbf{r}) - \langle M \rangle) \xi^{-d_M} (M(0) - \langle M \rangle) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \xi^{d+2d_M} g(q\xi), \end{aligned} \quad (4.112)$$

nous faisons apparaître la dimension d'échelle d_M du paramètre d'ordre $\langle M \rangle$. D'après (4.107), nous avons $y = d + 2d_M$, et comme $\langle M \rangle \sim |\epsilon|^\beta$, nous tirons finalement

$$\boxed{\beta = \frac{\nu}{2}(\eta + d - 2)}, \quad (4.113)$$

comme deuxième loi d'échelle.

Si nous regardons maintenant l'énergie libre par unité de volume $\bar{F} = F/V$ où $F = -k_B T \ln Z$, la dimension pertinente de \bar{F} est donc celle de l'inverse d'un volume, à savoir $\bar{F} \propto \xi^{-d}$.¹² Ainsi la chaleur spécifique par unité de volume pourra s'écrire

$$C = -T \frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial T^2} \propto |\epsilon|^{\nu d - 2}, \quad (4.114)$$

$$\propto |\epsilon|^{-\alpha},$$

d'où l'on a

$$\boxed{\alpha = 2 - \nu d}, \quad (4.115)$$

correspondant à la troisième loi d'échelle¹³

Le paramètre d'ordre pouvant s'obtenir comme une dérivée de l'énergie libre par rapport au champ source extérieur B nous donne la relation

$$M = - \frac{\partial \bar{F}}{\partial B}$$

$$\propto \xi^{-d - d_B} \quad (4.116)$$

$$\propto \xi^{d_M}.$$

Alors la dimension du champ externe devient $d_B = -(d + d_M)$, ce qui conduit à $d_B = \frac{1}{2}(\eta - 2 - d)$; or, comme l'isotherme à T_c est décrit par $\langle M \rangle \sim B^{1/\delta}$, on obtient sans difficulté la quatrième loi d'échelle

$$\boxed{\delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta}}. \quad (4.117)$$

Bien que l'hypothèse d'échelle ne puisse fournir les valeurs des exposants, l'utilisation des exposants mesurés montre une concordance remarquable de ses conséquences avec les observations. À titre d'illustration de la vérification de l'hypothèse d'échelle, on peut se référer aux exposants mesurés pour la transition ferromagnétique du fer au tableau 4.2. Selon la première loi d'échelle en (4.111), $\gamma = (2 - \eta)\nu \simeq (1.93).69 = 1.33$, ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée pour γ . De manière générale, on observe un accord à l'intérieur de 10%, ce qui souligne la justesse de cette hypothèse dans la compréhension des phénomènes critiques. Suite à ce succès, ce domaine de recherche de la physique statistique a connu une percée fulgurante avec le développement de la théorie du groupe de renormalisation, laquelle apportait une justification rigoureuse de l'ansatz et de l'origine de l'universalité au point critique tout en permettant un calcul direct et contrôlé des exposants critiques.

¹² Ici la dimension de $k_B T$ n'intervient pas puisque c'est une quantité régulière à T_c qui n'est pas de la forme $(T - T_c)^x$ et donc pas dimensionnable à l'aide de ξ .

¹³ Cette troisième loi porte le nom *d'hyperscaling*.

Problèmes

4.1 Transition ferroélectrique en théorie de champ moyen

On se propose dans ce problème d'étudier quelques propriétés critiques d'une transition de phase du second ordre para-ferroélectrique. On dispose au point de départ d'un hamiltonien phénoménologique de la forme:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot [\vec{\mathcal{E}} + \mathbf{E}].$$

où le vecteur dipôle électrique classique $\mathbf{p} = p\hat{\mu}$ orienté selon le vecteur unitaire $\hat{\mu}$, est couplé à un champ moléculaire (champ moyen) $\vec{\mathcal{E}} = \lambda\mathbf{P}$, proportionnel à la polarisation moyenne par site *via* la constante phénoménologique λ , ainsi qu'à un champ électrique $\mathbf{E} = E\hat{z}$ orienté selon l'axe \hat{z} .

a) Montrer que la fonction de partition se factorise et prend la forme:

$$\begin{aligned} Z(T, \tilde{E}) &= (Z_i)^N \\ &= [4\pi(\beta p \tilde{E})^{-1} \sinh(\beta p \tilde{E})]^N \end{aligned}$$

où $\tilde{E} = \mathcal{E} + E$.

b) Montrer que la valeur moyenne du dipôle électrique (normalisée) $\bar{P} \equiv \langle p_z \rangle / p$, à température T et en champ électrique nul, est donnée par:

$$\bar{P} = \coth(\beta p^2 \lambda \bar{P}) - (\beta \lambda p^2 \bar{P})^{-1}.$$

En déduire l'expression de la température critique:

$$T_c = \frac{\lambda p^2}{3k_B}$$

marquant l'apparition d'un paramètre d'ordre de polarisation non nul.

c) Montrer que près de T_c^- , la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre en champ nul est de la forme

$$\bar{P}(T) = \sqrt{\frac{5}{3}} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta$$

où $\beta = 1/2$ est l'exposant critique.

d) Toujours en champ nul et près de T_c , dériver une expression de l'énergie libre (par site) 'à la Landau' qui est de la forme:

$$\bar{\Gamma}_{CM}[\bar{P}] = a(T)\bar{P}^2 + b\bar{P}^4,$$

où $a(T) = a'(T - T_c)$ et a' et b sont des constantes positives que l'on déterminera.

d) En déduire l'expression de la susceptibilité électrique (par site) en champ nul à $T > T_c$:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c},$$

où C est une constante que l'on déterminera de manière cohérente avec a' et b du développement de Landau ainsi que la limite haute température connue de $\chi(T)$.

4.2 Transition ferromagnétique du modèle d'Ising avec "dilution thermique des spins" (approche phénoménologique).

On se propose dans ce problème d'étudier quelques propriétés critiques d'une transition de phase du second ordre para-ferromagnétique. On dispose au point de départ d'un hamiltonien phénoménologique de la forme:

$$\mathcal{H}_W = -g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z (B + \lambda M)$$

où l'opérateur de spin $S_i^z = \frac{1}{2}(N_{i,\uparrow} - N_{i,\downarrow})$ s'écrit maintenant en termes de l'opérateur nombre de particules $N_{i,\sigma}$ sur le site i et de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$. En accord avec le principe de Pauli, les valeurs propres de cet opérateur sont $N_{i,\sigma} = 0$ ou 1 . Le champ moléculaire d'aimantation de Weiss est λM où λ est une constante phénoménologique. On prendra la valeur $g = 2$ pour le facteur de Landé.

a) Montrer que la fonction de partition se factorise et prend la forme:

$$\begin{aligned} Z_W &= (Z_i)^N \\ &= 2^N [\cosh \beta \mu_B (B + \lambda M) + 1]^N \end{aligned}$$

b) Montrer que la valeur moyenne de l'aimantation d'équilibre en champ magnétique nul obéit à l'équation d'autocohérence

$$M = M_0 \frac{\sinh(\beta \mu_B \lambda M)}{\cosh(\beta \mu_B \lambda M) + 1}.$$

où $M_0 = N\mu_B$ est l'aimantation de saturation. En déduire l'expression de la température critique:

$$T_c = \frac{N\mu_B^2 \lambda}{2k_B}$$

qui est deux fois plus faible que l'expression dérivée en cours lorsque $S_i^z = \pm 1/2$. Donner une interprétation physique de cette différence.

c) Montrer que près de T_c^- , la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre réduit ($\bar{M} \equiv M/M_0$) en champ nul est de la forme

$$\bar{M}(T) \simeq \sqrt{3} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta$$

où $\beta = 1/2$ est l'exposant critique.

d) Montrer que l'expression de la susceptibilité magnétique en champ nul à $T > T_c$ est donnée par

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c},$$

où $C = N\mu_B^2/2k_B$ est la constante de Curie qui est deux fois plus faible que celle prédite dans le cadre du cours. Interprétation physique.

e) Montrer que l'énergie libre par site près de T_c est donnée par un développement de Landau de la forme

$$\bar{\Gamma} = \bar{\Gamma}_0 + a(T)\bar{M}^2 + b(T_c)\bar{M}^4$$

où $a(T) = k_B(T - T_c)$ et $b(T_c) = k_B T_c/6$. En déduire que le saut de chaleur spécifique à la transition est doublé par rapport au cas traité en cours. Interprétation physique.

4.3 Transition ferromagnétique du modèle d'Ising avec "dilution thermique des spins" (approche microscopique).

On se propose dans ce problème de faire une dérivation microscopique de la fonctionnelle Landau-Ginzburg pour un modèle d'Ising modifié ayant comme hamiltonien:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z,$$

où

$$S_i^z = \frac{1}{2}(N_{i\uparrow} - N_{i\downarrow}).$$

Ici, $N_{i\sigma}$ est l'opérateur nombre de particules de spin σ sur le site i . En raison du principe de Pauli, les valeurs propres de $N_{i\sigma}$ sont 0 ou 1.

a) À l'aide la méthode variationnelle, exprimer l'énergie libre du système près de T_c sous la forme d'une fonctionnelle Landau-Ginzburg du paramètre d'ordre d'aimantation $\bar{M}(\mathbf{r})$:

$$\Gamma_{CM}[\bar{M}] = \Gamma^0 + \int \frac{d\mathbf{r}}{v_0} \left(c(\nabla_{\mathbf{r}}\bar{M}(\mathbf{r}))^2 + a(T)\bar{M}^2(\mathbf{r}) + b(T_c)\bar{M}^4(\mathbf{r}) \right).$$

Calculer les expressions pour Γ^0 , $a(T)$, T_c , c et $b(T_c)$ (On prendra ici un réseau cubique). Interpréter physiquement, s'il y a lieu, les différences avec les expressions obtenues dans le cadre du cours pour le modèle d'Ising standard.

b) Évaluer le saut de chaleur spécifique ΔC pour le présent modèle. En déduire à l'aide des autres constantes de la théorie la largeur critique de Ginzburg Δt_G . Dans quelle mesure, la théorie de champ moyen est-elle plus fiable ici que pour le modèle d'Ising standard ? Justifier par des arguments physiques votre réponse.

c) Compte tenu des résultats obtenus précédemment pour un modèle de spin en interaction, est-il possible de prédire qualitativement comment évoluerait la validité de la théorie de champ moyen pour la transition gaz-liquide en fonction de la densité ?

4.4 Transition de phase en théorie " ϕ^6 "

Considérons un système macroscopique dont l'énergie libre, proche de la température critique T_c , est de la forme

$$\mathcal{F}[\phi] = \frac{1}{2}\mu\phi^2 + \frac{1}{6}\lambda\phi^6,$$

où ϕ est la configuration du paramètre d'ordre, $\mu = \mu_0(T - T_c)$ $\lambda > 0$, avec $\mu_0 > 0$. Faire l'analyse du comportement critique champ moyen d'un tel système en évaluant les exposants critiques β, α, α' , et γ, γ' pour respectivement le paramètre d'ordre d'équilibre, la chaleur spécifique et la susceptibilité.

4.5 Fluctuations thermodynamiques et théorie de Landau

Nous avons vu dans le cours que le développement de Landau pour l'énergie libre par site d'un système de N spins $\frac{1}{2}$ en interaction près d'une transition ferromagnétique prenait la forme:

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(T, \bar{M}) &= N^{-1}\Gamma(T, \bar{M}) \\ &\simeq \bar{\Gamma}^0 + a(T)\bar{M}^2 + b(T_c)\bar{M}^4 + \dots, \end{aligned}$$

où $\bar{\Gamma}^0$ est l'énergie libre par spin en absence d'interaction, $\bar{M} = M/(N\mu_B)$ est le paramètre d'ordre réduit d'aimantation pour un site, avec M comme paramètre d'ordre total, alors que $a(T) = \frac{1}{2}k_B(T - T_c)$ et $b(T_c) > 0$. En considérant maintenant M comme une variable statistique, montrer que la distribution de probabilité $\mathcal{P}(M)$, en approximation gaussienne, pour les fluctuations macroscopiques de M autour de la valeur d'équilibre M_0 peut s'écrire:

$$\mathcal{P}(M) = \mathcal{P}(M_0) \exp\left(-\frac{(M - M_0)^2}{2k_B T \chi(T)}\right),$$

avec

$$\begin{aligned} \chi(T) &= C(T - T_c)^{-1} \quad (T > T_c) \\ &= \frac{1}{2}C(T_c - T)^{-1} \quad (T < T_c), \end{aligned}$$

comme susceptibilité totale du système à $(T > T_c)$ et $(T < T_c)$ respectivement et où $C = N\mu_B^2/k_B$.

4.6 Théorie de perturbation et régime paramagnétique pour le modèle d'Ising

Soit un système de N spins $\frac{1}{2}$ localisés sur les sites d'un réseau:

a) Montrer que lorsqu'il n'y a aucune interaction entre les spins, à savoir que l'hamiltonien $H = 0$, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}\langle S_k^z S_l^z \rangle &= \langle (S_k^z)^2 \rangle \delta_{kl} \\ &= \frac{1}{4}\end{aligned}$$

pour la valeur moyenne statistique d'un produit deux spins sur les sites k et l .

b) Supposons maintenant que les spins interagissent à travers un hamiltonien d'échange de type Ising qui est de la forme:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z,$$

avec $J_{ij} = J > 0$, seulement pour des sites i et j plus proches voisins du réseau et zéro partout ailleurs. Montrer à l'aide d'un développement perturbatif, que dans la limite des hautes températures, la susceptibilité magnétique totale s'écrit

$$\chi(T) \simeq \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} \beta z J + \mathcal{O}(J^2) \right],$$

au premier ordre en J , où z est le nombre de plus proches voisins pour chacun des sites du réseau.

c) Dans le cadre de ce modèle, quelle serait la valeur de la constante phénoménologique λ de la théorie de Weiss du ferromagnétisme ?

4.7 Fluctuations et portée de l'interaction

On se propose dans ce problème d'analyser l'influence de la portée des interactions sur les exposants critiques d'une transition du second ordre para-ferromagnétique. Dans le cadre du modèle d'Ising (cf. éq. 4.48) par exemple, on pourrait montrer sans difficulté que lorsque l'intégrale d'échange entre deux sites i et j est de la forme $J_{ij} \sim 1/r_{ij}^{d+\sigma}$ où d est la dimension du système et $\sigma \leq 2$, un paramètre contrôlant la portée de l'interaction, la fonctionnelle d'énergie libre Landau-Ginzburg dans l'espace de Fourier est de la forme

$$\begin{aligned}\Gamma_{CM}[\bar{M}] &= \Gamma^0 + \sum_{\mathbf{q}} [a(T) + cq^\sigma] \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \\ &+ \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3),\end{aligned}$$

avec $a(T) = a'(T - T_c)$, $a' > 0$, $c > 0$, et $b(T_c) > 0$.

a) Par analyse dimensionnelle, montrer que la longueur de corrélation, la susceptibilité et le paramètre d'ordre sont respectivement de la forme

$$\begin{aligned}\xi(T) &\sim (T - T_c)^{-\nu}, \\ \chi(T) &\sim (T - T_c)^{-\gamma}, \\ \bar{M}_0 &\sim (T_c - T)^\beta\end{aligned}$$

avec $\nu = 1/\sigma$, $\gamma = 1$ et $\beta = 1/2$. En déduire que la relation de Fisher pour la fonction de corrélation s'écrit:

$$G_{\bar{M}}(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-\sigma}}.$$

b) On cherche à évaluer dans cette deuxième partie de problème, la dimension critique supérieure d_c au-dessus de laquelle, les fluctuations relatives du paramètre d'ordre à l'échelle de ξ , à savoir

$$R \equiv \frac{\int_{\Omega(\xi)} d^d r [\langle \bar{M}(\mathbf{r}) \bar{M}(0) \rangle - \langle \bar{M}(\mathbf{r}) \rangle \langle \bar{M}(0) \rangle]}{\int_{\Omega(\xi)} d^d r \bar{M}_0^2} \ll 1$$

sont négligeables et les exposants de champ moyen peuvent être considérés comme exacts. Ici, $\Omega(\xi) \sim \xi^d$. Par une analyse d'échelle de R , montrer que

$$R \sim |T - T_c|^{-2+d/\sigma},$$

et en déduire que la dimension critique supérieure est donnée par $d_c = 2\sigma$.

4.8 Découplage 'Hartree-Fock' et absence d'ordre à longue distance à $T \neq 0$ à une dimension

Dans ce problème, nous cherchons à aller au-delà de l'approximation gaussienne afin d'évaluer l'influence des fluctuations sur la température critique pour des systèmes unidimensionnels avec interactions à courte portée. Nous considérons comme point de départ la fonction de partition effective (4.86) pour la transition para-ferromagnétique construite à partir du modèle d'Ising

$$Z = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp \left(-\beta \left[\sum_{\mathbf{q}}^* \bar{G}^{-1}(\mathbf{q}) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) + \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \right] \right).$$

La mesure d'intégration est donnée par

$$\begin{aligned} \mathcal{D}\bar{M} &= \prod_{\mathbf{q}}^* (2\pi)^{-1} d\bar{M}(\mathbf{q}) d\bar{M}(-\mathbf{q}) \\ &= \prod_{\mathbf{q}}^* (2\pi)^{-1} d\Re \bar{M}(\mathbf{q}) d\Im \bar{M}(\mathbf{q}), \end{aligned}$$

et

$$\bar{G}^{-1}(\mathbf{q}) = (a(T) + c\mathbf{q}^2),$$

est la fonction de corrélation réduite. Comme le terme quartique rend difficile une intégration exacte pour Z , nous proposerons un schéma d'approximation. Dans cette optique, on constate que le terme quartique peut être formellement vu comme une interaction entre les composantes de Fourier du paramètre d'ordre, lesquelles sont en fait les modes des fluctuations d'aimantation. Le terme quartique est appelé interaction mode-mode d'amplitude $b(T_c)$. Nous allons utiliser une approche 'champ moyen' pour l'interaction mode-mode appelée approche Hartree-Fock.

a) Cette approximation consiste à considérer que les composantes de Fourier du terme mode-mode interagissent seulement à travers le champ moyen produit par les autres modes. En effectuant les contractions possibles (moyennes statistiques $\langle \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \rangle$) de deux modes parmi quatre, montrer qu'un tel découplage conduit à

$$\frac{b(T_c)}{N} \sum_{\{\mathbf{q}\}} \bar{M}(\mathbf{q}_1) \bar{M}(\mathbf{q}_2) \bar{M}(\mathbf{q}_3) \bar{M}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \approx 6 \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left(\sum_{\mathbf{q}'} \langle \bar{M}(\mathbf{q}') \bar{M}(-\mathbf{q}') \rangle \right) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}).$$

Comme le terme entre parenthèses agit comme un champ moyen, le terme quartique ainsi découplé devient dès lors un terme quadratique.

b) Montrer que le découplage Hartree-Fock conduit à une théorie gaussienne effective dont la fonction de partition prend la forme

$$Z_{HF} = Z_0 \int \mathcal{D}\bar{M} \exp \left(-\beta \sum_{\mathbf{q}}^* (\bar{G}^{-1}(\mathbf{q}) + \Sigma^*) \bar{M}(\mathbf{q}) \bar{M}(-\mathbf{q}) \right)$$

où

$$\Sigma^* = 12 \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}'} \langle \bar{M}(\mathbf{q}') \bar{M}(-\mathbf{q}') \rangle$$

est la correction à la théorie gaussienne et dont l'expression de la valeur moyenne $\langle \dots \rangle$ est elle-même évaluée à l'aide de Z_{HF} . Montrer en effet que

$$\Sigma^* = 12k_B T \frac{b(T_c)}{N} \sum_{\mathbf{q}'} [a(T) + c\mathbf{q}'^2 + \Sigma^*]^{-1},$$

conduisant ainsi à une équation d'auto-cohérence pour Σ^* .

c) En déduire qu'aux basses températures et à une dimension l'équation d'auto-cohérence pour Σ^* écrite à l'aide de quantités sans dimension prend la forme

$$\bar{\Sigma}^* = \frac{\bar{T}}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon + \bar{\Sigma}^*}}$$

où $\bar{\Sigma}^* = 2\Sigma^*/(k_B T_c)$ et $\epsilon = (T - T_c)/T_c$.

d) Tracer la solution numérique de $\bar{\Sigma}^*$ en fonction de T et en déduire que la longueur de corrélation $\xi(T)$ devient infinie qu'à $T = 0$, en accord avec les théorèmes de Landau et de Mermin-Wagner.

4.9 Portée de l'interaction et critère de Ginzburg

On considère un modèle de spins en interaction avec l'hamiltonien de type Ising:

$$H = - \sum_{i,j} J(r) S^z(\mathbf{r}_i) S^z(\mathbf{r}_j)$$

sur un réseau cubique de volume de maille $v_0 = d^3$. Ici, $S^z(\mathbf{r}) = \pm 1$, et $J(r) > 0$ est l'intégrale d'échange (ferromagnétique) entre les sites i et j ($r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$) que l'on supposera de la forme:

$$J(r) = J_0 d (4\pi)^{-1} \frac{e^{-\alpha r}}{r}$$

où $\alpha > 0$ est une constante qui correspond à l'inverse de la portée de l'interaction.

a) Dans une approche 'champ moyen' où on retient que les corrélations spatiales de grandes longueurs d'ondes face à la portée des interactions (limite du *continuum*), montrer que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du paramètre d'ordre à $T > T_c$ prend la forme

$$G(q) = \mu_B^2 \beta_c \epsilon^{-1} \frac{1}{1 + \xi^2(T) q^2}$$

avec $\beta_c = (k_B T_c)^{-1}$, $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ et $\xi(T) = \xi_0^+ \epsilon^{-1/2}$. Donner les expressions de la température critique T_c et de la longueur de cohérence ξ_0^+ en termes des grandeurs microscopiques du problème.

b) Montrer qu'à dimension 3, la largeur critique de Ginzburg $\Delta t_G \propto \alpha^6$. Interpréter physiquement.

(Note: Dans la limite du *continuum* où $d \rightarrow 0$, $\sum_i(\dots) \rightarrow v_0^{-1} \int d^3 r(\dots)$)

Mécanique statistique des liquides quantiques

Lorsque la masse des constituants élémentaires (atomes, molécules, ...) d'un système macroscopique est suffisamment faible, la longueur d'onde thermique donnant l'étendue des effets quantiques est telle qu'il n'est plus possible de négliger les effets quantiques liés à la statistique. Dès lors, la différence entre bosons et fermions devient manifeste. C'est le cas par exemple de systèmes simples comme ^3He et ^4He . Ces deux isotopes de l'He ne présentent pas de phases cristallines à basse pression en raison de leurs faibles masses, et les fluctuations quantiques, très importantes à basse température, donnent naissance à des diagrammes de phase complexes et fort différents. Ces deux systèmes présentent des phases liquides à pression ambiante, lesquelles sont considérées comme des *liquides quantiques*. On s'intéressera plus particulièrement dans ce chapitre au liquide quantique constitué de fermions. L'archétype représentatif d'un tel système est ^3He qui, formé de trois nucléons, est un fermion composite non chargé. Dans un premier temps, nous confronterons les prédictions de la mécanique statistique quantique pour un liquide idéal (sans interactions) aux données de l'expérience. Nous discuterons par la suite de l'importance de tenir compte de l'interaction fermion-fermion. À l'aide de la méthode variationnelle, nous utiliserons finalement l'approximation Hartree-Fock qui est en fait équivalente à une approximation champ moyen pour l'interaction.

5.1 Aspects qualitatifs

Les effets quantiques de systèmes macroscopiques se rencontrent par exemple par l'existence de la supraconductivité, le phénomène de suprafluidité dans les systèmes constitués d'isotopes de l'hélium (par ex. ^3He et ^4He) et même l'existence de leurs phases liquides ou simplement métallique des métaux ordinaires. Les transitions de phase à température nulle figurent aussi comme des phénomènes quantiques faisant intervenir par la portée infinie des corrélations, un nombre macroscopique de particules. Les effets quantiques correspondants se situent donc à deux niveaux: (i) au niveau cinétique par les *fluctuations de point zéro*, et (ii) au niveau de la symétrie de la fonction d'onde des particules, à savoir *la statistique*.

Dans l'analyse des effets quantiques pour un système ayant un grand nombre de particules (fermions ou bosons), la *longueur d'onde thermique de de Broglie* des particules λ_T joue un rôle capital. Son évaluation est immédiate pour une particule libre de masse m et d'énergie moyenne (par l'intermédiaire du théorème d'équipartition) $E \simeq \frac{3}{2}k_B T = \hbar^2 k^2 / 2m$, avec $k = 2\pi/\lambda_T$, ce qui donne:

$$\lambda_T = h(3mk_B T)^{-1/2}. \quad (5.1)$$

λ_T donne en fait l'étalement du 'paquet d'ondes thermique', distance sur laquelle les effets quantiques ne peuvent être négligés. Ainsi les propriétés d'un système seront *classiques* si λ_T est petit devant toutes les longueurs caractéristiques du système étudié. Ces longueurs sont en fait la distance moyenne entre particules $\bar{d} = \sqrt[3]{V/N}$ et a , qui est identifiée à la portée de l'interaction entre particules. De cette façon, lorsque $\lambda_T \ll \bar{d}$, le recouvrement des fonctions d'onde est négligeable et la statistique entre particules (bosonique ou fermionique) n'entre pas en jeu, alors que pour $\lambda_T > \bar{d}$, la statistique devient importante.¹ De même pour $\lambda_T \ll a$, les interactions sont classiques alors que si $\lambda_T > a$, le recouvrement a pour effet de 'moyenner' l'effet des interactions. On assiste dans ce cas à une influence de la statistique sur la dynamique des particules.

À très basse température lorsque $T \rightarrow 0$, $\lambda_T \rightarrow \infty$, les effets quantiques seront obligatoirement présents. Si on tient compte des interactions, il y aura donc compétition entre les tendances à la *localisation* et à la *délocalisation* des particules qu'on exprimera par le biais du rapport

$$\eta = E_\ell/U,$$

entre l'énergie cinétique de localisation E_ℓ et le potentiel d'interaction U entre deux particules. La grandeur de l'énergie cinétique d'une particule localisée dans un volume de l'ordre de \bar{d}^3 est donnée par

$$E_\ell \sim 3(\Delta P_x)^2/(2m) \sim \hbar^2/(m\bar{d}^2),$$

via le principe d'incertitude. De ces considérations qualitatives, on distingue deux cas de figure:

- $U(r \sim \bar{d}) \ll E_\ell$, et la localisation est défavorable. Il faut minimiser l'énergie cinétique en augmentant Δr , favorisant alors une phase *fluide* ou *gazeuse*;
- $U(r \sim \bar{d}) \gg E_\ell$, et c'est la phase *crystalline* ou localisée qui est stable. On minimise l'énergie potentielle et seules les fluctuations de point zéro autour de la position d'équilibre deviennent possibles.

Évidemment, le cas intermédiaire $U(r \sim \bar{d}) \sim E_\ell$ a une importance considérable dans les liquides quantiques fortement corrélés ou encore dans les cristaux présentant de fortes anharmonicités.

Plus concrètement maintenant, prenons l'exemple d'un système de particules neutres sous l'action d'un potentiel interparticule de type Lennard-Jones

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

qui comprend une partie répulsive à très courte portée (cœur dur) et une partie attractive de type Van der Waals. Comme grandeurs caractéristiques, ϵ et σ sont respectivement la profondeur et la portée du potentiel d'attraction.² Ainsi, l'énergie cinétique d'une particule confinée au domaine d'attraction $\Delta r \sim \sigma$ est donc $E_\ell \sim \hbar^2/(m\sigma^2)$, tandis que l'énergie potentielle attractive de localisation $U(r \sim \sigma) \sim \epsilon$. On est conduit à considérer le paramètre quantique³ suivant

$$\eta = \frac{\hbar^2}{m\sigma^2\epsilon}. \quad (5.2)$$

¹ Pour un système de fermions par exemple, cette température caractéristique serait la température de Fermi.

² Ces deux paramètres sont en général obtenus par des mesures de section efficace de diffusion en phase gazeuse.

³ Ce paramètre correspond au carré du *paramètre de Boer*. Voir par exemple, J. de Boer, *Physica* **14**, 139 (1948).

Pour l'ensemble des gaz rares considérés au tableau 5.1, on vérifie bien que lorsque $\eta \ll 1$, les particules condensent tous vers un état cristallin avec un paramètre de maille $d \sim \sigma$ en dessous d'une certaine température. Ils constituent des solides à toutes les pressions et les effets quantiques sous forme de fluctuations de point zéro sont faibles tandis que les effets liés à la statistique sont négligeables. En revanche, pour tout système hypothétique pour lequel $\eta \gg 1$, il n'y aurait pas de condensation possible et la phase gazeuse serait la phase la plus stable. Le cas intermédiaire $\eta > .1 \dots 1$, où l'énergie potentielle est insuffisante pour induire une localisation, on peut s'attendre pour ces systèmes à une transition liquide-gaz en fonction de la température en dessous laquelle les effets quantiques liés à la dynamique et à la statistique dominant. Les cas de ^3He et ^4He illustrent bien ce cas intermédiaire. Ces derniers ne présentent pas de cristallisation à pression ambiante et leurs diagrammes de phase tout comme leurs propriétés thermodynamiques présentent des différences marquées à très basse température.

S	$\epsilon(^{\circ}\text{K})$	$\sigma(\text{Å})$	η
H [†]	6.46	3.69	5.47×10^{-1}
^3He	10.85	2.643	2.122×10^{-1}
^4He	10.85	2.643	1.599×10^{-1}
Ne	42.0	2.764	7.498×10^{-3}
Ar	142.1	3.351	7.613×10^{-4}
Kr	301.9	3.569	2.251×10^{-4}
Xe	281.0	3.885	8.714×10^{-5}

Tableau 5.1 Tableau du paramètre quantique η pour un ensemble de gaz rares.

5.2 Fermions libres

Dans la description des systèmes de Fermi neutres, il est essentiel de pouvoir évaluer l'importance des interactions entre particules en confrontant les données de l'expérience aux prédictions du gaz de fermions libres aussi appelé liquide de fermions idéal. Même dans une telle limite, la longueur d'onde thermique, $\lambda \sim h/\sqrt{3mk_B T}$, devient rapidement plus grande que la distance moyenne $\bar{d} = \sqrt[3]{V/N}$ entre particules à suffisamment basse température. Il est clair que les effets quantiques liés à la *statistique* des particules deviennent alors importants. L'antisymétrie des microétats est donc essentielle à la description statistique d'un tel système. Pour un système de N fermions confinés à l'intérieur d'un volume V , ces derniers peuvent être écrits en représentation d'occupation de la seconde quantification:

$$|n_{\mathbf{p}_1\sigma_1}, \dots, n_{\mathbf{p}_q\sigma_q}, \dots\rangle \quad (5.3)$$

où $n_{\mathbf{p}\sigma}$ est le nombre de particules ayant une quantité de mouvement \mathbf{p} et un spin σ . Pour des fermions, le principe de Pauli impose $n_{\mathbf{p}\sigma} = 0, 1$. Le nombre quantique $n_{\mathbf{p}\sigma}$ est en fait la valeur propre de l'opérateur nombre de particules $N_{\mathbf{p}\sigma}$ dans l'état correspondant:

$$N_{\mathbf{p}\sigma} |n_{\mathbf{p}_1\sigma_1}, \dots\rangle = n_{\mathbf{p}\sigma} |n_{\mathbf{p}_1\sigma_1}, \dots\rangle \quad (5.4)$$

En seconde quantification, nous avons

$$N_{\mathbf{p}\sigma} = c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma} \quad (5.5)$$

où $c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger$ et $c_{\mathbf{p}\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de fermions dans l'état (\mathbf{p}, σ) . Ces opérateurs anticommulent dans la statistique de fermions

$$\begin{aligned} \{c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{p}'\sigma'}\} &= c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} + c_{\mathbf{p}'\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger \\ &= \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \{c_{\mathbf{p}\sigma}, c_{\mathbf{p}'\sigma'}\} &= \{c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{p}'\sigma'}^\dagger\} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

L'hamiltonien des fermions libres ne contient qu'un terme cinétique:

$$H^0 = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \epsilon_{\mathbf{p}} N_{\mathbf{p}\sigma}, \quad (5.7)$$

où

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (5.8)$$

est l'énergie cinétique et m la masse des fermions.

En raison de la présence des nombres d'occupation $n_{\mathbf{p}\sigma}$, l'ensemble des microétats antisymétriques de la forme (5.3) n'appartiennent manifestement pas à un espace de Hilbert avec un nombre fixe de particules. Cet ensemble de vecteurs d'état à nombre de particules variables fait partie de *l'espace de Fock*. La statistique sera de type grand canonique et la fonction de partition prend la forme d'un produit

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta(H^0 - \mu N)} \\ &= \prod_{\mathbf{p}\sigma} Z_{\mathbf{p}\sigma}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

sur tous les états (\mathbf{p}, σ) indépendants avec μ comme potentiel chimique, lequel contrôle le nombre moyen de particules. La fonction de partition pour un état (\mathbf{p}, σ) est donnée par

$$\begin{aligned} Z_{\mathbf{p}\sigma} &= \sum_{n_{\mathbf{p}\sigma}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)n_{\mathbf{p}\sigma}} \\ &= 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

La valeur moyenne $n_\sigma(\mathbf{p}) \equiv \langle N_{\mathbf{p}\sigma} \rangle$ est connue sous le nom de *distribution de Fermi-Dirac*:

$$\begin{aligned} n_\sigma(\mathbf{p}) &= Z_{\mathbf{p}\sigma}^{-1} \text{Tr} \left(N_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)N_{\mathbf{p}\sigma}} \right) \\ &= (e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1)^{-1}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Le grand potentiel thermodynamique est donné par

$$\begin{aligned} A &= -k_B T \sum_{\mathbf{p},\sigma} \ln Z_{\mathbf{p}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{p},\sigma} n_\sigma(\mathbf{p})(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu) + T k_B \sum_{\mathbf{p},\sigma} [n_\sigma(\mathbf{p}) \ln n_\sigma(\mathbf{p}) + (1 - n_\sigma(\mathbf{p})) \ln (1 - n_\sigma(\mathbf{p}))], \end{aligned} \quad (5.12)$$

qui est bien de la forme (2.42), c.-à-d. contenant un terme cinétique, un terme de potentiel chimique lié au *niveau de Fermi* et finalement, un terme lié à l'entropie. Pour ce dernier, on distingue deux contributions

$$S = S_p + S_t$$

$$= -k_B \sum_{\mathbf{p}, \sigma} [n_\sigma(\mathbf{p}) \ln n_\sigma(\mathbf{p}) + (1 - n_\sigma(\mathbf{p})) \ln (1 - n_\sigma(\mathbf{p}))], \quad (5.13)$$

à savoir l'une liée aux excitations de type "particule" (S_p) et l'autre aux excitations de type "trou" (S_t). Ainsi, pour deux états de part et d'autre du niveau de Fermi μ dont l'énergie est reliée par un changement de signe:

$$-(\epsilon_2 - \mu) = \epsilon_1 - \mu, \quad (5.14)$$

nous avons la propriété

$$n_\sigma(\epsilon_1) = 1 - n_\sigma(\epsilon_2), \quad (5.15)$$

reflétant la *symétrie particule-trou*. À chaque excitation de type particule, il en existe une de type trou. À température T par exemple, les échanges d'énergie avec le réservoir et qui sont d'ordre $Nk_B T$, créent un ensemble de paires particule-trou et ces deux types de particules qui contribueront à la thermodynamique, au transport, etc.

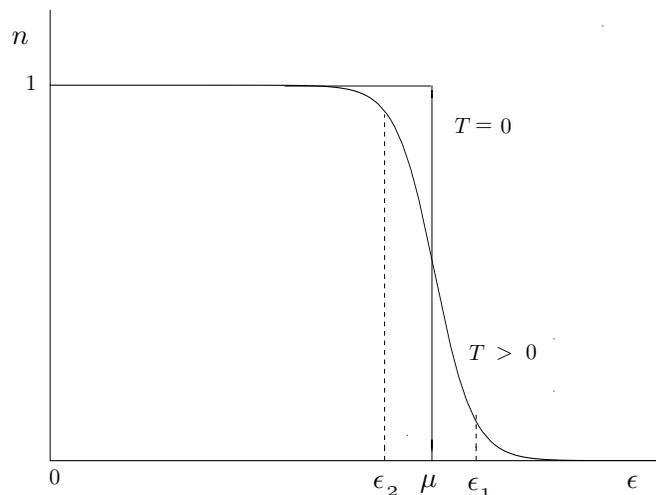


Figure 5.1. Distribution de Fermi-Dirac et symétrie électron-trou

Si on se réfère à la distribution de probabilité Fermi-Dirac (5.11)(figure 5.1), on constate que lorsque $T = 0$, le niveau de Fermi (μ) coïncide avec l'énergie de Fermi $\epsilon_F = p_F^2/2m$ où $p_F = (3\pi^2)^{1/3}\hbar/\bar{d}$ est le rayon de la sphère de Fermi dans l'espace des impulsions. Cependant, à température non nulle, le potentiel chimique doit s'ajuster pour que le nombre moyen de particules reste égal à N . Pour expliciter la structure des corrections en température au potentiel chimique, il s'agit de relier en premier lieu le multiplicateur de Lagrange μ à la contrainte statistique du nombre total de particules N , à savoir

$$N = 2 \sum_{\mathbf{p}} n(\epsilon_{\mathbf{p}})$$

$$= V \int_0^\infty D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon, \quad (5.16)$$

où

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\hbar^3\pi^2} \epsilon^{1/2} \quad (5.17)$$

est la *densité d'états* pour les deux configurations de spin. L'intégration par partie de l'expression (5.16) s'exprime sous la forme d'un *développement de Sommerfeld*:

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty K(\epsilon) \left(-\frac{\delta n}{\delta \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (5.18)$$

où

$$\begin{aligned} K(\epsilon) &= \int_0^\epsilon D(\epsilon) d\epsilon \\ &\simeq K(\mu) + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n K}{d\epsilon^n} \right)_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^n. \end{aligned} \quad (5.19)$$

En effectuant le changement de variable $x = (\epsilon - \mu)/k_B T$ et considérant le condition $\mu \gg k_B T$, seuls les termes avec n paires persistent et on trouve

$$\frac{N}{V} = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d^{2n} K}{d\epsilon^{2n}} \right]_{\mu} (k_B T)^{2n} I(2n), \quad (5.20)$$

avec

$$\begin{aligned} I(2n) &= \frac{1}{(2n)!} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\delta n}{\delta x} \right) x^{2n} dx \\ &= (2 - 2^{2(1-n)})\zeta(2n), \end{aligned} \quad (5.21)$$

où $\zeta(2n)$ est la fonction zeta de Riemann:

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n. \quad (5.22)$$

Les B_n sont appelés nombres de Bernoulli ($B_1 = 1/6, B_2 = 1/30, \dots$). À l'ordre T^2 , on peut donc écrire

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &\simeq K(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) (k_B T)^2 \\ &\simeq \frac{N}{V} + (\mu - \epsilon_F) D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) (k_B T)^2, \end{aligned} \quad (5.23)$$

où la seconde ligne découle du développement au premier ordre de (5.19) autour de $\mu = \epsilon_F$ et la définition du nombre de particules totales à $T = 0$. Ainsi, le profil du potentiel chimique aux basses températures est donné par

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2 D'(\epsilon_F)}{6D(\epsilon_F)} (k_B T)^2. \quad (5.24)$$

Ce calcul étant à l'ordre T^2 , il est donc justifié de poser $\mu \simeq \epsilon_F$ pour $D'(\mu)$ qui est positif selon (5.17). En définitive, le potentiel chimique décroît lorsque la température croît et qu'il y a création de paires particule-trou.

Maintenant, lorsqu'on s'intéresse à la variation en température du potentiel chimique dans la limite opposée $k_B T \gg \epsilon_F$ des hautes températures, la statistique devient classique et suit une distribution de type Maxwell-Boltzman:

$$n(\epsilon) \rightarrow e^{-\beta(\epsilon-\mu)}. \quad (5.25)$$

L'expression pour la densité devient alors

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int_0^\infty D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon \\ &\rightarrow \sqrt{2} \frac{(mk_B T)^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} e^{\beta\mu} \int_0^\infty e^{-x} x^{1/2} dx. \end{aligned} \quad (5.26)$$

L'intégrale définie qui précède étant égale à $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, le potentiel chimique dans la limite classique prend la forme:

$$\mu = k_B T \ln \left(\sqrt{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{\lambda_{th}}{\bar{d}} \right)^3 \right), \quad (5.27)$$

où $\lambda_{th} = h/(3mk_B T)^{1/2}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. Dans cette limite, $\lambda_{th} \ll \bar{d}$, et le potentiel chimique croît négativement.

Chaleur spécifique. – L'obtention du profil en température de la chaleur spécifique pour le gaz de fermions libres passe par l'évaluation de l'énergie interne *via* la définition:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ &= V \frac{d}{dT} \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon)n(\epsilon)d\epsilon. \end{aligned} \quad (5.28)$$

En reprenant le développement de Sommerfeld pour l'énergie interne par unité de volume, on obtient à l'ordre T^2 pour les basses températures:

$$\frac{E}{V} = \tilde{K}(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{d\epsilon}(\epsilon D(\epsilon)) \right)_{\epsilon=\epsilon_F} (k_B T)^2, \quad (5.29)$$

où

$$\begin{aligned} \tilde{K}(\mu) &= \int_0^\mu \epsilon D(\epsilon)d\epsilon \\ &\simeq E(T=0) + (\mu - \epsilon_F)\epsilon_F D(\epsilon_F) + \dots \end{aligned} \quad (5.30)$$

En vertu de (5.24), nous obtenons la loi linéaire pour la chaleur spécifique des fermions libres:

$$C_V = V \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) T. \quad (5.31)$$

Dans la limite classique des hautes températures, l'énergie interne par unité de volume est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon)\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \\ &= e^{\beta\mu} \left(\frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \right) \Gamma(5/2)(k_B T)^{5/2}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

À l'aide de l'expression (5.27), la chaleur spécifique suit la loi de *Dulong et Petit*:

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad (5.33)$$

conséquence de *l'équipartition* en énergie (cinétique) dans la limite classique (cf. eq.(2.50)).

Compressibilité. – Pour l'ensemble grand canonique, la compressibilité isotherme peut s'exprimer sous la forme

$$\kappa = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T \quad (5.34)$$

Dans la limite classique, on obtient immédiatement à partir de (5.26):

$$\frac{dN}{d\mu} = \frac{N}{k_B T} \quad (5.35)$$

pour la quantité pertinente à évaluer. On reconnaîtra dans cette expression une forme de “loi de Curie” pour la compressibilité, laquelle est en tout point similaire à celle rencontrée pour des spins localisés sans interactions d'un système magnétique. Il est d'ailleurs courant d'appeler la susceptibilité magnétique comme étant la compressibilité de spins (cf. problème 2.1). Cette loi en $1/T$ souligne ici le caractère “localisé” des degrés de liberté fermioniques provenant de la petitesse de la longueur d'onde thermique λ_{th} devant \bar{d} . La température élevée confine donc les effets quantiques aux très courtes distances.

Dans la limite basse température, on peut écrire pour la variation du nombre de particules en fonction du potentiel chimique:

$$\begin{aligned} N(\mu + d\mu) - N(\mu) &= 2 \sum_p (n(\epsilon_p - \mu - d\mu) - n(\epsilon_p - \mu)) \\ &= V \int_0^\infty D(\epsilon) \left(-\frac{\delta n}{\delta \epsilon} \right) d\mu d\epsilon. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Lorsque $T \rightarrow 0$, $-\delta n/\delta \epsilon \rightarrow \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ et il vient

$$\frac{dN}{d\mu} = V D(\epsilon_F), \quad (5.37)$$

qui ici encore est l'analogie de la susceptibilité de Pauli pour des spins (voir ci-dessous), laquelle est essentiellement indépendante de la température lorsque $k_B T \ll \epsilon_F$

Si s'intéresse aux premières corrections en température, le développement de Sommerfeld, lorsqu'appliqué à l'expression (5.36), nous donne:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\mu} &= V \left(D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} D''(\mu) (k_B T)^2 \right) \\ &\simeq V \left(D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 [2D''(\epsilon_F) - \epsilon_F^{-1} D'(\epsilon_F)] \right), \end{aligned} \quad (5.38)$$

suivant l'utilisation de (5.17) et (5.24). L'expression entre crochets étant négative, la compressibilité décroît très lentement à basse température pour tendre vers un comportement de Curie lorsque $T \sim T_F = \epsilon_F/k_B$, cette dernière étant la seule température caractéristique du problème.

Vitesse du son. – La propagation d'une onde acoustique dans un gaz de fermions libres permet d'introduire la vitesse du son c . Cette dernière est liée à la compressibilité *via* la relation suivante:

$$c^2 = \frac{V}{Nm\kappa}. \quad (5.39)$$

Ainsi, lorsque $T \rightarrow 0$, les relations (5.37) et (5.34) conduisent à

$$\begin{aligned} c^2 &= \frac{N}{VmD(\epsilon_F)} \\ &= \frac{v_F^2}{3}, \end{aligned} \quad (5.40)$$

sachant que $N/V = k_F^3/(3\pi^2)$. On montre sans difficultés à l'aide de (5.38) que les corrections en température sont de la forme:

$$c^2 = \frac{v_F^2}{3} \left(1 + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 D^{-1}(\epsilon_F) [\epsilon_F^{-1} D'(\epsilon_F) - 2D''(\epsilon_F)] \right),$$

et traduisent ainsi une augmentation de la vitesse avec T . Dans la limite classique, cette dépendance devient plutôt:

$$c^2 = \frac{k_B T}{m}. \quad (5.41)$$

Susceptibilité magnétique. Le calcul de la susceptibilité magnétique des fermions sans interaction s'effectue de manière analogue à la compressibilité. En fait, la présence d'un champ magnétique $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$ menant à l'hamiltonien

$$H = H^0 - \mu_B \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \sigma N_{\mathbf{p}\sigma} B \quad (5.42)$$

est équivalent à introduire un potentiel chimique différent pour les fermions de spins \uparrow et \downarrow . Si on regarde l'expression pour l'aimantation moyenne selon $\hat{\mathbf{z}}$, on peut écrire:

$$\begin{aligned} M_z &= \mu_B \sum_{\mathbf{p}} (n_{\uparrow}(\epsilon_{\mathbf{p}}) - n_{\downarrow}(\epsilon_{\mathbf{p}})) \\ &= \frac{\mu_B V}{2} \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) (n(\epsilon - \mu - \mu_B B) - n(\epsilon - \mu + \mu_B B)). \end{aligned} \quad (5.43)$$

En réponse linéaire, lorsque $B \rightarrow 0$, on trouve

$$M_z = V\mu_B^2 B \int_0^\infty D(\epsilon) \left(-\frac{\delta n}{\delta \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (5.44)$$

qui est bien l'analogue magnétique de (5.36). La susceptibilité magnétique à basse température est donc de la forme

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \frac{dM_z}{dB} \\ &= V\mu_B^2 \left(D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 [2D''(\epsilon_F) - \epsilon_F^{-1} D'(\epsilon_F)] \right), \end{aligned} \quad (5.45)$$

où l'on retrouve le terme de Pauli qui est indépendant de la température et les premières corrections négatives $\mathcal{O}(T^2)$. Dans la limite classique, l'utilisation de (5.25) en présence de B donne pour l'aimantation

$$M_z = \mu_B V e^{\beta\mu} \sinh(\beta\mu_B B) \int_0^\infty D(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon, \quad (5.46)$$

et à partir de (5.27), on trouve bien une loi de Curie pour la susceptibilité:

$$\chi(T) = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}, \quad (5.47)$$

en raison du confinement thermique des fermions.

5.3 Propriétés de l' ^3He liquide

Un des isotopes stables de l'hélium, l' ^3He , possède 3 nucléons et en tant que tel est un fermion composite. La faible masse de l' ^3He , comparativement à d'autres atomes de gaz rares comme le Ne, Ar,..., donne lieu à de fortes fluctuations quantiques à basse température. En dépit d'une attraction fermion-fermion *via* le potentiel "6-12" de Lennard-Jones, il n'y a pas de solidification à pression ambiante. Il faut l'application d'une pression d'au moins 30 bars pour qu'il y ait cristallisation. À pression ambiante cependant, il y a une transition vers un état liquide qui se produit vers 3.17K. Le diagramme de phase complet de l' ^3He est beaucoup plus riche à très basse température, en raison de l'existence d'une transition de phase vers un état *superfluide*. Si on se restreint à la phase normale de l' ^3He liquide, il est utile de confronter les résultats expérimentaux aux prédictions de la section précédente pour un "liquide" idéal sans interactions. Cette confrontation est nécessaire si on veut juger de l'importance des interactions.

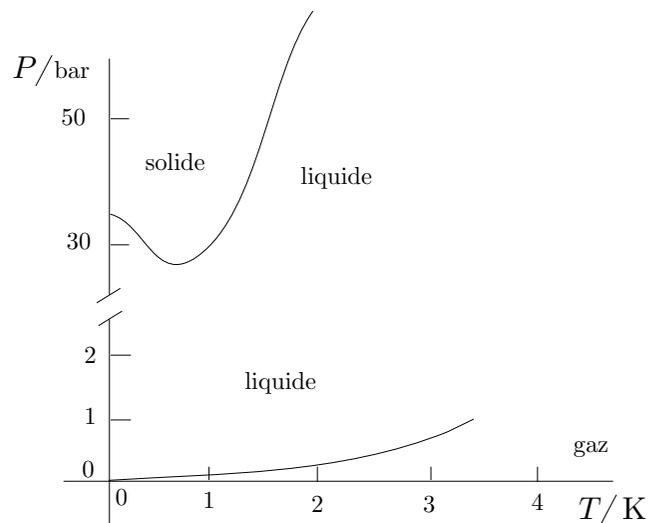


Figure 5.2. Diagramme de phase de ^3He . La partie très basse température ($\sim \text{mK}$) du diagramme n'apparaît pas à l'échelle de ce graphique.

Il nous faut au départ évaluer la température caractéristique (de Fermi) T_F pour l' ^3He . À partir de la densité mesurée, on trouve la valeur du vecteur d'onde de Fermi *via* la relation:

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}, \quad (5.48)$$

pour une sphère de Fermi. Comme la masse totale de l' ^3He est celle de 3 nucléons et de 2 électrons, et que chaque nucléon a une masse 1836 fois plus grande que l'électron, il s'ensuit que l'énergie de Fermi est donnée par

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \frac{1}{2} \hbar v_F k_F \\ &\simeq (5500)^{-1} \epsilon_F^0, \end{aligned} \quad (5.49)$$

où ϵ_F^0 est l'énergie de Fermi pour un gaz *d'électrons*. Pour un métal typique à bande large (K, Na...), nous avons $\epsilon_F^0 \simeq 5\text{eV}$, ce qui conduit pour l' ^3He à une température de Fermi $T_F \simeq 5\text{K}$. Par conséquent, les effets classiques et quantiques peuvent être couverts sur une plage

relativement restreinte de température. En raison de la grande compressibilité de l'³He, il est intéressant de noter que T_F augmente sensiblement sous pression pour donner à 24 bars par exemple, $T_F \simeq 6.1\text{K}$. Nous avons vu à la section précédente que les quantités mesurables telles la chaleur spécifique, la compressibilité, la vitesse du son, et la susceptibilité étaient directement liées à la densité d'états au niveau de Fermi $D(\epsilon_F)$. On montre sans difficultés que cette dernière est liée à l'énergie de Fermi pour un liquide idéal *via* la relation:

$$D(\epsilon_F) = \frac{3N}{2V\epsilon_F}. \quad (5.50)$$

Figure 5.3. Rapport C_V/RT pour la chaleur spécifique en fonction de la température pour l'³He liquide à différentes pressions ($R = N_a k_B$).

La mesure du rapport C_V/RT pour la chaleur spécifique de l'³He liquide à pression ambiante ($P = 1\text{bar}$) est représentée à la figure 5.3. À partir des données expérimentales, on peut faire les trois remarques suivantes: i) expérimentalement, il faut atteindre les “très hautes” températures avant que les effets classiques deviennent vraiment perceptibles; ii) à l'inverse aux basses températures, on constate une augmentation significative de la chaleur spécifique par rapport à la prédiction pour un liquide idéal; iii) le régime linéaire n'apparaît qu'en dessous de .02K, ce qui représente un ordre de grandeur plus petit que $T_F \simeq 5\text{K}$ calculée à partir de (5.49). En ce qui concerne le point (ii), on trouve en effet, en comparant les constantes de Sommerfeld $\gamma(C_V = \gamma T)$ du régime quantique linéaire:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_{id}} &\approx 3 && (1\text{bar}) \\ &\approx 5 && (30\text{bars}). \end{aligned} \quad (5.51)$$

Il est donc surprenant de constater une augmentation de la constante de Sommerfeld sous pression sachant que la densité d'état devrait diminuer sous pression. Il s'avère en fait que ces déviations s'accroissent en pression, ce qui laisse croire qu'on ne peut négliger les interactions entre fermions. Les mesures acoustiques de la vitesse du son montrent également des déviations par rapport aux prédictions du liquide idéal. On observe en effet que selon (5.39) que le rapport du carré des vitesses correspond à celui de l'inverse des compressibilités. À basse température, on trouve en fonction de la pression:

$$\begin{aligned} \frac{c_{id}^2}{c^2} &= \frac{\kappa}{\kappa_{id}} \approx .27 \quad (1\text{bar}) \\ &\approx .08 \quad (24\text{bars}) \\ &\approx .065 \quad (34\text{bars}), \end{aligned} \tag{5.52}$$

ce qui indique que le système est moins compressible sous pression. Ici encore, l'effet des interactions répulsives (de coeur dur) entre particules en est certainement responsable. Comme les particules auront tendance à s'éviter, la distance moyenne \bar{d} ne peut donc décroître de façon significative sous pression.

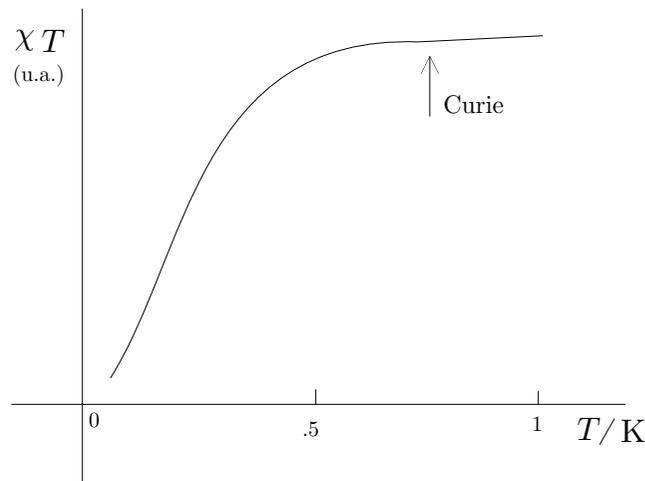


Figure 5.4. Profil en température de la susceptibilité magnétique pour l'³He à pression ambiante.

Les données de susceptibilité magnétique sont également intéressantes lorsqu'on les compare au cas idéal. D'après la figure 5.5, on observe l'établissement d'une loi de Curie au-dessus de .6K environ, ce qui est largement en dessous de T_F calculée en (5.49) pour un liquide idéal. Cependant, les données expérimentales montrent l'existence de corrections d'ordre T^2 à très basse température et pour différentes pressions, ce qui est qualitativement en accord avec l'expression (5.45) dans le cas non-perturbé. Au niveau quantitatif cependant, les déviations restent énormes: le rapport des susceptibilités observées et idéales, qui selon (5.45) et (5.50) peuvent s'exprimer comme le rapport des températures de Fermi:

$$\begin{aligned} \frac{\chi(T \rightarrow 0)}{\chi_{id}(T \rightarrow 0)} &\sim \frac{T_{F_{id}}}{T_F} \approx 10 \quad (1\text{bar}) \\ &\approx 20 \quad (24\text{bars}). \end{aligned} \tag{5.53}$$

Ces fortes déviations laissent donc présager de fortes corrélations de spins, lesquelles proviennent de la répulsion à courte distance entre les particules. En fait, l'alignement des spins pour deux particules facilite la minimisation d'énergie de coeur dur, en raison du principe de Pauli. Cet effet devrait donc augmenter sous pression, ce qui est effectivement le cas. Le tableau 5.2 résume les principales observations discutées dans cette section pour l' ^3He liquide.

P(bar)	γ/γ_{id}	c_{id}^2/c^2	χ/χ_{id}
1	3	.27	9
24	5	.08	20

Tableau 5.2 Tableau des valeurs mesurées (expérimentales) et calculées (idéal) pour la constante de Sommerfeld (γ), la vitesse du son (c) et la susceptibilité (χ) de l' ^3He liquide en fonction de la pression.

5.4 Approximation de Hartree-Fock

Les déviations observées par rapport aux prédictions d'un liquide de fermions idéal pour l' ^3He liquide montrent clairement que l'interaction fermion-fermion ne peut être négligée. Dans le but d'incorporer l'effet des interactions, nous utiliserons comme point de départ l'hamiltonien modèle suivant:

$$H = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \epsilon_{\mathbf{p}}^0 c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\{\mathbf{p}\mathbf{q}\sigma\}} U(\mathbf{q}) c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma}, \quad (5.54)$$

où $\epsilon_{\mathbf{p}}^0$ est l'énergie cinétique des fermions libres qui est donnée en (5.8) alors que $U(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de l'interaction, c.-à-d.

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{h}^{-1}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.55)$$

$$U(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h}^{-1}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Ici $U(\mathbf{r})$ pourra être identifié au potentiel de Lennard-Jones ou encore seulement à sa partie répulsive, dite de "coeur dur". Dans tous les cas, la présence des interactions couplent les différents états de fermions et introduira par conséquent des *corrélations*. Cependant, le traitement statistique exact de telles corrélations est en général impossible sinon s'avère être un véritable *tour de force*. Nous devons donc avoir recours à des schémas d'approximation. En première analyse, nous utiliserons l'approximation de *Hartree-Fock* qui est en fait une approximation de *champ moyen* pour les fermions qui préserve le caractère à un corps de l'hamiltonien rencontré dans le cadre du traitement des fermions libres. La situation est dans une certaine mesure similaire à celle traitée pour les spins dans le cadre du traitement de la transition de phase ferromagnétique (cf. §4.4). Par la méthode variationnelle, il s'agit donc de minimiser l'énergie libre apparaissant à la gauche de (3.74), qui est en fait le grand potentiel d'essai en statistique grand canonique:

$$\mathcal{A}_E = \langle H - \mu N \rangle_E - TS(D_E). \quad (5.56)$$

Notre hamiltonien d'essai à un corps s'écrit

$$H_E = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma}, \quad (5.57)$$

où $\epsilon_{\mathbf{p}}$ est l'énergie des fermions résultant de notre principe variationnelle. Afin de trouver son expression, il s'agit au départ d'explicitier le grand potentiel d'essai. Le terme entropique s'écrit sans difficultés, compte tenu de la forme à un corps de H_E et de (5.13),

$$\begin{aligned} S(D_E) &\rightarrow S[n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}})] \\ &= -k_B \sum_{\mathbf{p}, \sigma} [n_\sigma(\mathbf{p}) \ln n_\sigma(\mathbf{p}) + (1 - n_\sigma(\mathbf{p})) \ln (1 - n_\sigma(\mathbf{p}))], \end{aligned} \quad (5.58)$$

où dans l'approximation Hartree-Fock, la fonction de distribution garde une forme de Fermi-Dirac:

$$n_\sigma(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} + 1}, \quad (5.59)$$

avec toutefois l'énergie Hartree-Fock $\epsilon_{\mathbf{p}}$. Nous avons pour le terme d'énergie interne:

$$\langle H - \mu N \rangle_E = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{p}}^0 - \mu) n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}}) + \frac{1}{2V} \sum_{\{\mathbf{p}\mathbf{q}\sigma\}} U(\mathbf{q}) \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma} \rangle_E, \quad (5.60)$$

Comme les valeurs moyennes d'essai $\langle \dots \rangle_E$ s'effectuent à partir de (5.57), le terme d'interaction se découple de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} c_{\mathbf{p}\sigma} \rangle_E &= \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma} \rangle_E \langle c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} \rangle_E \delta_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{p}} \delta_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}, \mathbf{p}'} \\ &\quad - \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} \rangle_E \langle c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma} \rangle_E \delta_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{p}'} \delta_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \mathbf{p}} \delta_{\sigma\sigma'} \\ &\quad - \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'\sigma'} \rangle_E \delta_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{p}'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ &\quad + \langle c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma} \rangle_E \delta_{\mathbf{q}, 0}. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Le premier terme est appelé terme *direct* ou de *Hartree* et le second est celui *d'échange* ou de *Fock*. Les deux derniers termes ne contiennent qu'une seule moyenne statistique et en tant que tels, ils contribuent à un changement du potentiel chimique, de sorte qu'on peut les ignorer pour la suite de la présentation. En tenant compte des contraintes sur les impulsions et les spins, on peut écrire le grand potentiel d'essai sous la forme:

$$\mathcal{A}_E = \sum_{\mathbf{p}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{p}}^0 - \mu) n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}}) + \frac{1}{2V} \sum_{\{\mathbf{p}\sigma\}} f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}}) n_{\sigma'}(\epsilon_{\mathbf{p}'}) - TS[n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}})], \quad (5.62)$$

où nous avons défini

$$f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} \equiv V^{-1} (U(0) - U(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \delta_{\sigma\sigma'}) \quad (5.63)$$

comme nouvelle constante de couplage. Le grand potentiel d'essai peut donc être vu comme une fonctionnelle de la distribution de Fermi-Dirac $n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}})$, suggérant de minimiser \mathcal{A}_E par rapport à cette fonction. Ainsi, le "meilleur Hartree-Fock" s'obtient à partir de la condition $\delta \mathcal{A}_E / \delta n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}}) |_{\epsilon^{HF}} = 0$, pour donner

$$\boxed{(\epsilon_{\mathbf{p}\sigma}^{HF} - \mu) = (\epsilon_{\mathbf{p}}^0 - \mu) + \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} n_{\sigma'}(\epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'}^{HF})} \quad (5.64)$$

qui est une équation d'auto-cohérence pour $n_\sigma(\epsilon_{\mathbf{p}\sigma}^{HF})$, soulignant le caractère champ moyen de l'approximation Hartree-Fock.

À propos de l'interaction, il est utile de remarquer qu'elle possède certaines propriétés. En effet, on note d'après (5.63), qu'elle ne dépend que de l'orientation relative des spins, à savoir

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\uparrow} &= f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\downarrow\downarrow} \\ f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\downarrow} &= f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\downarrow\uparrow}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

En présence d'une symétrie d'inversion pour le potentiel d'interaction, on a $U(\mathbf{q}) = U(-\mathbf{q})$, ce qui conduit à la propriété

$$f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} = f_{-\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'}. \quad (5.66)$$

Pour la suite, il est commode de définir deux nouvelles constantes de couplage:

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^a &= \frac{1}{2}(f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\uparrow} - f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\downarrow}), \\ f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^s &= \frac{1}{2}(f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\uparrow} + f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\downarrow}), \end{aligned} \quad (5.67)$$

que sont les combinaisons antisymétrique et symétrique de l'interaction. Ces dernières interviennent comme nous le verrons de façon naturelle dans le calcul des fonctions de réponse de susceptibilité et de compressibilité.

Compressibilité. – À l'aide de la fonction de distribution Hartree-Fock, nous sommes maintenant en mesure d'apprécier l'effet des interactions sur la compressibilité. Comme les caractéristiques à un corps sont préservées dans la présente approximation, le calcul de κ est similaire à celui effectué sur les fermions libres. Ainsi pour une variation $d\mu$ du potentiel chimique, la variation du nombre de particules devient

$$N(\mu + d\mu) - N(\mu) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} (n(\epsilon_{\mathbf{p}\sigma}^{*HF} - \mu - d\mu) - n(\epsilon_{\mathbf{p}\sigma}^{HF} - \mu)), \quad (5.68)$$

avec

$$\epsilon_{\mathbf{p}\sigma}^{*HF} = \epsilon_{\mathbf{p}}^0 + \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} n_{\sigma'}(\epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'}^{HF}) + \sum_{\mathbf{p}'\sigma'}^* f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} n_{\sigma'}(\epsilon_{\mathbf{p}'\sigma'}^{HF}), \quad (5.69)$$

comme énergie Hartree-Fock ayant $\mu + d\mu$ comme potentiel chimique. Ce changement de potentiel chimique explique la somme $\sum_{\mathbf{p}'\sigma'}^*$ sur des états supplémentaires provenant d'une augmentation du nombre de particules liée à $d\mu$. Pour un $d\mu$ infinitésimal, on peut écrire

$$\begin{aligned} dN &= - \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) d\mu + \sum_{\mathbf{p}'\sigma'}^* \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\sigma\sigma'} n'_{\sigma'}(\epsilon_{\mathbf{p}'}) \\ &= - 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) d\mu + 2 \sum_{\mathbf{p}'}^* \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^s (n_{\uparrow}(\epsilon_{\mathbf{p}'}) + n_{\downarrow}(\epsilon_{\mathbf{p}'})). \end{aligned} \quad (5.70)$$

Si notre système est isotrope et que les impulsions \mathbf{p} et \mathbf{p}' pointent sur la surface d'une sphère, $f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{s,a}$ sont indépendants de la direction de \mathbf{p} et \mathbf{p}' et ne dépendent que la différence d'angle θ entre ces deux vecteurs. Il est commode dans ce cas de décomposer ces amplitudes de diffusion sur les polynômes de Legendre $P_\ell(\cos \theta)$:

$$f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{s,a} = \sum_{\ell=0}^{\infty} f_{\ell}^{s,a} P_{\ell}(\cos \theta). \quad (5.71)$$

Si nous reportons cette expression dans le deuxième terme de (5.70), l'ajout de particules étant le même dans toutes les directions de l'espace pour un système parfaitement isotrope, seul le terme à $\ell = 0$ persistera pour donner:

$$\frac{dN}{d\mu} = \frac{-2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right)}{1 - 2f_0^s \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right)}. \quad (5.72)$$

Dans la limite $T \rightarrow 0$, on trouve:

$$\boxed{\frac{dN}{d\mu} = \frac{VD(\epsilon_F)}{1 + F_0^s}} \quad (5.73)$$

où

$$F_0^s \equiv Vf_0^s D(\epsilon_F). \quad (5.74)$$

On voit immédiatement qu'en présence d'interaction répulsive où $F_0^s > 0$, la compressibilité diminue par rapport à la prédiction des fermions libres donnée en (5.37) et ce, en accord qualitatif avec l'expérience pour l' ^3He liquide. Pour les corrections en température lorsque $T \ll T_F$, nous avons en utilisant le développement de Sommerfeld (5.38) pour le numérateur et le dénominateur de (5.72):

$$\boxed{\frac{dN}{d\mu} = \frac{VD(\epsilon_F)}{1 + F_0^s + \alpha T^2}} \quad (5.75)$$

où

$$\alpha = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 \left(\frac{D'(\epsilon_F)}{\epsilon_F D(\epsilon_F)} - \frac{D''(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} \right) > 0. \quad (5.76)$$

Comme pour les fermions libres, les fluctuations thermiques ont pour effet d'abaisser la compressibilité, ce qui ne semble pas cohérent cependant avec le profil en température de la vitesse du son mesurée pour l' ^3He liquide.

Susceptibilité magnétique. – La dérivation de la susceptibilité magnétique statique et uniforme en approximation Hartree-Fock suit une démarche analogue à la compressibilité. En réponse linéaire, l'aimantation d'équilibre en présence d'un champ magnétique devient dans cette approximation:

$$\begin{aligned} M_z &= \mu_B \sum_{\mathbf{p}} [n_{\uparrow}(\epsilon_{\mathbf{p}\uparrow}^{HF} - \mu - \mu_B B) - n_{\downarrow}(\epsilon_{\mathbf{p}\downarrow}^{HF} - \mu + \mu_B B)] \\ &\simeq -2\mu_B^2 B \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) + \mu_B \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right) \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} (f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\uparrow\sigma'} - f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\downarrow\sigma'}) n_{\sigma'}(\epsilon'_{\mathbf{p}}). \end{aligned} \quad (5.77)$$

Si l'ajout d'aimantation par le champ en présence d'interaction est partout uniforme pour un système isotrope, seul le terme à $\ell = 0$ pour f_{ℓ}^a persiste pour le second membre droite de l'équation précédente. Il en découle pour l'aimantation:

$$M_z = \frac{-2\mu_B^2 B \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right)}{1 - 2f_0^a \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\delta n}{\delta \epsilon_{\mathbf{p}}^0} \right)} \quad (5.78)$$

En utilisant (5.45), la susceptibilité à basse température prend donc la forme:

$$\chi(T) = \frac{\mu_B^2 V D(\epsilon_F)}{1 + F_0^a + \alpha T^2} \quad (5.79)$$

avec

$$F_0^a = V D(\epsilon_F) f_0^a. \quad (5.80)$$

Selon (5.63) et (5.67), on constate que $f_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^a = -\frac{1}{2}U(\mathbf{p} - \mathbf{p}')/V$, qui conduira à $F_0^a < 0$ pour une répulsion de départ entre particules. D'après (5.79), cela conduira à une augmentation de susceptibilité à basse température par rapport à la prédiction des fermions libres. Ici aussi, on observe un accord qualitatif avec l'expérience pour l' ^3He liquide. Il est intéressant de noter que de l'expression pour $\chi(T \rightarrow 0)$ et de (5.50), on peut définir à partir du rapport des susceptibilités avec et sans interaction

$$\frac{\chi(T=0)}{\chi_{id}(T=0)} \sim \frac{T_F}{T_F^*}, \quad (5.81)$$

une température de Fermi renormalisée par les interactions

$$T_F^* = T_F(1 + F_0^a), \quad (5.82)$$

qui concorde qualitativement avec l'observation. Cette température issue de la susceptibilité est aussi appelée température caractéristique pour les fluctuations de spin. De plus, on note que pour $T = 0$ par exemple, la susceptibilité diverge lorsque la condition $F_0^a = -1$, annonçant une transition de phase ferromagnétique. Compte tenu de la nature de notre hamiltonien, il s'agit ici de *ferromagnétisme itinérant* (voir problème 5.1), par opposition au cas localisé traité au chapitre précédent. En raison de la forte augmentation de la susceptibilité mesurée de l' ^3He liquide (cf. tableau 5.2), ce système est considéré comme "presque ferromagnétique". Les fluctuations de spins sont d'ailleurs considérées comme mécanisme intermédiaire d'attraction responsable de la formation de bosons composites (2 atomes ^3He) qui donnent naissance à l' ^3He *superfluide* à très basse température.

Problèmes

5.1 Transition de phase ferromagnétique en approximation Hartree-Fock

Soit un système de fermions de spin $\frac{1}{2}$ sous l'influence d'une interaction répulsive.

a) Montrer qu'en approximation Hartree-Fock, un tel système peut subir une transition de phase ferromagnétique et qu'à température finie, on peut écrire

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

où l'on déterminera, en utilisant la notation donnée en cours, les expressions pour la température critique T_c , la "constante de Curie" \tilde{C} et l'exposant critique γ .

b) Si on se place à température nulle, est-ce qu'il y a possibilité d'une transition de phase ferromagnétique en théorie Hartree-Fock ? Quel serait le cas échéant le paramètre critique et l'exposant critique de χ pour une telle transition ?

c) Pour un système tel que l' ^3He que l'on supposera ici comme paramagnétique à $T = 0$ et dont les constituants interagissent à courte distance via une interaction de coeur dur, quel serait alors le paramètre extérieur pouvant favoriser une transition de phase ferromagnétique ? Expliquer physiquement.

5.2

a) Tracer de manière qualitative le profil en température de la susceptibilité de spin d'un gaz d'électrons sans interaction pour lequel le spectre d'énergie est de la forme $\epsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$. Donner les différentes grandeurs caractéristiques de cette fonction de réponse dans cette limite. Interprétation physique.

b) Vous faites face aux résultats d'une expérience qui a permis de mesurer la variation en température de la susceptibilité de spin d'un nouveau matériau que l'on sait par ailleurs être métallique. Afin d'interpréter le mieux possible les résultats de l'expérience, vous cherchez à connaître si l'approximation du gaz d'électrons idéal est satisfaisante et de l'importance des interactions pour décrire le nouveau système. Discuter physiquement de l'approche que vous utiliseriez.

5.3 Modèle de Hubbard étendu et approximation Hartree-Fock à une dimension

Considérons un réseau unidimensionnel de longueur L et composé de fermions en interaction entre sites premiers voisins. L'hamiltonien du système est du type 'Hubbard étendu' et prend la forme:

$$H = H_0 + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j,$$

où l'interaction intersite $V > 0$ est répulsive. H_0 est l'hamiltonien de fermions libres et $n_i = \sum_{\sigma} n_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre de particules sur le site $i = 1 \dots N$ et qui est la somme des opérateurs de nombre $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$ avec spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

a) Montrer que par transformée de Fourier des opérateurs de fermions, à savoir

$$c_{i,\sigma}^{(\dagger)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p c_{p,\sigma}^{(\dagger)} e^{(-)i\hbar^{-1}px_i},$$

le hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H = H_0 + \frac{1}{2N} \sum_{k,k'q} \sum_{\sigma,\sigma'} V(q) c_{p+q,\sigma}^{\dagger} c_{p'-q,\sigma'}^{\dagger} c_{p',\sigma'} c_{p,\sigma},$$

où $V(q) = 2 \cos(\hbar^{-1}qa)$, a étant la constante de réseau. On supposera pour la suite que la partie libre de l'hamiltonien est de la forme:

$$H_0 = \sum_{p,\sigma} \epsilon^0(p) c_{p,\sigma}^{\dagger} c_{p,\sigma},$$

où $\epsilon^0(p) = \frac{p^2}{2m}$.

b) En utilisant les résultats dérivés en cours pour l'approximation Hartree-Fock, montrer que les constantes de couplage symétrique et antisymétrique sont données par:

$$f_{pp'}^s = \frac{1}{2N} (2V(0) - V(p-p'))$$

$$f_{pp'}^a = -\frac{1}{2N} V(p-p')$$

c) Comme la surface de Fermi d'un système unidimensionnel se réduit à deux points $\pm p_F$, nous ne garderons que les processus de diffusion pour lesquels $(p, p') \approx (p_F, p_F)$ ou $(p, p') \approx (-p_F, -p_F)$. Montrer que dans un tel cas:

$$f^s = \frac{V(0)}{2N}$$

$$f^a = -\frac{V(0)}{2N}.$$

En déduire que la susceptibilité magnétique du système prend la forme:

$$\chi(T) = \frac{\mu_B^2 L D(\epsilon_F)}{1 + F^a + \alpha T^2}$$

où $F^a = L f^a D(\epsilon_F)$ et $D(\epsilon_F) = 2(\pi \hbar v_F)^{-1}$ est la densité d'états au niveau de Fermi à une dimension pour les deux configurations de spin.

d) Quelle est la valeur critique V_c de l'interaction au-dessus de laquelle il y a une instabilité vers un état ferromagnétique à température nulle. Montrer que pour qu'il y ait transition vers un état ferromagnétique à température finie, $V > V_c$. Quelle est dans un tel cas l'expression de la température critique T_c ?

5.4 Susceptibilité d'un système de fermions idéal à une dimension en liaisons fortes

Soit le problème d'un système unidimensionnel d'électrons libres se déplaçant sur un réseau de taille L et de maille élémentaire a . Le spectre électronique est de type liaison forte et est donné par:

$$\epsilon(k) = -2t \cos ka$$

où k est le vecteur d'onde et t est appelée intégrale de transfert ($t > 0$), ayant les unités d'énergie. À l'intérieur de la première zone de Brillouin où $k \in [-\pi/a, \pi/a]$, le spectre est donc borné et varie de $-2t$ à $2t$.

a) On suppose que le nombre d'électrons est égal au nombre de sites $N = L/a$ en moyenne. Montrer que le vecteur d'onde de Fermi est donné par $k_F = \pm\pi/2a$. De plus, montrer qu'à $\mathcal{O}(T^2)$, le potentiel chimique est nul et donc indépendant de la température.

b) On cherche à connaître l'évolution de la susceptibilité magnétique d'un tel système à basse température. Montrer que celle-ci *augmente* en température et est donnée par:

$$\chi(T) = \mu_B^2 D(0) \left[1 + \frac{(k_B T)^2 \pi^2}{24t^2} + \dots \right]$$

où $D(0) = 2(\hbar \pi v_F)^{-1}$ est la densité d'états au niveau de Fermi pour les deux configurations de spin et v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

c) Dans la limite de haute température où $k_B T \rightarrow \infty$, montrer que le potentiel chimique est toujours égal à zéro et indépendant de T . En déduire que la susceptibilité magnétique par unité de longueur suit, dans cette limite, une loi de Curie:

$$\chi(T) = \frac{\mu_B^2}{a k_B T}$$

Tracer qualitativement le profil en température de la susceptibilité. Commenter physiquement.

Note: l'intégrale définie suivante pourra être utile : $\int_0^b \frac{dx}{\sqrt{b^2 - x^2}} = \frac{\pi}{2}$

5.5 Modèle de Hubbard en approximation de Hartree-Fock

Dans ce problème, on se propose d'analyser les corrélations d'un système de N fermions de spin 1/2 dans un volume V en interaction et décrit par l'hamiltonien suivant (hamiltonien de Hubbard):

$$H = H_0 + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma},$$

où H_0 est l'hamiltonien des fermions libres et $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre de fermions de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ sur le site i du réseau. Dans ce modèle, l'interaction répulsive fermion-fermion est paramétrisé par la constante $U > 0$ qui modélise la répulsion coulombienne seulement lorsque deux électrons de spins opposés sont sur le même site i .

a) Dans un premier temps, montrer que par transformée de Fourier des opérateurs de fermion ($c_{i,\sigma}^{(\dagger)} = (\sqrt{N})^{-1/2} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p},\sigma}^{(\dagger)} e^{(-)i\mathbf{h}^{-1}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}$), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$H = H_0 + \frac{U}{2N} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{q},\sigma} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},-\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p}',-\sigma} c_{\mathbf{p},\sigma},$$

où l'on supposera pour la partie libre un hamiltonien de la forme $H_0 = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \epsilon(\mathbf{p}) c_{\mathbf{p},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{p},\sigma}$ avec $\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$.

b) En utilisant les résultats de l'approximation Hartree-Fock, identifier le type de corrélations dominantes pour un tel système. Interprétation physique. Montrer que la susceptibilité magnétique prend la forme (5.79) des notes de cours:

$$\chi(T) = \frac{\mu_B^2 VD(\epsilon_F)}{1 + F_0^a + \alpha T^2},$$

avec $F_0^a = -VD(\epsilon_F)U/(2N) = -3U/(4\epsilon_F)$

c) Donner la valeur de $U = U_c$ pour laquelle il y aurait instabilité vers un état ferromagnétique à $T = 0K$. Si on se situe à $T \neq 0$ et $U > U_c$, quelle serait l'expression de la température critique T_c ?

5.6 Théorie de champ moyen et approximation Hartree-Fock

Dans ce problème, on cherche à établir la possibilité de ferromagnétisme itinérant en théorie de champ moyen pour un système de N fermions de spin 1/2 dans un volume V en interaction. Ce système est décrit par l'hamiltonien de Hubbard (cf. problème précédent):

$$H = H_0 + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} N_{i,\sigma} N_{i,-\sigma} - \mu_B \sum_{i,\sigma} \sigma N_{i,\sigma} B,$$

où H_0 est l'Hamiltonien des fermions libres et B est un champ magnétique appliqué selon \mathbf{z} . $N_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre de fermions de spin $\sigma = \pm$ sur le site i d'un réseau contenant N sites. Dans ce modèle, l'interaction répulsive fermion-fermion est paramétrisée par la constante $U > 0$ modélisant la répulsion coulombienne lorsque deux électrons de spins opposés sont sur le même site i . De manière générique, le découplage champ moyen d'un produit d'opérateurs CD s'effectue selon la procédure suivante:

$$CD \approx C\langle D \rangle + \langle C \rangle D - \langle C \rangle \langle D \rangle$$

où $\langle C \rangle$ et $\langle D \rangle$ sont des valeurs moyennes thermodynamiques.

a) Appliquer un tel découplage au terme d'interaction du modèle de Hubbard et montrer qu'en approximation champ moyen, on peut écrire:

$$H \approx H_0 - \mu_B \sum_{i,\sigma} \sigma N_{i,\sigma} B + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} N_{i,\sigma} (n - \sigma m) - \frac{U}{4} N (n^2 - m^2),$$

où $n \equiv \langle N_{i,\uparrow} \rangle + \langle N_{i,\downarrow} \rangle$ est une densité moyenne de particules et $\mu_B m = \mu_B (\langle N_{i,\uparrow} \rangle - \langle N_{i,\downarrow} \rangle)$ est l'aimantation moyenne (paramètre d'ordre) sur chaque site.

b) Sachant qu'en transformée de Fourier, on peut écrire $\sum_{i,\sigma} N_{i,\sigma} = \sum_{\mathbf{p},\sigma} N_{\mathbf{p},\sigma}$, où $N_{\mathbf{p},\sigma}$ est l'opérateur nombre de particules d'impulsion \mathbf{p} et de spin σ (tel que défini en (5.5) dans les notes de cours), montrer que le grand potentiel thermodynamique est de la forme:

$$A = -k_B T \sum_{\mathbf{p},\sigma} \ln Z_{\mathbf{p},\sigma}$$

où

$$Z_{\mathbf{p},\sigma} = e^{\beta \frac{1}{4} U (n^2 - m^2)} \left(e^{-\beta [\epsilon(\mathbf{p}) - \bar{\mu} - \sigma (\frac{1}{2} U m + \mu_B B)]} + 1 \right),$$

est la fonction de partition de l'état à une particule (\mathbf{p}, σ) , avec $\bar{\mu} = \mu - \frac{1}{2}Un$. À partir de l'expression de A , expliquer en quelques mots quelle sera l'influence de la répulsion coulombienne sur les degrés de liberté de spin ?

c) Dériver une expression pour l'aimantation totale $M = \mu_B N m$ en fonction de B . En déduire que la susceptibilité magnétique en réponse linéaire à basse température est donnée par:

$$\chi(T) = \frac{V \mu_B^2 D(\epsilon_F)}{1 - \frac{VU}{2N} D(\epsilon_F) + \alpha T^2},$$

oexpression qui coïncide avec celle obtenue au problème précédent.

d) À partir de l'expression de l'énergie libre en champ moyen, donner la forme explicite du développement de Landau fonction des paramètres n et m . Si maintenant $U < 0$ est attractif, quel est le paramètre d'ordre qui peut développer une valeur d'équilibre non nulle ?

Supraconductivité

6.1 Phénoménologie des supraconducteurs

La première observation du phénomène de supraconductivité remonte à 1911, lorsque suite à la découverte de l' ^4He liquide, Kamerlingh Onnes put réaliser des expériences de transport électrique à très basse température sur le mercure. Les mesures révélaient une chute brutale de résistance électrique à $T_c \simeq 4.16\text{K}$, suivie d'une absence complète de pertes ohmiques (fig. 1). Par la suite, plusieurs autres éléments supraconducteurs ont été découverts (Tableau 1), alors que certains alliages se sont avérés être supraconducteurs. Dans les années 70, les alliages de type "A-15" (Nb_3Sn , etc.) figuraient parmi ceux ayant les hautes températures critiques. À la toute fin des années 70 et au début des années 80, deux familles de supraconducteurs exotiques ou non conventionnels font leur apparition: les supraconducteurs organiques ($(\text{TMTSF})_2\text{X}$, etc.) et les fermions lourds (UBe_{13} , etc.).

Figure 6.1. Expérience de Kamerlingh Onnes (1911) pour la résistance du mercure en fonction de la température

S	T_c (K)
Al	1.18
Ga	1.09
Hg	4.16
In	3.4
Nb	9.2
Pb	7.2
Sn	3.72
Ta	4.4
Nb ₃ Sn	18.05
Nb ₃ Ge	23
(TMTSF) ₂ X	1
(BEDT-TTF) ₂ Cu(SCN) ₂	10
UBe ₁₃	1
UPt ₃	.01
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	30
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90
K ₃ C ₆₀	19.6
Rb ₃ C ₆₀	29
C ₆₀	52

Tableau 6.1 Température critique de quelques supraconducteurs

Un frénésie d'activités dans le domaine des supraconducteurs a de été suscitée par la découverte en 86 par Berdnoz, Muller et par Wu (87) des oxydes de cuivre supraconducteurs (La_{2-x}Ba_xCuO₄, YBa₂Cu₃O_{7-y}) à haute température critique.

De façon générale, l'anomalie de résistance implique nécessairement la participation des électrons de conduction à la transition. Cependant l'absence de saturation de résistance (loi de Mathiessen) indique que les électrons ne sont pas influencés par les défauts de structure et les impuretés, signalant en fait, une absence de dissipation.

La chaleur spécifique est aussi anormale à T_c . Celle-ci présente un saut qui rappelle d'emblée une transition du second ordre (fig.2 et §4.3-4.4). Le profil en température est suivi d'une diminution exponentielle de la partie électronique indiquant une activation thermique du nombre de porteurs, ce qui semble paradoxal avec les données de résistance. Ainsi, une description du système faisant appel à la présence d'électrons individuels ne semble plus être valide pour un supraconducteur, soulignant plutôt le caractère collectif de l'ensemble des degrés de liberté électroniques. Une autre propriété remarquable des supraconducteurs est la "rigidité" presque totale de la température critique face à une augmentation d'impuretés ou de défauts non magnétiques (sans centre magnétique). La température critique demeure très peu sensible à la concentration d'impuretés et ce, même jusqu'à des concentrations relativement importantes.

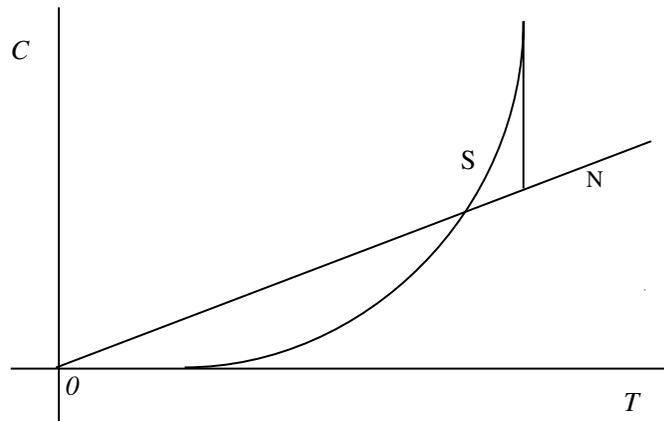


Figure 6.2. Chaleur spécifique (électronique) en fonction de la température (schématique) pour un supraconducteur (S) et comparaison avec la partie normale (N).

6.1.1 Effet Meissner

Bien que les supraconducteurs conventionnels soient peu sensibles à l'ajout d'impuretés non magnétiques, ils sont cependant très sensibles à la présence de centres magnétiques comme c'est le cas d'impuretés de fer. Ainsi, quelques ppm seulement de Fe dans le Mo suffisent à détruire complètement la phase supraconductrice et à restaurer la phase normale métallique. Comme chaque impureté possède un spin, il est clair que la présence d'un champ magnétique microscopique a un impact considérable sur les propriétés supraconductrices. Cela s'avéra être à l'origine d'une propriété vraiment remarquable, découverte par Meissner et Ochsenfeld (1933), qui est l'expulsion complète des lignes de flux magnétique pour un système supraconducteur en présence d'un champ magnétique externe \mathbf{H} dont l'amplitude se situe au-dessous d'un certain seuil critique. Cet effet est couramment appelé *l'effet Meissner* et conduit au *diamagnétisme parfait* (figure 3). Pour comprendre ce phénomène, on constate que sous l'action d'un champ magnétique externe \mathbf{H} , le supraconducteur produit des "supercourants" de magnétisation \mathbf{M} à l'intérieur d'une certaine épaisseur λ située près de la surface¹. Ces derniers produisent à l'intérieur du supraconducteur un champ magnétique qui s'oppose en totalité à celui de l'extérieur pour donner

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (6.1)$$

pour l'induction magnétique \mathbf{B} . Les lignes de flux magnétique sont donc fortement perturbées à proximité du supraconducteur (fig. 3a), le champ ne pénétrant que sur une longueur λ , appelée *longueur de pénétration* (fig. 3b).

Le diamagnétisme parfait caractérisant l'effet Meissner conduit alors à la relation suivante pour la susceptibilité

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H} \\ &= -\frac{1}{4\pi}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

donnant ainsi naissance au profil M vs H de la figure 4a. En pratique, pour une certaine catégorie de supraconducteurs, à savoir ceux de *type I*, on observe une relation linéaire jusqu'à

¹ Cette configuration est valable pour les supraconducteurs de type I, voir plus loin.

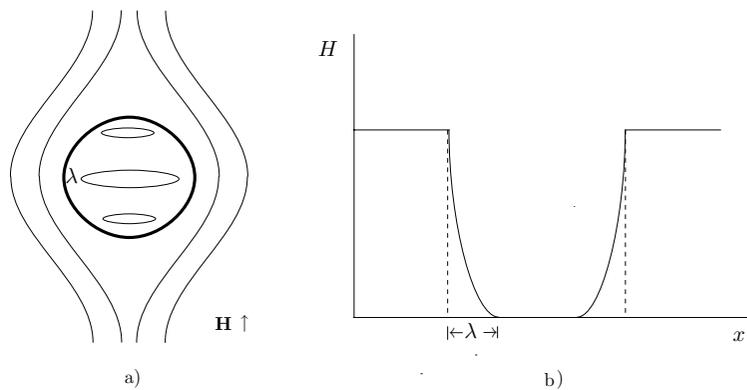


Figure 6.3. Deviations des lignes de flux magnétique (a) et pénétration du champ magnétique (b) pour l'effet Meissner d'un supraconducteur

une valeur critique H_c du champ au-dessus de laquelle, le système cesse d'être supraconducteur et passe dans l'état normal. La valeur précise de $H_c(T)$ est fonction de la température (fig. 4b), et empiriquement, elle obéit à la loi de Gorter-Casimir:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - T^2/T_c^2]. \quad (6.3)$$

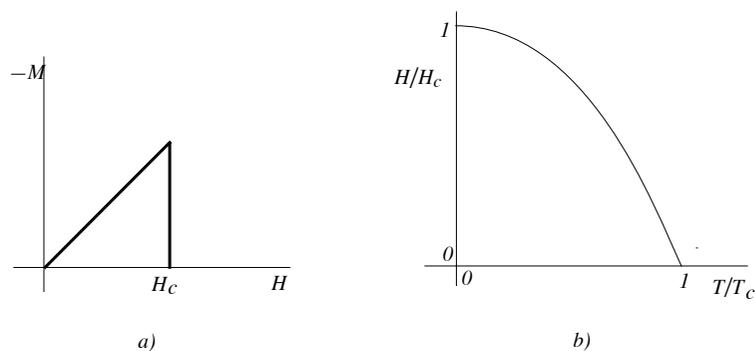


Figure 6.4. Profil de l'aimantation en fonction du champ appliqué (a) et loi empirique de Gorter-Casimir pour le champ critique (b).

Aspects thermodynamiques La ligne d'équilibre de phase supra-normal de la figure 4b est en fait une ligne de *premier ordre*. On peut s'en convaincre en regardant le bilan énergétique du point de vue de la thermodynamique. Le potentiel thermodynamique par unité de volume s'écrit:

$$G(T, H) = E - TS - MH, \quad (6.4)$$

lequel, à température constante, conduit à la différentielle totale:

$$dG = -MdH, \quad (6.5)$$

à température constante. Ainsi, la différence d'énergie libre à température T entre les phases supraconductrices en champ nul et celle en équilibre avec la phase normale à $H = H_c$, est donnée par:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_c} H dH \\ &= G_S(T, H_c) - G_S(T, 0) \\ &= G_N(T, H_c) - G_S(T, 0) \\ &= \frac{H_c^2}{8\pi}.\end{aligned}\tag{6.6}$$

Sur la ligne d'équilibre, l'égalité $dG_S = dG_N$ permet d'écrire:

$$\left(\frac{\partial G_N}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G_N}{\partial H_c}\right) dH_c = \left(\frac{\partial G_S}{\partial T}\right) dT + \frac{H_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT.\tag{6.7}$$

Si l'on néglige la contribution paramagnétique des électrons de l'état normal à l'énergie libre (qui est peut être considérée comme faible), en posant le deuxième terme de gauche égal à zéro, nous obtenons pour la différence d'entropie:

$$\boxed{S_N(T) - S_S(T) = -(4\pi)^{-1} H_c \frac{dH_c}{dT}}\tag{6.8}$$

Comme la pente de la ligne d'équilibre est négative, l'entropie de la phase normale est supérieure à celle de la phase supraconductrice, cette dernière étant de fait plus ordonnée.

Il est intéressant à ce stade-ci de généraliser la relation de Clausius-Clapeyron établie pour un fluide en §4.1.1 pour le cas d'un supraconducteur sur la ligne $H_c(T)$. Pour se faire, on se rappellera les résultats du problème 2.1, établissant l'analogie entre les variables de pression P et de champ magnétique externe H ainsi qu'entre le volume V et $-M$. On peut donc établir dans le cas présent:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{m_2 - m_1}.\tag{6.9}$$

L'entropie (par porteur) étant plus faible dans la phase supraconductrice, $s_1 < s_2$, alors que le diamagnétisme de la phase supraconductrice conduit obligatoirement à $m_1 < m_2$, d'où un $dH/dT < 0$, en accord avec la loi empirique de Gorter-Casimir.

L'effet Meissner ne suit pas toujours le profil de la figure 4a pour tous les supraconducteurs. Historiquement, on s'est aperçu que l'introduction d'un certain pourcentage d'indium dans le plomb par exemple, avait pour effet de laisser pénétrer partiellement le flux magnétique dans l'échantillon. Dans un tel cas, l'effet Meissner n'était que partiel. À champ suffisamment faible, le diamagnétisme suit le même profil que précédemment; cependant, au-dessus d'un champ seuil, habituellement appelé H_{c1} , il se forme des *tourbillons* ou *vortex* dont le coeur est essentiellement constitué d'électrons normaux; c'est à travers ce coeur que le champ pénètre. Cette pénétration partielle permet cependant d'obtenir des champs critiques H_{c2} , pour le retour à l'état normal complet, qui peuvent être beaucoup plus élevés que celui du système pur (fig.5a).

Shubnikov a été le premier à souligner qu'un tel phénomène était intrinsèque à une certaine classe de matériaux. Cette interprétation fut controversée car plusieurs considéraient que l'entrée du flux dans l'échantillon était le résultat de régions normales résultant de la formation de l'alliage². En fait, des supraconducteurs très purs comme le niobium par exemple, présentaient

² Ce modèle était celui dit de "l'éponge" supraconductrice.

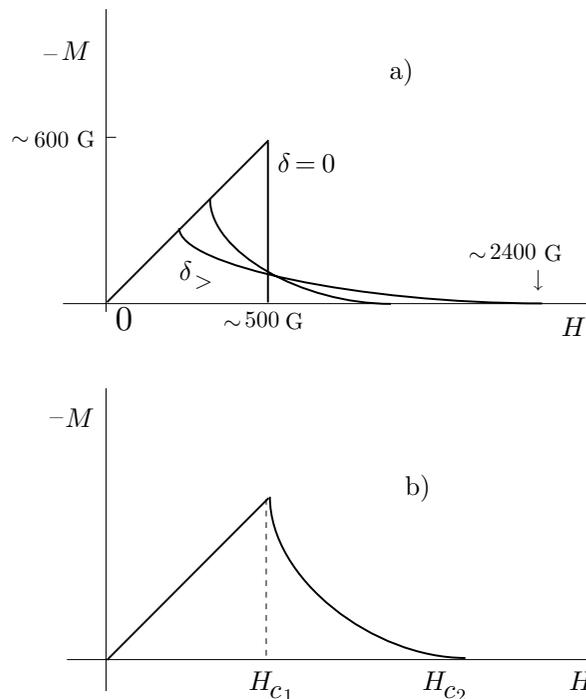


Figure 6.5. Profil d'aimantation pour le plomb en présence de différentes concentrations δ d'indium (a). Variation caractéristique de l'aimantation pour un supraconducteur de type II (b) .

également un tel profil, ce qui mis en échec le modèle de l'éponge et confirma l'existence d'une seconde classe de supraconducteurs, à savoir ceux de *type II*. Il s'avère en fait que la grande majorité des systèmes supraconducteurs connus sont de type II.

6.1.2 Équation de London pour la longueur de pénétration

Afin de déterminer le profil de pénétration du champ magnétique dans un supraconducteur, nous allons considérer le cas où les variations spatiales des supercourants $\mathbf{J}_s(\mathbf{r})$ et du champ magnétique *local* $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ qui lui est associé sont lentes. F. London et H. London (1935) proposèrent pour rendre compte de l'effet Meissner, en tant *phénomène quantique macroscopique*, l'énergie libre suivante:

$$\mathcal{F} = \int [F_s + E_k + E_M] d\mathbf{r}, \quad (6.10)$$

où F_s est la densité d'énergie libre du supraconducteur en l'absence de champ magnétique; E_k est l'énergie cinétique des porteurs en présence des supercourants qui est peut être mise sous la forme:

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} m n_s \mathbf{v}_s^2 \\ &= \frac{1}{2} m e^{-2} n_s^{-1} \mathbf{J}_s^2(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6.11)$$

où $\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = e n_s(\mathbf{r}) \mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ est le supercourant exprimé à l'aide de la densité d'électrons supraconducteurs et la vitesse de dérive macroscopique $\mathbf{v}_s(\mathbf{r})$. La densité d'énergie libre magnétique est quant à elle donnée par:

$$E_M = \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi}. \quad (6.12)$$

À partir de l'équation de Maxwell locale, à savoir

$$\nabla \times \mathbf{h} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}_s, \quad (6.13)$$

valable en absence de courant libre (source) à l'intérieur du supraconducteur, on peut écrire pour l'énergie libre:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathbf{h} = 0) + \frac{1}{8\pi} \int [\mathbf{h}^2 + \lambda_L^2 |\nabla \times \mathbf{h}|^2] d\mathbf{r}, \quad (6.14)$$

où

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (6.15)$$

est la *longueur de pénétration de London*. Une approche variationnelle permet d'extraire la configuration d'équilibre du champ magnétique en posant $\delta\mathcal{F} = 0$, ce qui conduit à:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h} \cdot \delta\mathbf{h} + \lambda^2 (\nabla \times \mathbf{h}) \cdot (\nabla \times \delta\mathbf{h})] &= 0 \\ \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h} + \lambda^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{h})] \cdot \delta\mathbf{h} &= 0, \end{aligned} \quad (6.16)$$

où la seconde ligne résulte d'une intégration par partie. Ainsi, pour des variations arbitraires du champ magnétique, la partie de l'intégrand entre crochets doit s'annuler pour donner

$$\lambda_L^2 \nabla^2 \mathbf{h} = -\mathbf{h} \quad (6.17)$$

qui est *l'équation de London*. Dans le cas d'une géométrie simple où l'on a un bloc supraconducteur s'étendant dans la région $z > 0$ avec un champ magnétique orienté selon $\hat{\mathbf{x}}$, on obtient:

$$h_x = h_x(0) e^{-z/\lambda_L}, \quad (6.18)$$

traduisant ainsi une décroissance exponentielle du champ avec λ_L comme longueur caractéristique.

6.2 Théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

Une observation importante qui influença de façon décisive les recherches théoriques sur l'origine microscopique de la supraconductivité fut *l'effet isotopique*. L'expérience originale de Reynolds *et al.*, (1951) consistait à mettre en évidence la variation de la température critique supraconductrice du mercure en fonction de la masse des ions. Comme il y a plusieurs isotopes stables du mercure, il était dès lors possible de préparer différents échantillons du même élément supraconducteur avec diverses masses moyennes. L'expérience montrait que la température critique T_c variait bel et bien avec la masse M ; on établissait donc pour le mercure le profil suivant:

$$T_c \propto M^{-\alpha}, \quad (6.19)$$

avec l'exposant $\alpha \approx 0.5$, soit une diminution de la température critique avec une augmentation de la masse des ions. On vérifia ce résultat pour d'autres métaux avec cependant des exposants qui pouvaient s'écarter de la valeur $\frac{1}{2}$. Une telle observation impliquait que les

ions, voire les *vibrations élastiques*, étaient impliquées dans le *mécanisme microscopique* de la supraconductivité. Historiquement, la découverte de l'effet isotopique confirmait l'hypothèse de H. Frölich (1950) sur l'importance de l'interaction électron-phonon pour l'origine de la supraconductivité. Cette interaction permet en fait de générer une *attraction effective* entre électrons qui, sinon, serait répulsive en raison de la composante coulombienne répulsive entre porteurs de même signe.

6.2.1 Origine microscopique de l'attraction électron-électron

En raison de l'interaction répulsive entre électrons seuls, ce sont les phonons via l'interaction électron-phonon, qui peuvent agir comme “médiateur” d'une interaction effective supplémentaire³. Dans certaines conditions, cette dernière est capable “d'écranter” complètement la partie coulombienne. Physiquement, on peut comprendre ce phénomène en suivant le mouvement de deux électrons d'impulsions \mathbf{p} et \mathbf{p}' dans une certaine région du cristal. Lors du passage du premier électron, les ions qui sont chargés positivement sont attirés vers la trajectoire l'électron, créant ainsi une *déformation* du réseau; celle-ci peut être vue comme un sillon tubulaire présentant un excès de charge positive. La masse des ions étant très élevée par rapport à celle des électrons, le retour à l'équilibre d'une telle déformation se fait donc lentement relativement au temps caractéristique de la cinétique électronique. Le second électron profitera au maximum de cette distorsion que s'il emprunte le même sillon. Ainsi, on montre qu'il existe une attraction maximale si $\mathbf{p}' = -\mathbf{p}$ pour les vecteurs d'onde⁴. Ce raisonnement ne tient pas en compte la partie répulsive de l'interaction coulombienne. Cependant, de manière rustique, comme le temps de retour à l'équilibre des phonons $\sim 2\pi\omega_D^{-1}$ (où ω_D est la fréquence de Debye) est très long face au temps électronique, les deux électrons sont très éloignés l'un de l'autre⁵. Il s'ensuit qu'à ces distances la répulsion coulombienne, si elle n'est pas trop grande, devient complètement écranter. Cet effet d'écran vient donc en partie des électrons eux-mêmes, mais surtout par les phonons.

Cette image rustique de l'origine de l'attraction peut être appuyée par un calcul quantique de l'élément de matrice d'interaction. Ce dernier apparaît en fait comme l'amplitude de l'interaction, lorsqu'écrite en seconde quantification:

$$H_I = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \langle \mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow | H_C + H_\phi | \mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow \rangle c_{\mathbf{p}' \uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}' \downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{p} \downarrow} c_{\mathbf{p} \uparrow}, \quad (6.20)$$

où $H_C = e^2 / |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ est l'hamiltonien d'interaction coulombienne et H_ϕ est le terme indirect généré par l'échange de phonons. Pour l'élément de matrice coulombien, la relation de fermeture en représentation position pour l'espace de Hilbert à deux particules permet d'écrire:

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow | \mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2 \rangle \langle \mathbf{r}_2 \sigma_2, \mathbf{r}_1 \sigma_1 | H_C | \mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow \rangle \\ &= V^{-1} \int d\mathbf{r} U_C(r) e^{i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r} / \hbar} \\ &\equiv V^{-1} U_C(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (6.21)$$

³ On appelle parfois le médiateur, le “boson intermédiaire” de l'interaction.

⁴ La configuration $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$ peut, à première vue, être toute aussi favorable, mais nous verrons plus loin que suite à la formation d'états liés (paires de Cooper) résultant de l'attraction, cette configuration conduit à une énergie cinétique du centre de masse de la paire et n'est pas, par conséquent, la plus stable énergétiquement.

⁵ La distance caractéristique à l'échelle des phonons est $\sim 2\pi v_F / \omega_D$

avec $U_C(r) = e^2/r$. Quant au terme indirect, il est généré par l'interaction électron-phonon $H_{e-\phi}$; celle-ci n'implique au niveau élémentaire qu'un seul électron qui, soit absorbe ou émet un phonon (fig. 6). Ainsi, l'élément de matrice pour deux électrons décrivant le passage entre un état initial $|i\rangle_0 \equiv |\mathbf{p} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow\rangle$ et un état final $|f\rangle_0 \equiv |\mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow\rangle$ (non perturbés par la présence des phonons) est donné par:

$${}_0\langle i | H_{e-\phi} | f \rangle_0 = 0 \quad (6.22)$$

qui est évidemment nul. On utilise alors les états perturbés qui sont donnés par les expressions habituelles en théorie de perturbation:

$$|i, f\rangle = |i, f\rangle_0 + \sum_n \frac{|n\rangle \langle n | H_{e-\phi} | i, f \rangle_0}{E_{i,f} - E_n} + \dots, \quad (6.23)$$

Figure 6.6. Diagrammes de Feynman donnant les deux contributions à l'interaction effective médiée par les phonons ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$).

où les états intermédiaires $|n\rangle$ sont des états intermédiaires (virtuels) avec deux électrons *et* un phonon. Au deuxième ordre, l'élément de matrice pour un seul état virtuel de phonon est donc de la forme:

$$\langle i | H_{e-\phi} | f \rangle = -\frac{1}{2} {}_0\langle i | H_{e-\phi} | n \rangle \langle n | H_{e-\phi} | f \rangle_0 \left(\frac{1}{E_n - E_i} + \frac{1}{E_n - E_f} \right), \quad (6.24)$$

Ici, le facteur $\frac{1}{2}$ tient compte du double comptage lorsque les sommes sur les états intermédiaires et les impulsions électroniques seront appliquées pour l'obtention de la forme explicite de (6.20).

Les deux processus virtuels possibles menant à une interaction effective non-nulle entre électrons sont données à la figure 6 sous forme de diagrammes de Feynman. Dans le premier cas,

un électron à (\mathbf{p}, \uparrow) émet un phonon d'impulsion \mathbf{q} et l'état intermédiaire (produit tensoriel) à deux électrons et un phonon est de la forme $|\mathbf{p} - \mathbf{q} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow; \mathbf{q}\rangle$ alors que son énergie et celles des états initial ou final (égales par conservation d'énergie) sont respectivement données par

$$\begin{aligned} E_{n_1} &= \epsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \\ E_i &= \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} = E_f. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Dans le second cas, c'est l'électron à $(-\mathbf{p} \downarrow)$ qui émet un phonon donnant naissance à l'état intermédiaire $|\mathbf{p} - \mathbf{q} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow; \mathbf{q}\rangle$; le phonon est ensuite absorbé par l'autre électron. Au bilan, nous avons pour l'énergie:

$$\begin{aligned} E_{n_2} &= \epsilon_{-\mathbf{p}-\mathbf{q}\downarrow} + \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} \\ E_i &= \epsilon_{\mathbf{p}\uparrow} + \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow} = E_f. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Maintenant si on définit les éléments de matrice électron-phonon apparaissant à la droite de (6.24) électron-phonon de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \frac{M_{\mathbf{q}}}{\sqrt{V}} &\equiv {}_0\langle i | H_{e-\phi} | \mathbf{p} - \mathbf{q} \uparrow, -\mathbf{p} \downarrow; \mathbf{q} \rangle \\ \frac{M_{\mathbf{q}}^*}{\sqrt{V}} &\equiv \langle \mathbf{q}; -\mathbf{p} \downarrow, \mathbf{p} - \mathbf{q} \uparrow | H_{e-\phi} | f \rangle_0, \end{aligned} \quad (6.27)$$

Ainsi, pour un phonon d'impulsion \mathbf{q} , l'élément de matrice électron-phonon devient au second ordre:

$$\begin{aligned} \langle i | H_{e-\phi} | f \rangle &\rightarrow {}_0\langle i | H_{\phi} | f \rangle_0 = \langle -\mathbf{p} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow | H_{\phi} | \mathbf{p}' \uparrow, -\mathbf{p}' \downarrow \rangle \\ &= V^{-1} \frac{2\hbar^{-1} |M_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}, \end{aligned} \quad (6.28)$$

où $\hbar\omega = \epsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\uparrow} - \epsilon_{-\mathbf{p}\downarrow}$. On voit immédiatement que si cette différence d'énergie lors de l'absorption ou de l'émission de phonon est plus petite que l'énergie caractéristique de phonons $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, alors l'interaction en (6.28) change de signe et devient *attractive*. On pourrait montrer que dans la plupart des cas, l'élément de matrice $M_{\mathbf{q}}$ prend des valeurs appréciables que pour des vecteurs d'onde qui sont grands, de sorte que nous pouvons admettre que $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \sim \hbar\omega_D$. Il en découle que si les états électroniques \mathbf{p} et \mathbf{p}' correspondent en gros à des énergies $|\epsilon_{\mathbf{p}(\prime)} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$, l'élément de matrice (6.28) est attractif. Or, si la partie coulombienne de (6.21) n'est pas trop grande, on est en droit de s'attendre à une *attraction nette*. En restaurant les sommes sur les états intermédiaires, on obtient l'hamiltonien d'interaction *réduit*:

$$H_I = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| c_{\mathbf{p}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow} c_{\mathbf{p}\uparrow} \quad (6.29)$$

où dans la formulation originale BCS, l'amplitude de l'attraction est écrite sous la forme:

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} &= \left\langle \frac{2\hbar^{-1} |M_{\mathbf{q}}|^2 \omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} + U_c(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \right\rangle_{\text{moy}} \\ &\equiv -|U|, \end{aligned} \quad (6.30)$$

qui est en fait, une moyenne pour des impulsions près de la surface de Fermi. Ici, les sommes sont réduites aux valeurs $|\epsilon_{\mathbf{p}(\prime)} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D$ permises dans la "coque d'attraction" près du niveau de Fermi. Cette interaction effective *non-retardée* pourra donc être considérée le cas échéant, comme indépendante de \mathbf{p} et \mathbf{p}' .

6.2.2 Paires de Cooper

En présence d'une interaction effective attractive pour les électrons de basse énergie, on peut se poser la question: est-ce que les degrés de liberté électroniques restent stables ? En fait, lorsque nous avons traité le cas de l'interaction répulsive en approximation Hartree-Fock, nous avons vu que la structure du liquide de Fermi idéal était préservée du moins si les interactions n'étaient pas trop fortes. Naïvement, on serait tenté de reconduire les résultats de cette théorie en changeant pour le cas présent tout simplement le signe des interactions. Cependant, la théorie Hartree-Fock n'offre pas une analyse détaillée de toutes les possibilités de corrélations entre fermions. Elle est capable de décrire, nous l'avons vu, le comportement de la compressibilité et de la susceptibilité magnétique. Ces dernières reflètent les excitations *particule-trou* de grandes longueurs d'onde du système⁶, essentielles à la description de la répulsion entre particules⁷. En fait, il semble naturel de s'interroger en présence d'attraction sur la présence ou non de corrélations dans le canal particule-particule ou trou-trou et de leurs conséquences sur la stabilité du liquide de Fermions. L'année précédant la formulation complète de la théorie microscopique de la supraconductivité, Cooper a proposé un modèle simple "à deux électrons" pour répondre à cette question.

Le problème résolu par Cooper consiste à considérer une mer de Fermi remplie et caractérisée par l'état fondamental $|F\rangle$, et à laquelle nous ajoutons deux électrons au-dessus de \mathbf{p}_F ; ces derniers interagissent via l'hamiltonien réduit (6.29). On cherche ainsi à connaître l'existence d'un *état lié*, à savoir la formation d'une paire d'électrons liés appelée *paire de Cooper*. Soit la fonction d'onde à deux électrons:

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* a(\mathbf{p}) c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |F\rangle, \quad (6.31)$$

construite à partir d'une mer de Fermi rigide. Pour un état lié, le paquet d'ondes à deux particules $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$ est normalisable, c.-à-d. $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, ce qui implique:

$$\sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* |a(\mathbf{p})|^2 = 1 \quad (6.32)$$

Nous pouvons utiliser la méthode variationnelle afin de déterminer les coefficients $a(\mathbf{p})$, lesquels sont assujettis à la contrainte (6.31). On cherche alors à minimiser l'expression suivante

$$f = E - \lambda \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* |a(\mathbf{p})|^2, \quad (6.33)$$

où

$$E = \langle\psi|H_0 + H_I|\psi\rangle, \quad (6.34)$$

est l'énergie de notre état variationnelle et λ est un multiplicateur de Lagrange à déterminer. La condition de minimisation nous conduit à:

$$\begin{aligned} \frac{\delta f}{\delta a^*(\mathbf{p}_1)} &= 0 \\ &= a(\mathbf{p})(2\epsilon(\mathbf{p}) - \lambda) - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}' > \mathbf{p}_F}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| a(\mathbf{p}'). \end{aligned} \quad (6.35)$$

⁶ Comme les corrélations ferromagnétiques pour les spins ou de séparation de phase pour la densité.

⁷ Dans un liquide de fermions, la répulsion à courte distance repousse la présence de particule dans l'environnement immédiat, ce qui favorise les corrélations entre *particules et trous*.

En sommant sur \mathbf{p} et en utilisant la forme BCS de l'interaction en (6.30), il est possible de récrire la condition de minimisation sous la forme:

$$1 = \frac{|U|}{V} \sum_{\mathbf{p} > \mathbf{p}_F}^* \frac{1}{[2\epsilon(\mathbf{p}) - \lambda]}. \quad (6.36)$$

Maintenant, la détermination de λ s'obtient à partir de la conjugaison complexe de l'expression (6.35). En multipliant l'expression ainsi obtenue par $a(\mathbf{p})$ et en la comparant à la forme explicite de (6.34), on doit avoir $\lambda = E$, ce qui nous donne:

$$1 = \frac{|U|}{2} \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{[2\epsilon - E]}. \quad (6.37)$$

Comme la densité d'états $D(\epsilon)$ est parfaitement régulière près de ϵ_F (cf. éq. (5.17)) et que de plus $\hbar\omega_D \ll \epsilon_F$, nous pouvons sortir $D(\epsilon_F)$ de l'intégrand et obtenir en définitive:

$$E = 2\epsilon_F - \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[2/(|U|D(\epsilon_F))]} \quad (6.38)$$

On observe immédiatement que si $2\epsilon_F$ est l'énergie minimum que peuvent avoir les deux électrons au-dessus de \mathbf{p}_F en l'absence d'interaction, alors $E < 2\epsilon_F$ traduit bien un état lié. En couplage faible où $|U|D(\epsilon_F) \ll 1$, l'énergie de liaison $\Delta \equiv 2\epsilon_F - E$ de la paire singulet est donnée par:

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-2/(|U|D(\epsilon_F))}. \quad (6.39)$$

On constate d'emblée que même pour une attraction infinitésimale, il y a un état lié. De plus, la présence de l'exponentielle souligne le caractère non perturbatif de la formation de paire. Une conséquence toute à fait remarquable de ce calcul est la proportionnalité entre Δ et $\hbar\omega_D$. En fait, la stabilité en température d'une paire de Cooper d'énergie Δ , permet de poser $\Delta \sim k_B T_c \sim \hbar\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$ et ce, en parfait accord avec les expériences de Reynolds *et al.*, sur l'effet isotopique du mercure !

Il s'agit dès lors de s'assurer qu'en présence de $N \gg 1$ électrons et de trous, l'interaction réduite conduit toujours à la formation de paires, cette fois-ci en *nombre macroscopique*. C'est une part essentielle de la théorie BCS qui sera exposée dans ce qui suit.

6.2.3 Approche microscopique à la théorie BCS

Lorsque la contrainte d'une surface de Fermi "rigide" est abandonnée, l'interaction (6.29) introduit des diffusions multiples faisant intervenir plusieurs électrons et trous. La solution exacte de ce problème est évidemment hors de portée. La méthode variationnelle est ici d'une grande utilité. C'est ainsi que pour la formation de paires de Cooper dans le problème à N électrons, Bardeen, Cooper et Schrieffer ont proposé pour le *fondamental* d'un système supraconducteur la *fonction d'onde variationnelle* ou d'essai suivante:

$$|\Phi\rangle = \prod_{\mathbf{p}}^* (u_{\mathbf{p}}^* + v_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (6.40)$$

où $u_{\mathbf{p}}$ et $v_{\mathbf{p}}$ sont paramètres (complexes) variationnels et $|0\rangle$ est l'état du vide. Ainsi $u_{\mathbf{p}}$ ($v_{\mathbf{p}}$) traduit l'amplitude de probabilité pour la présence (l'absence) paires à $(\mathbf{p}\uparrow, -\mathbf{p}\downarrow)$. La symétrie d'inversion du temps et la condition de normalisation nous permettent d'écrire

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{p}}^{(*)} &= u_{-\mathbf{p}}^{(*)}, \\ v_{\mathbf{p}}^{(*)} &= v_{-\mathbf{p}}^{(*)}, \\ |u_{\mathbf{p}}|^2 + |v_{\mathbf{p}}|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Le fondamental BCS apparaît donc comme une superposition d'états ayant $1, 2 \dots N \gg 1$ paires d'électrons, traduisant ainsi une *cohérence de phase*. Il s'agit en fait d'un *état cohérent*. De manière générique, un état cohérent ($|\varphi\rangle$) et les états d'occupation ($|n\rangle$) sont reliés par transformée de Fourier:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_n e^{in\varphi} |n\rangle \\ |n\rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-in\varphi} |\varphi\rangle, \end{aligned} \quad (6.42)$$

d'où l'existence d'une relation d'incertitude:

$$\Delta N \Delta\varphi \geq \frac{1}{2}, \quad (6.43)$$

entre les fluctuations du nombre de particules et la phase. On dit alors que les variables n et φ sont conjuguées l'une de l'autre⁸. Pour l'état fondamental BCS, $\Delta N \gg 1$ et on a donc $\Delta\varphi \ll 1$, caractéristique d'un état cohérent macroscopique. Dans ce suit, nous verrons plus à fond les conséquences de cette cohérence de phase macroscopique pour la supraconductivité.

D'après la forme de $|\Phi\rangle$, les états de paire ($-\mathbf{p} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow$) ne sont pas couplés entre eux. Ainsi, malgré la cohérence macroscopique de la phase, l'état BCS traduit une certaine forme de champ moyen pour les états ($-\mathbf{p} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow$). Il est en fait possible de construire microscopiquement cette approximation champ moyen en récrivant dans un premier temps l'hamiltonien réduit total de la manière suivante:

$$H = H_0 - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| b_{\mathbf{p}'}^\dagger b_{\mathbf{p}}, \quad (6.44)$$

où $b_{\mathbf{p}}^\dagger = c_{\mathbf{p}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{p}\downarrow}^\dagger$ est un opérateur de création de paire d'électrons à $-\mathbf{p} \downarrow, \mathbf{p} \uparrow$ alors que $b_{\mathbf{p}}$ est l'opérateur d'annihilation correspondant. Ces opérateurs composites jouent en quelque sorte un rôle analogue à celui des opérateurs de spin pour le ferromagnétisme (cf. éq. 4.48). On est ainsi amené à construire notre hamiltonien d'essai à un corps (par rapport au niveau de Fermi):

$$H_E - \mu N = H_0 - \mu N + \sum_{\mathbf{p}}^* (b_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}}^* + b_{\mathbf{p}}^\dagger \Delta_{\mathbf{p}}), \quad (6.45)$$

où le paramètre (complexe) variationnelle Δ est un champ moyen de paires de Cooper. Quadratique en opérateurs $c^{(\dagger)}$, cet hamiltonien est bien "à un corps" mais, contrairement à la partie libre H_0 , il n'est pas diagonal. Il est cependant aisé de diagonaliser H_E à l'aide de la transformation de Bogoliubov-Valentin (1958):

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger + \sigma v_{\mathbf{p}}^* \alpha_{-\mathbf{p}-\sigma} \\ c_{\mathbf{p}\sigma} &= u_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}\sigma} + \sigma v_{\mathbf{p}} \alpha_{-\mathbf{p}-\sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (6.46)$$

À l'aide de (6.41), la transformation inverse prend la forme:

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger &= u_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}\sigma}^\dagger - \sigma v_{\mathbf{p}}^* c_{-\mathbf{p}-\sigma} \\ \alpha_{\mathbf{p}\sigma} &= u_{\mathbf{p}}^* c_{\mathbf{p}\sigma} - \sigma v_{\mathbf{p}} c_{-\mathbf{p}-\sigma}^\dagger. \end{aligned} \quad (6.47)$$

⁸ Cette conjugaison est similaire à celle de p et x en mécanique quantique.

On vérifie aisément que ces opérateurs satisfont à des relations d'anticommutation

$$\begin{aligned}\{\alpha_{p\sigma}^\dagger, \alpha_{p'\sigma'}\} &= \alpha_{p\sigma}^\dagger \alpha_{p'\sigma'} + \alpha_{p'\sigma'} \alpha_{p\sigma}^\dagger \\ &= \delta_{p,p'} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \{\alpha_{p\sigma}, \alpha_{p'\sigma'}\} &= \{\alpha_{p\sigma}^\dagger, \alpha_{p'\sigma'}^\dagger\} \\ &= 0\end{aligned}\tag{6.48}$$

Notre hamiltonien d'essai devient alors:

$$\begin{aligned}H_E - \mu N &= E_0 + \sum_p^* E_p \alpha_{p\sigma}^\dagger \alpha_{p\sigma} \\ &+ \sum_p^* \left(\alpha_{p\uparrow}^\dagger \alpha_{-p\downarrow}^\dagger (2\epsilon_p u_p^* v_p + \Delta_p^* u_p^{*2} - \Delta_p v_p^2) + \text{h.c.} \right)\end{aligned}\tag{6.49}$$

avec

$$E_0 = \sum_p^* (2\bar{\epsilon}_p |v_p|^2 + \Delta_p^* u_p v_p + \Delta_p u_p^* v_p^*),\tag{6.50}$$

et où

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{p^2}{2m} - \mu.\tag{6.51}$$

La diagonalisation est possible en éliminant les termes non-diagonaux, ce qui revient à poser

$$2\bar{\epsilon}_p u_p^* v_p + \Delta_p^* u_p^{*2} - \Delta_p v_p^2 = 0.\tag{6.52}$$

Si maintenant, nous définissons

$$\begin{aligned}v_p &= e^{i\phi_{1p}} \sin \theta_p / 2, \\ u_p^* &= e^{i\phi_{2p}} \cos \theta_p / 2,\end{aligned}\tag{6.53}$$

alors l'équation (6.52) est satisfaite en posant

$$\Delta_p^{(*)} = |\Delta_p| e^{\pm i(\phi_{1p} - \phi_{2p})},\tag{6.54}$$

ce qui conduit à

$$|\Delta_p| = -\bar{\epsilon}_p \tan \theta_p.\tag{6.55}$$

ou encore à

$$\begin{aligned}\sin \theta_p &= -\frac{|\Delta_p|}{E_p} \\ \cos \theta_p &= \frac{\bar{\epsilon}_p}{E_p},\end{aligned}\tag{6.56}$$

avec

$$E_p = \sqrt{\bar{\epsilon}_p^2 + |\Delta_p|^2}.\tag{6.57}$$

L'expression pour E_0 peut dès lors s'écrire sous la forme

$$E_0 = -\sum_p^* E_p\tag{6.58}$$

Ainsi, le module du paramètre de champ moyen, $|\Delta_p|$, correspond en fait à un “gap” d’excitation au niveau de Fermi. Ces excitations de notre hamiltonien d’essai sont de type fermionique⁹. La fonction de distribution de ces excitations sera de type Fermi-Dirac:

$$n(E_p) = \frac{1}{e^{\beta E_p} + 1} = \langle \alpha_{p\sigma}^\dagger \alpha_{p\sigma} \rangle \quad (6.59)$$

Dans le fondamental, il n’y a aucune excitation et le vide de “bogoliubons” correspond en fait au fondamental BCS. On vérifie en effet que:

$$\alpha_{p\sigma} | \Phi \rangle = 0. \quad (6.60)$$

Nous sommes maintenant en mesure de calculer notre grand potentiel d’essai (cf. eq.(3.74)):

$$\mathcal{A}_E = \langle H - \mu N \rangle_E - TS(D_E) \quad (6.61)$$

où les valeurs moyennes $\langle \dots \rangle_E$ s’effectuent à l’aide de notre hamiltonien d’essai diagonalisé (libre) (6.49) avec la condition (6.52). Il est donc commode de transformer tous les opérateurs c^\dagger et c à l’aide de (6.46). Ainsi, nous avons

$$\langle H_0 - \mu N \rangle_E = \sum_{p\sigma}^* \bar{\epsilon}_p [|u_p|^2 n(E_p) + |v_p|^2 (1 - n(E_p))] \quad (6.62)$$

où nous avons incorporé le potentiel chimique dans la définition de l’énergie cinétique par l’intermédiaire de (6.51). En utilisant le terme d’interaction réduit en (6.44), on a:

$$\begin{aligned} \langle H_I \rangle_E &= -\frac{1}{V} \sum_{pp'}^* |U_{pp'}| \langle b_{p'}^\dagger b_p \rangle_E \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{pp'}^* |U_{pp'}| \langle b_{p'}^\dagger \rangle_E \langle b_p \rangle_E \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{pp'}^* |U_{pp'}| u_{p'}^* v_{p'}^* u_p v_p [1 - 2n(E_{p'})][1 - 2n(E_p)]. \end{aligned}$$

Compte tenu de (6.49) et (6.59), le terme entropique garde une forme monoparticulaire (cf. éq. 5.13), ce qui permet d’écrire pour le grand potentiel d’essai:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_E &= \sum_p^* 2\bar{\epsilon}_p [n(E_p) + \sin^2 \theta_p / 2 (1 - 2n(E_p))] \\ &\quad - \frac{1}{4V} \sum_{pp'}^* |U_{pp'}| \left(e^{-i\phi_{1p'} + i\phi_{2p'}} \sin \theta_{p'} e^{i\phi_{1p} - i\phi_{2p}} \sin \theta_p \right) \\ &\quad \quad \times (1 - 2n(E_p))(1 - 2n(E_{p'})) \\ &\quad + 2k_B T \sum_p^* [n(E_p) \ln n(E_p) + (1 - n(E_p)) \ln (1 - n(E_p))]. \end{aligned} \quad (6.63)$$

Selon (6.56), θ_p et E_p sont les deux paramètres variationnels. La condition de minimisation $\delta \mathcal{A}_E / \delta \theta_p = 0$ conduit à l’équation

$$2\bar{\epsilon}_p \sin \theta_p + \tilde{\Delta}_p \cos \theta_p e^{-i\phi_{1p} + i\phi_{2p}} + \tilde{\Delta}_p^* \cos \theta_p e^{i\phi_{1p} - i\phi_{2p}} = 0, \quad (6.64)$$

⁹ Ces excitations sont parfois appelées “bogoliubons”.

ayant défini

$$\tilde{\Delta}_{\mathbf{p}}^* \equiv -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| e^{-i\phi_{1\mathbf{p}'} + i\phi_{2\mathbf{p}'}} \sin \theta'_{\mathbf{p}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'}) .) \quad (6.65)$$

On voit que cette équation est identique à (6.55) si $\tilde{\Delta}_{\mathbf{p}}^{(*)}$ coïncide avec $\Delta_{\mathbf{p}}^{(*)}$ en utilisant (6.54), ce qui correspond à l'équation d'autocohérence pour le gap, à savoir

$$\Delta_{\mathbf{p}} = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}'}^* |U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}| \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{E'_{\mathbf{p}}} (1 - 2n(E_{\mathbf{p}'}) .) \quad (6.66)$$

Dans l'approche BCS, la dépendance sur l'impulsion de l'interaction effective est négligée (cf. éq.6.30), ce qui entraîne $\Delta_{\mathbf{p}} = \Delta_{\mathbf{p}'} = \Delta$. Le passage de la somme sur les impulsions à une intégrale sur les énergies, nous autorise à écrire:

$$1 = \frac{|U|}{2} D(\epsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2})}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}} d\bar{\epsilon}, \quad (6.67)$$

Figure 6.7. Variation en température du gap BCS et comparaison avec l'expérience pour différents supraconducteurs coventionnels.

où nous avons négligé la faible variation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. L'équation complète du gap n'admet que des solutions réelles et positives. Elle n'admet cependant pas de solution analytique pour toutes les températures (fig. 7) sauf deux cas limites.

À température nulle par exemple, une expression explicite peut être donnée; ainsi, pour $T \rightarrow 0$, l'équation du gap se réduit à

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta_0^2}} \\ &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \ln \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} + \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}\right)^2 + 1} \right), \end{aligned} \quad (6.68)$$

d'où l'on tire

$$\Delta_0 = \hbar\omega_D / \sinh(2/(D(\epsilon_F) |U|)). \quad (6.69)$$

Dans la limite dite de couplage faible où $D(\epsilon_F) |U| \ll 1$, il vient pour le gap de l'état fondamental BCS:

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/(D(\epsilon_F)|U|)} \quad (6.70)$$

Il est remarquable de constater que ce résultat obtenu pour un ensemble macroscopique d'électrons coïncide avec l'énergie de l'état lié pour le problème de Cooper pour une seule paire d'électrons. Apparaissant dans le spectre d'excitations à une particule (cf. éq. 6.57), cette énergie est bien celle que nécessite (pour chaque électron) la brisure d'une paire liée dans un supraconducteur BCS.

Lorsque maintenant on augmente la température, l'influence de la fonction hyperbolique dans (6.67) a pour effet de faire diminuer la contribution à l'intégrale et en retour la valeur du gap à l'équilibre (fig. 7). Cette diminution se poursuit jusqu'à la température critique T_c où $\Delta_0(T \rightarrow T_c^-) \rightarrow 0$. En prenant cette limite, nous obtenons la condition suivante pour T_c :

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_c \bar{\epsilon})}{\bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} \\ &= \frac{1}{2} D(\epsilon_F) |U| \left[\ln \frac{1}{2} \beta_c \hbar\omega_D - \int_0^\infty \frac{\ln x}{\cosh^2 x} dx \right], \end{aligned} \quad (6.71)$$

où la seconde ligne résulte d'une intégration par partie dans la limite $\beta_c \hbar\omega_D \gg 1$. L'intégrale définie prend la valeur $-\ln(2\gamma/\pi)$ où $\ln \gamma = C \simeq .577$ est la constante d'Euler, ce qui conduit à:

$$k_B T_c = 1.14 \hbar\omega_D e^{-2/(D(\epsilon_F)|U|)} \quad (6.72)$$

Ainsi, dans la théorie BCS, $T_c \sim M^{-\frac{1}{2}}$, ce qui est en parfait accord avec l'effet isotopique observé pour le mercure. Une conséquence très importante de la théorie BCS résulte du rapport suivant

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52 \quad (6.73)$$

qui est un nombre universel. Ce nombre est souvent comparé à celui issu de l'observation pour ainsi quantifier les déviations par rapport à la théorie BCS. Bon nombre de supraconducteurs suivent cette loi des états correspondants alors que d'autres comme le plomb, le niobium et le mercure s'en éloignent distinctement. Il a été démontré en fait que cet écart ne remet pas en cause la nature du mécanisme de la supraconductivité dans ces éléments mais plutôt l'approximation (6.30) qui consistait à négliger les effets de retard dans l'élément de matrice ainsi

que la faiblesse du couplage électron-phonon. La version moins approximative de la théorie dite de couplage fort, qui est bien connue¹⁰, permet en effet de prédire de manière quantitative de tels écarts.

S	$2\Delta_0/k_B T_c$
Al	$3.37 \pm .1$
Cd	$3.2 \pm .1$
Hg	4.6
In	$3.63 \pm .1$
Nb	$3.84 \pm .06$
Pb	$4.29 \pm .04$
Sn	$3.46 \pm .1$
Ta	$3.6 \pm .1$

Tableau 6.2 Rapport entre le gap à $T \rightarrow 0$ et la température critique pour différents supraconducteurs conventionnels À partir de (6.67), il est possible de déduire l'expression du gap dans la limite des basses températures. En utilisant l'identité $\tanh(\frac{1}{2}\beta E_p) = 1 - 2n(E_p)$ et un développement en série lorsque $\beta E_p \gg 1$, l'équation du gap peut s'écrire:

$$\frac{2}{|U| D(\epsilon_F)} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}} - 2 \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{e^{-n\beta\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}} d\bar{\epsilon}, \quad (6.74)$$

où dans la seconde intégrale, nous avons mis la borne supérieure d'intégration à l'infini. En utilisant les résultats (6.68) et ([Gap0]) ainsi qu'un changement de variable pour le dernier terme du membre de droite, nous obtenons:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta}{\Delta_0} &= -2 \int_1^\infty \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{e^{-z_n t}}{\sqrt{t^2 - 1}} dt \\ &= -2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} K_0(z_n), \end{aligned} \quad (6.75)$$

où $K_0(z_n)$ est la fonction de Bessel modifiée et $z_n = n\Delta/k_B T$. À très basse température $z_n \gg 1$, et les propriétés asymptotiques de la fonction de Bessel montrent que celle-ci converge très rapidement en fonction de z_n et de n . En ne gardant que le terme $n = 1$ de la série, nous pouvons alors établir

$$\Delta = \Delta_0 - \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0} \left(1 - \frac{k_B T}{8\Delta_0}\right) e^{-\beta\Delta_0}, \quad (6.76)$$

ce qui indique une approche exponentiellement rapide du gap vers sa valeur à température nulle.

Près de T_c maintenant, un développement de l'expression (6.67) pour de faibles valeurs de Δ conduit à l'expression (cf. problème 6.1):

$$\Delta(T) = C k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.77)$$

¹⁰ Théorie d'Eliashberg

où $C = (8\pi^2/7\zeta(3))^{\frac{1}{2}}$. Ce résultat est typique d'une théorie de champ moyen pour une transition du second ordre. La chaleur spécifique par unité de volume peut s'obtenir à partir de l'expression de l'entropie contenue dans le grand potentiel:

$$\begin{aligned} C &= T \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= \sum_p^* \frac{\partial n(E_p)}{\partial T} E_p \end{aligned} \quad (6.78)$$

Après le passage de la somme à l'intégrale, celle-ci peut être évaluée dans deux limites de température. À basse température où $\Delta/T \gg 1$, un calcul long mais direct qui utilise l'expression asymptotique (6.76) pour le gap, permet d'obtenir

$$C_s = 2D(\epsilon_F) \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0^5}{T^3}} e^{-\beta\Delta_0}. \quad (6.79)$$

Ainsi, la présence d'un gap produit une activation thermique de la chaleur spécifique à basse température.

À T_c où $\Delta \rightarrow 0$, la chaleur spécifique prend la forme:

$$\begin{aligned} C &= 2 \frac{d}{dT} \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{2} D(\epsilon_F) \beta \Delta \frac{d\Delta}{dT} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\cosh^2 \frac{1}{2} \beta \epsilon} d\bar{\epsilon} \\ &= C_N(T) + \Delta C \end{aligned} \quad (6.80)$$

On reconnaît dans la premier terme la contribution de l'état normal (cf. éq. 5.31). Le second terme correspond à un saut à T_c ; à l'aide de l'expression pour le gap près de T_c , l'amplitude du saut à T_c est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta C &= -2D(\epsilon_F) \Delta \frac{d\Delta}{dT} \\ &= \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} D(\epsilon_F) k_B^2 T_c. \end{aligned} \quad (6.81)$$

Lorsque cette valeur est normalisée à celle de l'état normal, nous pouvons introduire un second nombre universel de la théorie BCS:

$$\frac{\Delta C}{C_N(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} \simeq 1.43 \quad . \quad (6.82)$$

Les écarts observés à cette loi des états correspondants est aussi attribuables à des effets de retard et de couplage fort, lesquels sont traités de façon quantitative par la théorie d'Eliashberg de la supraconductivité.

Problèmes

6.1 Profil en température du gap au voisinage du point critique

Démontrer le résultat (6.77) (une intégration dans le plan complexe est nécessaire pour parvenir à ce résultat).

6.2 Champ magnétique et gap supraconducteur à température nulle

Considérons un système 'supraconducteur' sous l'influence d'un champ magnétique externe H . Nous supposons pour simplifier que le champ magnétique n'agit que sur les degrés de spin des paires de Cooper à travers un couplage de type Zeeman et que les effets orbitaux liés au diamagnétisme sont négligés¹¹

¹¹ Ce cas pourrait correspondre en fait à des fermions non chargés, pour lesquels il y aurait une transition de phase de type BCS vers un état singulet de suprafluidité.

a) Discuter physiquement du profil en température de la susceptibilité magnétique pour un tel "supraconducteur". À quel comportement dominant en température de la susceptibilité il faut alors s'attendre lorsque $T \rightarrow 0$?

b) En théorie de la réponse linéaire, l'énergie libre s'exprime comme:

$$G(\Delta, H, T) = F_0(\Delta, T) - \frac{1}{2} \chi_s(\Delta, T) H^2$$

où F_0 est l'énergie libre du système supraconducteur en absence du champ qu'on supposera fonction de l'amplitude du paramètre d'ordre Δ , laquelle coïncide avec le gap, et χ_s est la susceptibilité de spin du système en champ nul. Montrer que la valeur d'équilibre du gap *n'est pas affectée* par le champ lorsque $T \rightarrow 0$. Est-ce qu'à température finie, le gap serait affecté ? Est-ce que la valeur de la température critique à laquelle le système devient supraconducteur diminuerait ou augmenterait sous champ ? Justifier votre réponse par des arguments physiques.

6.3 Thermodynamique d'un supraconducteur

Dans ce problème, on cherche à établir la dépendance en température du champ critique thermodynamique $H_c(T)$ à partir d'une théorie de Landau de l'état supraconducteur (supposé uniforme) pour lequel l'énergie libre par unité de volume au voisinage de T_c est donnée par:

$$F[\psi] = F_N + a(T) |\psi|^2 + b(T_c) |\psi|^4,$$

où ψ est le paramètre d'ordre (complexe) supraconducteur et $a(T) = a'(T - T_c)$, $b(T_c) > 0$, avec $a' > 0$.

a) Montrer que l'amplitude d'équilibre du paramètre d'ordre à $T < T_c$ est donnée par:

$$|\psi_0| = \sqrt{\frac{-a(T)}{2b(T_c)}}.$$

b) À l'aide des résultats démontrés en cours, montrer qu'à partir de l'énergie libre de condensation de l'état supraconducteur, le champ critique thermodynamique prend la forme:

$$H_c(T) = H_c(0)(1 - T/T_c)^\theta.$$

Donner la valeur de l'exposant critique θ et l'expression explicite du champ critique $H_c(0)$ à température nulle.

c) Montrer qu'il existe un saut de chaleur spécifique à la transition donné par:

$$\begin{aligned} \Delta C &= C_S - C_N \\ &= (4\pi)^{-1} T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2. \end{aligned}$$

Vérifier que ce résultat est bien compatible avec l'expression (4.46) de la théorie de Landau. Finalement, tracer (qualitativement) le profil en température de la contribution électronique à la chaleur spécifique en fonction de la température à partir de la phase normale.

6.4 Fluctuations du paramètre d'ordre supraconducteur à dimension 2 et théorème de Mermin-Wagner

On considère la fonctionnelle d'énergie libre Ginzburg-Landau pour un supraconducteur bidimensionnel en champ nul:

$$\mathcal{F}[\psi^*, \psi] = \mathcal{F}_N + \int d^2r \left\{ a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + c |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + b |\psi(\mathbf{r})|^4 \right\}$$

où $a(T) = a'(T - T_c)$, $c > 0$ et $b > 0$. Ici $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\theta(\mathbf{r})}$ est le paramètre d'ordre complexe supraconducteur avec $|\psi(\mathbf{r})|$, son amplitude, et $\theta(\mathbf{r})$, sa phase.

a) Dans un premier temps, montrer que l'amplitude du paramètre d'ordre d'équilibre qui est uniforme dans l'espace est donné par:

$$|\psi_0| = \sqrt{\frac{-a(T)}{2b}}.$$

En déduire que l'énergie nécessaire pour faire passer le paramètre d'ordre de $|\psi_0|$ à 0 est donnée par

$$\delta\mathcal{F}_0 = \frac{a^2(T)}{4b}$$

b) Si on se place à suffisamment basse température où $k_B T \ll \delta\mathcal{F}_0$, à savoir où l'on peut négliger les fluctuations spatiales d'amplitude du paramètre d'ordre, nous poserons $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow |\psi_0| e^{i\theta(\mathbf{r})}$. Montrer qu'ainsi l'énergie libre effective prend la forme

$$\mathcal{F}[\theta] \rightarrow \mathcal{F}_N + \mathcal{F}_0 + cn_s \sum_{\mathbf{q}} q^2 \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}}$$

où $\mathcal{F}_0 = -Va^2(T)/4b$ (V est le volume), $n_s = |\psi_0|^2 d_0^2$ et $\theta_{\mathbf{q}}$ est la composante de Fourier de la phase (note: $\theta(\mathbf{r}) = (\sqrt{N})^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \theta_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$, N étant le nombre de sites.).

c) Montrer que la valeur moyenne du paramètre d'ordre à basse température peut s'exprimer sous la forme:

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle &\approx |\psi_0| \langle e^{i\theta(\mathbf{r})} \rangle \\ &= |\psi_0| \left\langle \exp \left[-\frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \theta_{\mathbf{q}} \right] \right\rangle \end{aligned}$$

Ici les valeurs moyennes sur la phase sont données par

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{\int \mathcal{D}\theta (\dots) e^{-\beta\mathcal{F}[\theta]}}{\int \mathcal{D}\theta e^{-\beta\mathcal{F}[\theta]}}$$

avec la mesure d'intégration:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}\theta &= \prod_{\mathbf{q}} \pi^{-1} d\theta_{\mathbf{q}} d\theta_{-\mathbf{q}} \\ &= \prod_{\mathbf{q}} \pi^{-1} d\Re\theta_{\mathbf{q}} d\Im\theta_{\mathbf{q}} \end{aligned}$$

Dans le reste de cette partie du problème nous cherchons à évaluer une intégrale (moyenne statistique) multiple gaussienne de la forme

$$I = \mathcal{Z}^{-1} \int \mathcal{D}\theta \exp \left[-\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}} + i\alpha \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} \theta_{\mathbf{q}} \right]$$

où $f(\mathbf{q})$ est une fonction réelle et positive de \mathbf{q} , $a_{\mathbf{q}}$ est une fonction de \mathbf{q} pouvant être complexe, α est une constante réelle et

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\theta \exp \left[-\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}} \right].$$

Montrer que dans la limite $\alpha \rightarrow 0$, on peut écrire:

$$I = \exp \left[-\frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}} \langle \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}} \rangle \right]$$

où

$$\langle \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}} \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \int \mathcal{D}\theta (\theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}}) \exp \left[- \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \theta_{\mathbf{q}} \theta_{-\mathbf{q}} \right]$$

On acceptera sans autre démonstration que ce résultat pour I est en fait exact pour tout α .

d) Dédurre à l'aide du résultat qui précède qu'à température finie et à deux dimensions, nous pouvons établir

$$\langle e^{i\theta(\mathbf{r})} \rangle = 0$$

Est-ce que le système développe de l'ordre à longue distance à température finie ? Quel serait le pronostic à dimension 3 ?

e) On cherche maintenant à évaluer la fonction de corrélation spatiale du paramètre d'ordre

$$G(r) = \langle \psi^*(\mathbf{r}) \psi(0) \rangle,$$

Montrer qu'à basse température, nous pouvons écrire:

$$G(r) \approx |\psi_0|^2 \left\langle \exp \left\{ i(\sqrt{N})^{-1} \sum_{\mathbf{q}} (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - 1) \theta_{\mathbf{q}} \right\} \right\rangle.$$

Utiliser le résultat calculé en (c) pour obtenir

$$G(r) = |\psi_0|^2 \exp \left[- \frac{k_B T}{2c n_s} \frac{d_0^2}{(2\pi)^2} \int d^2 q \frac{2 - 2 \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}{q^2} \right]$$

où d_0^2 est le 'volume' de la maille élémentaire à deux dimensions.

f) L'obtention d'une forme explicite pour la fonction de corrélation $G(r)$ à partir de (e) nécessite d'effectuer l'intégrale bidimensionnelle à l'intérieur de l'argument de l'exponentielle, ce qui s'avère impossible analytiquement à deux dimensions pour toutes les valeurs de \mathbf{r} . Cependant, nous sommes intéressés aux corrélations aux grandes distances r et le terme cosinusoidale oscille très rapidement et donne une contribution nulle lorsque $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \gg 1$, à savoir pour des q situés dans l'intervalle donné par $[1/r, q_0]$, où $q_0 \sim 1/\xi_0$ est la coupure aux grands q avec ξ_0 comme longueur de cohérence de la paire. Si dans cet intervalle, on peut négliger le terme en cosinus, montrer que la fonction de corrélation suit alors une loi de puissance:

$$G(r) = |\psi_0|^2 \left(\frac{r}{\xi_0} \right)^{-\eta}$$

où $\eta = k_B T / (2\pi c n_s)$.

Est-ce qu'à partir de ce résultat à température finie, un supraconducteur à deux dimensions peut développer de l'ordre à longue distance ?

6.5 Supraconducteur quasi-bidimensionnel

Dans ce problème, on cherche à établir quelques propriétés des fluctuations d'un supraconducteur fortement anisotrope (supraconducteur à haute température critique ou organique). On considère l'énergie libre (par rapport à la partie normale) d'un supraconducteur constitué de N_{\perp} plans faiblement couplés par un terme Josephson $J_{\perp} > 0$ (dont l'énergie est considérée comme faible par rapport aux énergies caractéristiques à l'intérieur du plan):

$$F = \sum_{i=1}^{N_{\perp}} \int d^2 r \left[a_0(T) |\Delta_i(\mathbf{r})|^2 + b |\Delta_i(\mathbf{r})|^4 + c |\nabla_{\mathbf{r}} \Delta_i(\mathbf{r})|^2 - J_{\perp} (\Delta_i(\mathbf{r}) \Delta_{i+1}^*(\mathbf{r}) + c.c.) \right],$$

où $a_0(T) = a'(T - T_c^0)$, $b > 0$, $c > 0$, T_c^0 étant la température critique d'un plan supraconducteur isolé. Ici $\Delta_i(\mathbf{r})$ étant l'amplitude du paramètre d'ordre complexe supraconducteur au point $\mathbf{r} = (x, y)$ du plan $i (i = 1 \dots N_{\perp})$.

a) En définissant la transformée de Fourier

$$\Delta_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_\perp S}} \sum_{\mathbf{q}, q_\perp} \Delta(\mathbf{q}, q_\perp) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + iq_\perp r_\perp},$$

où $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$, $r_\perp = id_\perp$ et S est la surface d'un plan, montrer qu'à l'intérieur d'une approximation gaussienne au dessus de la température critique, nous pouvons écrire pour la fonction partition

$$Z \rightarrow Z_G = \int \mathcal{D}\Delta^* \mathcal{D}\Delta e^{-\beta F_G}$$

où

$$F_G = \sum_{\mathbf{q}, q_\perp} [a_0(T) + cq^2 + J_\perp(q_\perp)] |\Delta(\mathbf{q}, q_\perp)|^2,$$

avec $J_\perp(q_\perp) = -2J_\perp \cos q_\perp d_\perp$ et

$$\mathcal{D}\Delta^* \mathcal{D}\Delta = \prod_{\mathbf{q}, q_\perp} d\text{Re}\Delta(\mathbf{q}, q_\perp) d\text{Im}\Delta(\mathbf{q}, q_\perp)$$

b) Montrer que dans la limite des variations lentes du paramètre d'ordre dans la direction transverse aux plans, nous pouvons écrire

$$F_G = \sum_{\mathbf{q}, q_\perp} [a(T) + cq^2 + c_\perp q_\perp^2] |\Delta(\mathbf{q}, q_\perp)|^2$$

avec $a(T) = a'(T - T_c)$ où $T_c = T_c^0 + 2J_\perp/a'$ est la température critique tridimensionnelle du supraconducteur, et $c_\perp = J_\perp d_\perp^2$.

c) Établir que les longueurs de corrélation sont anisotropes:

$$\begin{aligned} \xi_\parallel(T) &= \sqrt{\frac{c}{a(T)}} \\ &\equiv \xi^0 \epsilon^{-\frac{1}{2}} \\ \xi_\perp(T) &= \sqrt{\frac{c_\perp}{a(T)}} \\ &\equiv \xi_\perp^0 \epsilon^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

où pour les longueurs de cohérence $\xi_\perp^0 \ll \xi^0$.

d) En vous inspirant de calculs 'similaires' faits en cours, montrer que la contribution la plus singulière à la chaleur spécifique provenant des fluctuations supraconductrices au dessus mais près de T_c est donnée par

$$C \approx k_B T_c^2 \frac{V}{(2\pi)^3} (\partial a(T)/\partial T)^2 \int_{-\alpha}^{+\alpha} \int_{-\alpha}^{+\alpha} \int_{-\alpha_\perp}^{+\alpha_\perp} \frac{dq_x dq_y dq_\perp}{(a(T) + cq^2 + c_\perp q_\perp^2)^2}$$

où $V = d_\perp N_\perp S$ est le volume et $\alpha_{(\perp)}$ est une coupure imposée aux grandes valeurs de $q_{(\perp)}$. En déduire que cette expression se réduit au comportement critique gaussien anisotrope à trois dimensions.

$$C = k_B V c_{d=3} [\xi_\perp^0 (\xi^0)^2]^{-1} \epsilon^{-\frac{1}{2}},$$

où

$$c_{d=3} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty x^2 \frac{dx}{(1+x^2)^2}.$$

d) Montrer finalement que le paramètre de Ginzburg est donné par

$$\Delta t_G = \Delta t_G^I \left(\frac{\xi^0}{\xi_\perp^0} \right)^2$$

où Δt_G^I est le paramètre de Ginzburg en absence d'anisotropie, à savoir pour $\xi^0 = \xi_\perp^0$. Est-ce que l'anisotropie augmente l'influence des fluctuations ? Interprétation physique.

6.6 Critère de Clogston en supraconductivité conventionnelle

On considère l'énergie libre d'un supraconducteur en absence de variation spatiales du paramètre d'ordre:

$$F_S[|\Delta|] = F[|\Delta|] - F_N = a(T) |\Delta|^2 + b |\Delta|^4,$$

où F_N est l'énergie libre de l'état normal

a) Montrer que l'énergie libre de condensation à température nulle est donnée par

$$F[\Delta_0] - F_N = -\frac{1}{2}C |\Delta_0|^2$$

où $|\Delta_0|$ est le paramètre d'ordre d'équilibre (\equiv gap et $C = |a(0)|$) (Note: selon la théorie BCS microscopique, on pourra utiliser $C = \frac{1}{2}D(0)$ où $D(0)$ est la densité d'états au niveau de Fermi incluant les deux configurations de spin).

b) On suppose que le supraconducteur ne présente pas d'effet Meissner appréciable (possible en pratique si par exemple certaines conditions d'anisotropie et d'orientation de champ magnétique sont présentes). En déduire que dans un tel cas, nous avons l'égalité:

$$F_N(T, H_P) = F_S(T),$$

lorsque la phase normale est en équilibre avec la phase normale à température T où H_P est le champ magnétique. Montrer qu'en théorie de réponse linéaire, la contribution paramagnétique des électrons à l'énergie libre permet d'écrire

$$F_N(T, H_P) = F_N(T) - \frac{1}{2}\chi_P H^2$$

où χ_P est la susceptibilité de spin des électrons dans l'état normal (susceptibilité de Pauli).

c) Montrer qu'à température nulle et à l'aide des résultats de la théorie BCS, il existe un champ critique H_P qui obéit à la relation (dite de Clogston):

$$\mu_B H_P = \frac{1.75}{\sqrt{2}} k_B T_c,$$

où T_c est la température critique.

Transition de Peierls

Suite à la prédiction de Peierls concernant l'instabilité d'un métal unidimensionnel face à la formation d'une superstructure, la transition de Peierls est devenue une réalité incontournable lorsqu'on aborde la description des cristaux moléculaires conducteurs dont la synthèse a connu une percée fulgurante ces vingt-cinq dernières années. À l'instar de la supraconductivité, cette transition de phase présente une phénoménologie remarquable dont la compréhension a nécessité l'introduction d'un large éventail de concepts et de techniques en physique de la matière condensée.

7.1 Conjecture de Peierls et l'existence d'une superstructure pour un métal unidimensionnel

C'est en s'interrogeant sur l'origine de structures complexes rencontrées dans certains métaux que Peierls formula sa prédiction¹ sur l'instabilité d'un métal unidimensionnel à former une superstructure cristalline. En partant du constat que des structures différaient d'un simple empilement compact, il proposa que la réduction des éléments de symétrie de ces métaux résultait du caractère métallique et donc des degrés de liberté électroniques. Selon Peierls, l'influence des électrons de conduction sur la structure du composé serait optimale à une dimension: tout métal unidimensionnel avec une bande partiellement remplie ne serait jamais stable à température nulle. L'ajout d'une modulation de la structure cristalline de vecteur d'onde égal à deux fois le vecteur d'onde de Fermi k_F introduirait un gap au niveau de Fermi, et abaisserait invariablement l'énergie d'un grand nombre d'états électroniques occupés situés en dessous du niveau de Fermi, rendant le système isolant. Bien que l'argument de Peierls ne tienne compte que des degrés de liberté électroniques et néglige le coût en énergie élastique pour déformer la structure, il s'avère néanmoins que le gain d'énergie électronique compense entièrement le coût en énergie élastique de déformation.

Bien que la conjecture de Peierls ait été avancée au milieu des années cinquante, la première évidence expérimentale d'une telle superstructure cristalline est beaucoup plus récente. Elle a été observée pour la première fois en 1973 dans le 'sel de Krogman' KCP à base de chaînes de platine (Figure 1) par un groupe français d'Orsay à l'aide de la technique de la diffusion des rayons X. Cette transition a été par la suite détectée dans un grand nombre de conducteurs à transfert de charge organiques quasi-unidimensionnels dont le TTF-TCNQ (Figure 1), lequel a connu ses années de gloire au milieu des années soixante-dix. Ce type de transition est aussi observée dans certains matériaux inorganiques comme les bronzes de Molybdène ($A_x\text{MoO}_3$) et

¹ R.E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford Univ. Press, 1955, P.108.

Figure 7.1. Composés quasi-unidimensionnels présentant une transition de Peierls: chaînes de platine KCP (gauche) et le composé bi-chaîne organique TTF-TCNQ (droit).

les chalcogénures de métaux de transition (NbSe_3, \dots). Le tableau 7.1 donne quelques exemples de systèmes de Peierls avec leur températures de transition.

Tableau 7.1 Quelques exemples de matériaux présentant des transitions de Peierls.

Composé	$T_c(\text{K})$
KCP	117 ± 5
FA_2PF_6	180
TTF-TCNQ	54, 37
TMTSF-DMTCNQ	41
TMTSF-TCNQ	57
TSF-TCNQ	29
$\text{Per}_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$	8
$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	183
NbSe_3	145, 59

De manière plus concrète, la modélisation du mécanisme de Peierls pour un métal unidimensionnel ne pose pas de difficulté majeure, considérons un réseau unidimensionnel dont les sites sont séparés d'une distance d . Ici, la base associée à chaque site du réseau peut

représenter une ou plusieurs molécules. On supposera que le spectre électronique en liaisons fortes correspond à celui d'une bande demi-pleine dont la relation de dispersion est donnée par

$$\epsilon(k) = -2t \cos kd, \quad (7.1)$$

avec $k_F = \pi/2d$. Un tel remplissage de la bande nous donne un nombre moyen d'électron par site égal à un et à une densité de charge $\rho(x)$ uniforme.

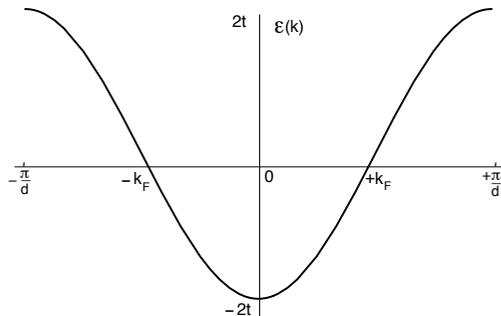


Figure 7.2. Structure de bande électronique en approximation des liaisons fortes pour un métal unidimensionnel à demi-remplissage.

Ajoutons à cette partie libre électronique un potentiel $\phi(x_j)$ de superstructure agissant sur un électron situé en x_j de sorte que l'hamiltonien du système prend la forme

$$H_e = H_e^0 + \sum_j \phi(x_j). \quad (7.2)$$

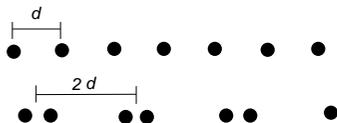


Figure 7.3. Réseau unidimensionnel de période d et superstructure de période $2d$.

Il est commode d'exprimer H à l'aide de la seconde quantification. Regardons le terme d'interaction pour lequel on peut écrire

$$\begin{aligned} \sum_j \phi(x_j) &= \int dx \phi(x) \sum_j \delta(x - x_j) \\ &= \int dx \phi(x) \rho(x), \end{aligned} \quad (7.3)$$

où $\rho(x)$ est la densité de charge au point x . En seconde quantification, cet opérateur prend la forme:

$$\rho(x) = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^{\dagger}(x) \psi_{\sigma}(x) \quad (7.4)$$

où $\psi_\sigma^{(\dagger)}(x)$ est l'opérateur de destruction (création) d'un électron de spin $\sigma = \pm$ en x . En utilisant les transformées de Fourier

$$\begin{aligned}\psi_\sigma(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k c_{k,\sigma} e^{ikx} \\ \phi(x) &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_q \phi(q) e^{iqx},\end{aligned}\tag{7.5}$$

et si on ne retient que la composante $q_0 = 2k_F$ du potentiel, on peut définir

$$\begin{aligned}\phi(q_0) &= \phi(-q_0) \\ &= 2\sqrt{L}\lambda u,\end{aligned}\tag{7.6}$$

faisant intervenir la constante de couplage phénoménologique λ entre les électrons et la déformation u du réseau. En définitive, on est amené à considérer l'hamiltonien à une particule suivant:

$$H_e = \sum_{k,\sigma} \epsilon(k) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_{k,\sigma} 2\lambda u (c_{k+q_0,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + c_{k-q_0,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma}).\tag{7.7}$$

D'après la forme de l'hamiltonien, la déformation du réseau couple un électron (trou) à (k, σ) à un trou (électron) situé en $(k - q_0, \sigma)$. En raison du caractère demi-rempli de la bande de conduction, le vecteur d'onde $4k_F$ coïncide avec le vecteur du réseau réciproque $G = 2\pi/d$, ce qui permet l'existence de processus de diffusion anormaux ou Umklapp. Ceux-ci sont en fait implicites dans le terme d'interaction (7.7) puisque la somme sur les vecteurs d'onde k n'est pas restreinte à la partie droite ou gauche du spectre et couvre toute la zone de Brillouin². Ainsi, en isolant ces deux états, on peut écrire l'hamiltonien sous forme matricielle:

$$H_e = \sum_{k,\sigma}^* \begin{pmatrix} c_{k,\sigma}^\dagger & c_{k-q_0,\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon(k) & 2\lambda u \\ 2\lambda u & \epsilon(k - q_0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k,\sigma} \\ c_{k-q_0,\sigma} \end{pmatrix},\tag{7.8}$$

où $\sum_{k,\sigma}^* = \sum_{|k| \leq k_F, \sigma}$. En utilisant la propriété très importante de symétrie électron-trou du spectre électronique³, à savoir

$$\boxed{\epsilon(k) = -\epsilon(k - q_0)},\tag{7.9}$$

la diagonalisation dans le sous-espace de dimension deux ne pose pas de difficulté et conduit à deux nouvelles bandes d'énergie

$$E^\pm(k) = \pm \sqrt{\epsilon^2(k) + \Delta^2}.\tag{7.10}$$

Ici, $\Delta = 2\lambda u$ et les énergies E^\pm correspondent aux opérateurs de la transformation

$$\begin{aligned}\alpha_{k,\sigma} &= u_k c_{k,\sigma} + v_k c_{k-q_0,\sigma} \\ \beta_{k,\sigma} &= u_k c_{k-q_0,\sigma} - v_k c_{k,\sigma}.\end{aligned}\tag{7.11}$$

² À demi remplissage, la sommation sur k dans le terme d'interaction inclut la possibilité qu'un électron soit diffusé près de $k_F + q_0 = 3k_F$ ($-k_F - q_0 = -3k_F$) appartenant à la deuxième zone de Brillouin. Le vecteur d'onde est ramené à $-k_F$ ($+k_F$) de la première zone via l'introduction de G ($-G$) dans la relation de conservation de la quantité de mouvement.

³ Cette propriété correspond également à celle d'emboîtement de la surface de Fermi.

Ils satisfont aux règles d'anticommuation en imposant la condition de normalisation $u_k^2 + v_k^2 = 1$. En inversant les relations (7.11), l'hamiltonien peut être mis sous la forme diagonale

$$H_e = \sum_{k,\sigma}^* \left(\epsilon(k)(u_k^2 - v_k^2) + 2\Delta u_k v_k \right) \left(\alpha_{k,\sigma}^\dagger \alpha_{k,\sigma} - \beta_{k,\sigma}^\dagger \beta_{k,\sigma} \right) \quad (7.12)$$

si la relation

$$2\epsilon(k)u_k v_k = 2\lambda u(u_k^2 - v_k^2) \quad (7.13)$$

est satisfaite. Maintenant, si $u_k = \sin \theta_k/2$ et $v_k = \cos \theta_k/2$, on trouve:

$$\begin{aligned} \cos \theta_k &= \frac{-\epsilon(k)}{\sqrt{\epsilon^2(k) + \Delta^2}} \\ \sin \theta_k &= \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon^2(k) + \Delta^2}}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

et notre hamiltonien électronique s'écrit sous forme diagonale:

$$H_e = \sum_{k,\sigma}^* E^+(k) \alpha_{k,\sigma}^\dagger \alpha_{k,\sigma} + E^-(k) \beta_{k,\sigma}^\dagger \beta_{k,\sigma} \quad (7.15)$$

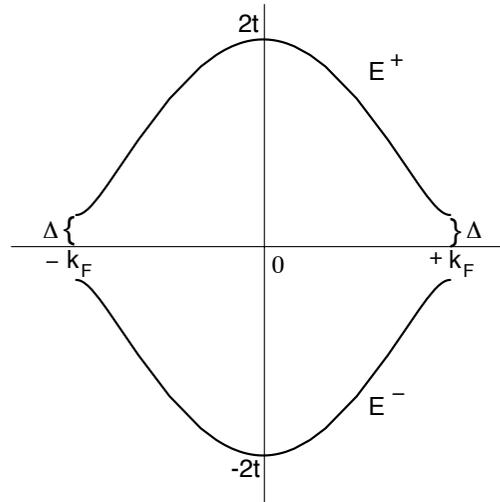


Figure 7.4. Structure de bande en présence d'un état dimérisé commensurable. On note l'existence d'un gap au niveau de Fermi et le repliement de la zone de Brillouin.

La superstructure introduit donc une nouvelle périodicité et un gap au niveau de Fermi avec deux bandes d'énergie appartenant à une nouvelle zone de Brillouin réduite s'étendant de $+k_F$ à $-k_F$. Ainsi le caractère métallique disparaît au profit d'un état isolant. Dans le fondamental, c'est-à-dire à température nulle, seuls les états situés en dessous du niveau de Fermi sont occupés et par conséquent, l'ouverture du gap produit un abaissement d'énergie électronique. Cependant, la valeur d'équilibre pour l'amplitude de dimérisation ou encore le gap Δ_0 est obtenue en ajoutant le coût en énergie élastique pour la déformation de la structure initiale vers l'état

dimérisé. Pour le cas présent où $q_0 = \pi/d$, le déplacement du site i par rapport à l'équilibre est donné par $u_i = (-1)^i u$, et l'énergie de déformation devient

$$E_d = \frac{1}{2} \sum_i \kappa (u_i - u_{i+1})^2 \rightarrow 2N\kappa u^2,$$

où κ est la constante d'élasticité du réseau. Par conséquent, la densité d'énergie totale (énergie par unité de longueur) $E_0 = E_e + E_d$ du système dans l'état fondamental devient une fonction du paramètre de gap:

$$\begin{aligned} E_0[\Delta] &= \frac{\kappa\Delta^2}{2\lambda^2 d} + \sum_{k,\sigma}^* E^-(k) \langle \beta_{k,\sigma}^\dagger \beta_{k,\sigma} \rangle_0 \\ &= \frac{\kappa\Delta^2}{2\lambda^2 d} - 2D(E_F) \int_0^{E_F} d\epsilon \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

où nous avons supposé que pour tout l'intervalle en énergie, la densité d'états monoélectroniques par spin $D(\epsilon)$ était constante et égale à sa valeur au niveau de Fermi soit $D(E_F) = (\pi v_F)^{-1}$. La condition $dE_0/d\Delta = 0$ donne l'équation pour le gap d'équilibre:

$$1 = 2g^2 \int_0^{E_F} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}}, \quad (7.17)$$

où $g^2 = D(E_F)\lambda^2 d/\kappa$. Après une intégration élémentaire, nous avons en définitive:

$$\Delta_0 = \frac{E_F}{\sinh(1/2g^2)}. \quad (7.18)$$

Dans la limite dite de couplage faible où $g^2 \ll 1$, le gap de Peierls prend la forme

$$\Delta_0 = 2E_F e^{-\frac{1}{2g^2}}, \quad (7.19)$$

qui est caractéristique d'une théorie champ moyen 'à la BCS'. On constate d'après (7.19) que la formation d'un gap de Peierls est un résultat non perturbatif. En effet, lorsque $g \rightarrow 0$, Δ_0 présente une singularité essentielle⁴. L'instabilité de Peierls ne peut être reproduite que si une sommation infinie de termes perturbatifs est effectuée.

L'ouverture d'un gap au niveau de Fermi traduit en fait une 'condensation' d'un nombre macroscopique de paires électron-trou. L'état lié entre un électron à $+k_F$ et un trou à $-k_F$ possède une extension spatiale appelée *longueur de cohérence* ξ_0 . On peut la déterminer en considérant par exemple l'intervalle de vecteurs d'onde Δk près de k_F où le spectre est affecté par le gap. En couplage faible où $\Delta_0 \ll E_F$, $\epsilon(k) \simeq \hbar v_F(k - k_F)$ peut être linéarisé au voisinage de k_F , d'où $\Delta k \sim \Delta_0/(\hbar v_F)$. L'extension minimale pour le paquet d'ondes de l'état lié devient alors

$$\Delta x \rightarrow \xi_0 \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta_0}. \quad (7.20)$$

En couplage faible, $\xi_0 \gg d$ et peut atteindre une taille macroscopique. Une taille similaire est atteinte pour la paire de Cooper en théorie de la supraconductivité. Bien que l'analyse de Peierls soit effectuée à température nulle, la dimérisation reflète un changement de symétrie de

⁴ On retrouve le même type de singularité pour l'instabilité supraconductrice dans une théorie de type 'BCS' (Bardeen-Cooper-Schrieffer).

la structure cristalline et est donc le résultat d'une *transition de phase* qui a lieu à température finie. La thermodynamique de la transition sera abordée en détail à la prochaine section mais on peut néanmoins anticiper l'existence d'une température critique $T_c \sim \Delta_0$ signalant l'instabilité de la paire électron-trou et donc de la dimérisation.

Selon Peierls, l'amplitude de dimérisation ou du gap devient maximum lorsque la bande est à demi-pleine. Dans ce cas, au vecteur $2k_F = \pi/d$ correspond une longueur d'onde de modulation $\lambda_M = Md$ avec $M = 2$, qui est un multiple de la constante de réseau d initiale. La superstructure est alors appelée *commensurable* et on appelle l'entier M *l'ordre de commensurabilité*. Cependant comme c'est le transfert de charge qui est responsable de la valeur que peut prendre $2k_F$, M peut différer d'un nombre entier et la superstructure devient alors *incommensurable*. On vérifie que dans le cas incommensurable, la relation d'emboîtement (7.9) n'est pas vérifiée pour toutes les valeurs de k . Ces deviations ont pour effet d'abaisser la valeur du gap. De plus, nous avons mentionné qu'à demi-remplissage, $G = 2\pi/d$ est un vecteur du réseau réciproque et coïncide avec le vecteur d'onde $4k_F$, introduisant des processus de diffusion Umklapp entre le potentiel de dimérisation et les électrons de conduction. Ces processus sont absents lorsque l'écart au demi-remplissage devient suffisamment important, diminuant ainsi la constante d'interaction effective $2g^2$ apparaissant dans (7.19) par un facteur deux et par conséquent, entraîne une réduction du gap de dimérisation. Comme nous l'avons précisé plus haut, dans le cas à demi-rempli, la prise en compte des processus Umklapp se fait au niveau de la sommation sur les vecteurs d'onde en (7.16) qui est en fait doublée par rapport au cas incommensurable d'où un abaissement deux fois plus grand de l'énergie électronique dans ce cas.

7.2 Thermodynamique de l'état de Peierls

On peut compléter l'image statique de la phase ordonnée en analysant l'influence de la température sur la superstructure. Cette analyse passe par l'évaluation de la fonction de partition du système. En ajoutant l'énergie de déformation à l'hamiltonien diagonal (7.15), la fonction de partition devient

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} \exp\{-\beta H\} \\ &= e^{-\frac{1}{2}N\beta\kappa\lambda^{-2}\Delta^2} \text{Tr} \exp\left\{-\beta \sum_{k,\sigma}^* (E^+(k)\alpha_{k,\sigma}^\dagger \alpha_{k,\sigma} + E^-(k)\beta_{k,\sigma}^\dagger \beta_{k,\sigma})\right\} \\ &= e^{-\frac{1}{2}N\beta\kappa\lambda^{-2}\Delta^2} \prod_{k,\sigma}^* 4\cosh^2\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}\right), \end{aligned} \quad (7.21)$$

alors que la densité d'énergie libre

$$\begin{aligned} F[\Delta] &= -\frac{k_B T}{L} \ln Z + \frac{\kappa\Delta^2}{2d\lambda^2} \\ &= \frac{\kappa\Delta^2}{2d\lambda^2} + k_B T \sum_{k,\sigma}^* \ln \left[4\cosh^2\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}\right) \right], \end{aligned} \quad (7.22)$$

devient une fonction de l'amplitude du gap. Ainsi la valeur d'équilibre $\Delta(T)$ à température finie est déterminée par la condition de minimum d'énergie libre $dF/d\Delta = 0$, laquelle permet d'établir:

$$1 = 2g^2 \int_0^{E_F} \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}\right)}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2(T)}} d\epsilon, \quad (7.23)$$

généralisant de (7.17) à température finie. On vérifie en effet que les deux expressions coïncident lorsqu'on applique la limite de température nulle $\beta \rightarrow \infty$. La solution de cette équation est complètement analogue à celle du gap supraconducteur dans la théorie BCS. Les corrections apportées au gap dans la limite des basses températures s'obtient de manière analogue au cas d'un supraconducteur. En effet, par un développement en série on montre aisément que la relation (7.23) est en fait équivalente à

$$-\frac{1}{2}g^{-2} + \int_0^{E_F} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} = 2 \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \left(e^{\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} + 1 \right)^{-1} d\epsilon. \quad (7.24)$$

À l'aide de (7.17) et (7.19) ainsi que le développement en série du facteur d'occupation dans le membre de droite, on peut écrire:

$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_0^\infty \frac{e^{-\beta n \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon. \quad (7.25)$$

Par un changement de variable, on trouve

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta_0}{\Delta} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_1^\infty \frac{e^{-z_n t}}{\sqrt{t^2 - 1}} dt \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} K_0(z_n), \end{aligned} \quad (7.26)$$

où $K_0(z_n)$ est la fonction de Bessel modifiée. Cette expression pour le gap est complètement analogue à celle obtenue en théorie de champ moyen pour la supraconductivité (cf. §6.2). À très basse température où $z_n = n\beta\Delta \gg 1$, seul le terme $n = 1$ est retenu et à l'aide du développement asymptotique de la fonction de Bessel⁵, nous avons en définitive

$$\Delta(T) = \Delta_0 - \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0} \left(1 - \frac{k_B T}{8\Delta_0} \right) e^{-\beta\Delta_0}. \quad (7.27)$$

À plus haute température, selon (7.23) et la Figure 2, la valeur de la température critique T_c à laquelle le gap devient nulle est donnée par la relation:

$$1 = 2g^2 \int_0^{E_F} \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_c \epsilon)}{\epsilon} d\epsilon, \quad (7.28)$$

caractéristique d'une théorie BCS. L'intégration par partie de cette expression dans la limite $\beta_c E_F \gg 1$ donne

$$k_B T_c = \frac{2e^\gamma}{\pi} E_F e^{-\frac{1}{2}g^{-2}}, \quad (7.29)$$

⁵ Lorsque $z_n \gg 1$, nous avons le comportement asymptotique suivant:

$$K_\nu(z_n) = \sqrt{\frac{\pi}{2z_n}} e^{-z_n} \left[1 + \frac{4\nu^2 - 1}{8z_n} + \dots \right].$$

où $\gamma = .577\dots$ est la constante d'Euler. Il s'ensuit que le rapport entre le gap dans le fondamental et la température critique, à savoir

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_0}{k_B T_c} &= \pi e^{-\gamma} \\ &= 1.76\dots,\end{aligned}\tag{7.30}$$

devient un nombre universel de la théorie de type BCS.

Il est intéressant d'expliciter comment le gap disparaît à l'approche de T_c . En effectuant un développement du membre de droite de (7.23) aux faibles valeurs du gap, nous avons à l'ordre Δ^2 :

$$\Delta(T) \approx C k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta\tag{7.31}$$

où $\beta = \frac{1}{2}$ et $C^2 = 8\pi^2/7\zeta(3)$. L'exposant β est ici encore typique d'une théorie de champ moyen pour une transition de phase du second ordre. Lorsqu'on se reporte à l'hamiltonien (7.7), le caractère champ moyen de la théorie se traduit par l'interaction des électrons de conduction avec le 'champ moyen' statique de dimérisation proportionnel à λu .

Afin de compléter l'analyse champ moyen près de T_c , on vérifie que le développement à l'ordre quartique en Δ de la densité d'énergie libre (7.22) (énergie libre par unité de longueur) prend la forme d'un *développement de Landau*:

$$F = F_0 + a(T)\Delta^2 + b(T_c)\Delta^4 + \dots\tag{7.32}$$

où

$$F_0 = -\frac{k_B T}{L} \sum_{k,\sigma} 2 \ln[2 \cosh(\frac{1}{2}\beta\epsilon)]\tag{7.33}$$

est la densité d'énergie libre des électrons en absence de gap. Les coefficients du développement de Landau sont donnés par

$$\begin{aligned}a(T) &= D(E_F) \ln \frac{T}{T_c} \\ &\simeq D(E_F) \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) . \\ b(T_c) &= D(E_F) \frac{7\zeta(3)}{16\pi^2 (k_B T_c)^2}\end{aligned}\tag{7.34}$$

Dans l'esprit d'un développement de Landau, seule la dépendance en $T - T_c$ présente dans $a(T)$ est essentielle alors que celle apparaissant dans les autres coefficients et qui est régulière en température, est éliminée en posant $T = T_c$. On vérifie que la condition de minimisation $dF/d\Delta = 0$ pour (7.32) redonne l'expression (7.31) pour le gap d'équilibre près de T_c^- , à savoir

$$\Delta(T) = \sqrt{-\frac{a(T)}{2b(T_c)}}.\tag{7.35}$$

7.2.1 Chaleur spécifique

En reportant cette expression dans le développement de Landau, la densité d'énergie libre d'équilibre devient pour $T \leq T_c$:

$$F_{eq} = F_0 - \frac{a^2(T)}{4b(T_c)}. \quad (7.36)$$

Le profil en température de la chaleur spécifique par unité de longueur est donnée par

$$\begin{aligned} C &\equiv -T \frac{d^2 F}{dT^2} \\ &= C_{el}(T_c) + T \frac{a'^2}{2T_c^2 b(T_c)}. \end{aligned} \quad (7.37)$$

où $C_{el}(T) = \frac{2}{3} D(E_F) \pi^2 k_B^2 T$ est la chaleur spécifique des électrons sans interactions. Il devient aisé de calculer le saut de chaleur spécifique ΔC à T_c . Lorsque normalisé à la valeur de la chaleur spécifique des électrons libres à T_c , nous avons

$$\frac{\Delta C}{C_{el}(T_c)} = 1.42..3, \quad (7.38)$$

ce qui conduit à un second nombre universel de la théorie

À très basse température maintenant, la présence d'un gap au niveau de Fermi introduit une activation thermique des électrons et des trous contribuant à la chaleur spécifique. À partir de l'expression de l'énergie du système donnée par $\langle H \rangle$ et une réécriture du facteur d'occupation thermique, analogue à celle donnée en (7.25), nous pouvons établir

$$\begin{aligned} E &= -2D(E_F) \int_0^{E_F} \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}\right) d\epsilon + D(E_F) \frac{1}{2} g^{-2} \Delta^2 \\ &= -D(E_F) \left(E_F^2 + \Delta^2 \ln \frac{2E_F}{\Delta} \right) + D(E_F) \frac{1}{2} g^{-2} \Delta^2 + 4D(E_F) \Delta^2 \sum_n^{\infty} (-1)^{n+1} K_0''(z_n), \end{aligned} \quad (7.39)$$

où $K_0''(z_n) = d^2 K_0(z_n)/dz_n^2$. À très basse température, seul le terme $n = 1$ est important et suite au développement asymptotique de la fonction de Bessel pour $\beta\Delta \gg 1$, on trouve

$$E = -D(E_F) \left(E_F^2 + \Delta_0^2 \ln \frac{2E_F}{\Delta_0} - \frac{1}{2} g^{-2} \Delta_0^2 \right) + 2D(E_F) \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0^3} e^{-\beta\Delta_0}. \quad (7.40)$$

La chaleur spécifique à basse température devient alors

$$\begin{aligned} C &= \frac{dE}{dT} \\ &= 2D(E_F) \sqrt{\frac{2\pi \Delta_0^5}{k_B T^3}} e^{-\beta\Delta_0}. \end{aligned} \quad (7.41)$$

L'activation thermique ainsi que de l'amplitude de la chaleur spécifique sont également analogues à ceux trouvées en §6.2 pour la théorie BCS de la supraconductivité.

Problèmes

7.1 Modulation de charge dans l'état fondamental de Peierls

Montrer que dans l'état fondamental dimérisé de Peierls, il existe une modulation de la charge électronique au vecteur d'onde $q_0 = 2k_F$ qui est proportionnelle à l'amplitude de dimérisation u , à savoir

$$\langle \rho_{q_0} \rangle = \frac{-2\kappa\sqrt{L}}{\lambda d} u.$$

où κ est la constante élastique, λ est la constante de couplage entre le potentiel statique de dimérisation et les électrons et L , la longueur du système.

Table des Matières

1. Opérateur densité	1.1
1.1. Opérateur densité en mécanique statistique quantique	1.1
1. Propriétés	1.2
2. Opérateur densité réduit	1.4
1.2. Limite classique de l'opérateur densité	1.4
1. Évolution de la densité en phase réduite et hiérarchie BBGKY	1.6
2. Hiérarchie de densités réduites BBGKY	1.7
Problèmes	1.8
2. Ensembles statistiques	2.1
2.1. Entropie en mécanique statistique	2.1
2.2. Équilibre et principe ergodique	2.3
1. Équilibre	2.3
2. Hypothèse ergodique	2.4
2.3. Ensembles	2.5
1. Ensemble microcanonique	2.5
2. Ensembles canonique, isobare-isotherme et grand-canonique	2.6
2.4. Ensembles en mécanique classique	2.10
1. Ensemble microcanonique classique	2.10
2. Ensembles canonique et grand-canonique en mécanique classique	2.11
2.5. Limite thermodynamique	2.11
2.6. Fluctuations statistiques d'une variable interne	2.12
1. Généralisation pour une variable interne quelconque	2.13
2. Fluctuations d'une variable interne dans l'ensemble grand-canonique	2.15
Problèmes	2.17
3. Méthodes d'approximation en mécanique statistique	3.1
3.1. Théorie des perturbations	3.1
3.2. Réponse linéaire	3.4
3.3. Perturbations dépendantes du temps	3.6
1. Théorème de fluctuation-dissipation	3.6
2. Formule de Kubo pour le tenseur de conductivité	3.9
3. Relations Kramers-Kronig	3.11
3.4. Approche variationnelle	3.12
Problèmes	3.13

4. Introduction aux transitions de phase	4.1
4.1. Aspects classiques de base	4.1
1. Transition de phase pour un fluide	4.1
2. Analogie magnétique	4.4
4.2. Comportement critique à l'approche d'une transition du second ordre	4.5
1. Paramètre d'ordre et corrélations	4.8
2. Universalité	4.10
4.3. Approche de champ moyen phénoménologique pour la transition magnétique	4.12
1. Exposants critiques en théorie de champ moyen	4.13
4.4. Approche microscopique à la théorie de champ moyen	4.15
1. Corrélations spatiales	4.19
4.5. Théorie gaussienne des fluctuations au voisinage du point critique	4.22
4.6. Critère de Ginzburg	4.25
4.7. Hypothèse d'échelle	4.27
Problèmes	4.30
5. Mécanique statistique des liquides quantiques	5.1
5.1. Aspects qualitatifs	5.1
5.2. Fermions libres	5.3
5.3. Propriétés de l' ^3He liquide	5.10
5.4. Approximation de Hartree-Fock	5.13
Problèmes	5.17
6. Supraconductivité	6.1
6.1. Phénoménologie des supraconducteurs	6.1
1. Effet Meissner	6.3
2. Équation de London pour la longueur de pénétration	6.6
6.2. Théorie microscopique de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)	6.7
1. Origine microscopique de l'attraction électron-électron	6.8
2. Paires de Cooper	6.11
3. Approche microscopique à la théorie BCS	6.12
Problèmes	6.19
7. Transition de Peierls	7.1
7.1. Conjecture de Peierls et l'existence d'une superstructure pour un métal unidimensionnel	7.1
7.2. Thermodynamique de l'état de Peierls	7.7